

**Universität
Rostock**



Traditio et Innovatio

**Katalysatorentwicklung für die katalytische Oxidation von
Methan - direkte Umsetzung zu höheren Kohlenwasser-
stoffen und Formaldehyd sowie zur Abgasreinigung**

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Dominik Seeburg, M. Sc., geb. am 21. Mai 1986 in Beeskow

Rostock 2019

https://doi.org/10.18453/rosdok_id00002613

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 2014 bis April 2018 in der Arbeitsgruppe „Anorganische Funktionsmaterialien“ am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock unter der Betreuung von Dr. Sebastian Wohlrab und PD Dr. habil. Evgenii V. Kondratenko angefertigt.

Gutachter:

1. Gutachter:

Dr. habil. Evgenii V. Kondratenko
Leibniz-Institut für Katalyse e.V.

2. Gutachterin:

Prof. Dr. Jennifer Strunk
Leibniz-Institut für Katalyse e.V.

Datum der Einreichung: 22.05.2019

Datum der Verteidigung: 03.12.2019

Schriftliche Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Dominik Seeburg

Rostock, den 22.05.2019

Danksagung

Durch die wissenschaftliche Betreuung, die angeregten Diskussionen und hilfreichen Tipps bei der Planung von Experimenten hat PD Dr. habil. Evgenii Kondratenko einen großen Anteil am Gedeihen dieser Arbeit, vielen Dank.

Als Doktorand ist man häufig mit Situationen konfrontiert, die auf bislang unbekanntes Terrain führen. Zur Bewältigung dieser Situationen und zur Entwicklung eigener Strategien damit umzugehen, bedarf es zu Beginn der „Doktorandenzeit“ eine zum Teil intensive Betreuung mit vielen Gesprächen. Auf eine von mir doch häufig gestellte Frage angesichts verschiedener Möglichkeiten gab: „Wie soll ich das jetzt machen?“ bekam ich das ein oder andere Mal die Antwort: „Halts doch wie Nolte. – Der machte es, wie er's wollte“. Im ersten Moment scheint die Antwort sehr unbefriedigend zu sein, aber sie fördert die Ausbildung der Fähigkeit eigenständig Lösungswege zu erarbeiten. Neben der Förderung der Selbstständigkeit, wurde auch durch den regen Austausch von Informationen und die vielen konstruktiven Diskussionen ein fruchtbares und produktives Arbeiten ermöglicht. Insbesondere die Möglichkeit das erlangte Wissen auf Konferenzen oder den jeweiligen Projekttreffen präsentieren zu können, lernte ich schnell sehr zu schätzen. Für die Förderung meiner wissenschaftlichen und persönlichen Entwicklung und die ausgezeichnete Betreuung während meiner Schaffenszeit am LIKAT bedanke ich mich bei Dr. Sebastian Wohlrab.

Gabriele Georgi trug zum Gelingen dieser Arbeit in vielerlei Hinsicht bei: Zum einen durch die stete Unterstützung bei Umbauarbeiten an bestehenden Testanlagen sowie deren ständiger Weiterentwicklung und zum anderen für die Durchführung von Katalysatorrestungen, die zu einer optimierten Laborauslastung führten. Danke Gabi!

Dr. Sergey Sokolov danke ich für die produktive und gute hausinterne Zusammenarbeit im BioEiKon-Projekt.

Für die Finanzierung der Projekte „Pakt für Forschung und Innovation: Nachhaltige Rohstoffverwertung – Entwicklung katalytischer effizienter Wege zur chemischen Umwandlung von Methan“ (SAW-2013-LIKAT-2) und „Entwicklung innovativer, hocheffizienter Technologien zur Aufbereitung von Biogas/ Biomethan über die komplette Wertschöpfungs- und Verwertungskette“ (IGF-Vorhaben Nr. 18728 LBG / 2 (AiF Vorhaben-Nr. 23 L)), in deren Rahmen die Arbeiten zur selektiven Oxidation von Methan zu Formaldehyd bzw. zur OCM-Reaktion vorgenommen wurden, sei der Leibniz-Gemeinschaft und dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie gedankt. Weiterhin bedanke ich mich bei allen an den Projekten beteiligten Personen für die gute Zusammenarbeit.

Dr. Vita Kondratenko danke ich für die Durchführung der TAP-Experimente sowie der Aufbereitung der Messdaten und die Diskussionen zur Interpretation der Ergebnisse.

Dr. Ursula Bentrup, Dr. Andrea Bellmann und Christine Rautenberg gilt ein ganz großer Dank für die vielen konstruktiven Diskussionen über die Interpretation der Schwingungsspektren meiner hergestellten „Steine“ und den Rückschluss auf vorliegende Strukturen sowie für die Aufnahme von IR-Oberflächenspektren.

Stefanie Kreft und Enno Schönborn: Ihr habt im besonderen Maße zu einem „Wohlfühlarbeitsklima“ beigetragen, so dass eigentlich jeder Arbeitstag mit Euch auch ein guter war. Es hat mir sehr viel Freude bereitet mit Euch zusammen zu arbeiten, dafür Danke!

Großer Dank gilt der Arbeitsgruppe Anorganische Funktionsmaterialien deren aktuellen und ehemaligen Mitarbeiter für die konstruktiven Gespräche, die gute Zusammenarbeit und die schöne Zeit die wir in Groß Lüsewitz und Rostock verbracht haben.

Für die Aufnahme der N₂-Isothermen an den zahlreich von mir hergestellten Katalysatoren bedanke ich mich bei Karin Struve und Reinhard Eckelt. Dr. Hanan Atia sei für die Durchführung der H₂-TPR-Experimente gedankt.

Der Festkörperanalytik des LIKAT sei für die Aufnahme: der Röntgenbeugungsbilder durch Dr. Matthias Schneider, Dr. Henrik Lund, Claudia Heber und Kathleen Schubert; den TEM-Untersuchungen meiner Proben durch Dr. Marga-Martina Pohl und Dr. Carsten Kreyenschulte; der photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen durch Dr. Jörg Radnik und Dr. Giovanni Agostini; und der Elementanalysen durch Anja Simmula und Astrid Lehmann gedankt. Ohne Euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Dr. Marcus Frank und Dr. Armin Springer vom Elektronenmikroskopie Zentrum der Universitätsmedizin Rostock sei für die Hilfe bei den Untersuchungen meiner Katalysatoren mittels Rasterelektronenmikroskopie gedankt.

Der Abteilung „Anorganische Chemie“ des Instituts für Chemie der Universität Rostock sei für die Nutzung des Raman-Spektroskops zur eingehenden Untersuchung meiner Katalysatoren gedankt. Besonderen Dank gilt hierbei Prof. Dr. Wolfram Seidel für die Vermittlung, Stephan Ludwig für die technische Einweisung und Mareike Hüttenschmidt für die Aufnahme einiger Spektren im Rahmen ihres Methodenpraktikums.

Auf meiner Dienstreise zur neunten ICEC war ich in Begleitung von Dr. Martin Hantusch. Für uns war es jeweils der erste Vortrag auf einer internationalen wissenschaftlichen Konferenz, den wir zu meistern hatten. Für die tolle Zeit auf der Konferenz sowie für die zahlreichen fachlichen Diskussionen, die wir im Laufe unserer Freundschaft geführt haben, und auch für die Unterstützung in anderen Bereichen des Lebens sei dir ganz herzlich gedankt, lieber Martin.

Auch meinen Freunden danke ich mich für die vielen wunderbaren Stunden, die wir zusammen verbracht haben und die vielen offenen Ohren.

Bei meiner Familie möchte ich mich für die Unterstützung in jeglicher Hinsicht bedanken.

Stefanie, für dein Verständnis, deine Rücksichtnahme und die Unterstützung besonders im letzten Jahr danke ich Dir.

*Frieda und Stefanie –
Euch sei dieses Werk gewidmet.*

Inhaltsverzeichnis

Schriftliche Erklärung	i
Danksagung	ii
Inhaltsverzeichnis	vi
Nomenklatur	ix
Kurzfassung	xi
Abstract	xii
1 Einleitung	1
1.1 Methanquellen und Verwendung	1
1.2 Methanaktivierung an heterogenen Katalysatoren unter aeroben Bedingungen	2
1.3 Zielstellung und Lösungsweg	4
2 Oxidative Kupplung von Methan an Na-W-Mn/SiO ₂ zur Erhöhung von Brennwerten niederkaloriger Biogase und Erdgase	5
2.1 Einleitung	5
2.1.1 Motivation	5
2.1.2 Kenntnisstand zur OCM-Reaktion	8
2.1.3 Brennwertenerhöhung mithilfe der OCM-Reaktion	10
2.1.3.1 Analyse der Literatur mit dem Fokus der Brennwertenerhöhung durch die OCM- Reaktion	10
2.1.3.2 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus der OCM-Reaktion am Na-W-Mn/SiO ₂ -Katalysator	13
2.1.4 Zusammenfassung und Zielsetzung	19
2.2 OCM an Na-W-Mn/SiO ₂ zur Brennwertenerhöhung	20
2.2.1 Charakterisierung der Eigenschaften von Na-W-Mn/SiO ₂	20
2.2.2 Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die OCM-Reaktion an Na-W-Mn/SiO ₂ zur Brennwertenerhöhung	24
2.2.2.1 Einfluss des Methan-Sauerstoff-Verhältnisses und der Temperatur	24
2.2.2.2 Einfluss von Wasser auf die OCM-Reaktion	28
2.2.2.3 Reaktionsnetzwerk der OCM-Reaktion am Na-W-Mn/SiO ₂ -Katalysator	32
2.3 Nutzung der OCM-Reaktion zur Brennwertenerhöhung	32

2.4	Zusammenfassung und Ausblick	34
3	Erhöhung der Katalysatorproduktivität in der CH ₄ -Oxidation zu CH ₂ O	36
3.1	Einleitung.....	36
3.1.1	Motivation.....	36
3.1.2	Kenntnisstand zur selektiven Oxidation von Methan zu Formaldehyd	36
3.1.3	Zielsetzung und Lösungsweg	42
3.2	Synthese und Charakterisierung der SiO ₂ basierenden Träger und der abgeleiteten VO _x -Katalysatoren.....	42
3.3	Methanoxidation zu CH ₂ O an VO _x /Träger-Katalysatoren	53
3.3.1	Bestimmung der katalytischen Eigenschaften von V/SBA-15, V/Ti-SiO ₂ , V/Fe-SiO ₂ und V/Zn-SiO ₂	53
3.3.1.1	Katalytische Eigenschaften im wasserfreien Reaktionsgemisch	54
3.3.1.2	Einfluss von H ₂ O auf die katalytischen Eigenschaften der VO _x -Träger-Katalysatoren	59
3.3.2	Einfluss des Zn-Gehalts in den V/Zn _(x,xx) -SiO ₂ -Katalysatoren.....	62
3.3.2.1	Bestimmung der Materialeigenschaften der V/Zn _(x,xx) -SiO ₂ -Katalysatoren.....	62
3.3.2.2	Einfluss des Zn-Gehalts in V/Zn _(x,xx) -SiO ₂ -Katalysatoren auf die CH ₄ -Oxidation .	65
3.4	Zusammenfassung und Ausblick	71
4	Totaloxidation von Methan an Pd entkoppelten MeO _x -SiO ₂ -Katalysatoren.....	74
4.1	Einleitung.....	74
4.1.1	Motivation.....	74
4.1.2	Kenntnisstand zur Totaloxidation von Methan.....	74
4.1.3	Zielsetzung	79
4.2	Anwendung der Methodik zur Entkopplung von Pd und CeO ₂ in SiO ₂ auf ein im industriellen Maßstab verfügbares SiO ₂	79
4.2.1	Charakterisierung der Materialeigenschaften von Pd/CeO ₂ -SiO ₂ (nPG)	80
4.2.2	Bestimmung der katalytischen Eigenschaften von Pd/CeO ₂ -SiO ₂ -(nPG) in der Totaloxidation von Methan	83
4.3	Mechanistische Untersuchungen an Pd/SiO ₂ , Pd/CeO ₂ und Pd/SiO ₂ -CeO ₂	87
4.3.1	TAP-Untersuchungen.....	88
4.3.2	Katalytische Oxidation von Methylfragmenten zu CO ₂ an Metalloxiden.....	89

4.4	Zusammenfassung und Ausblick	92
5	Fazit.....	93
	Anhang.....	94
A1	Experimentelle Methoden zur Bestimmung von Material- und katalytische Eigenschaften	94
A1.1	Methoden zur Charakterisierung der Materialeigenschaften	94
A1.2	Bestimmung der katalytischen Eigenschaften der untersuchten Materialien	96
A1.2.1	Versuchsaufbau zur Untersuchung von Na-W-Mn/SiO ₂ in der OCM-Reaktion.....	96
A1.2.2	Versuchsaufbau zur Bestimmung der katalytischen Eigenschaften der VO _x -Katalysatoren in der Methanoxidation zu Formaldehyd.	97
A1.2.3	Versuchsaufbau zur Bestimmung der katalytischen Eigenschaften von Katalysatoren in der Totaloxidation von Methan.	99
A2	Oxidative Kupplung von Methan an Na-W-Mn/SiO ₂ zur Erhöhung von Brennwerten niederkaloriger Biogase und Erdgase.....	102
A2.1	Darstellung von Na-W-Mn/SiO ₂	105
A2.2	Charakterisierung von Na ₂ WO ₄ /Mn/SiO ₂	105
A2.3	Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von Na-W-Mn/SiO ₂ in der OCM	110
A2.4	Berechnung des Brennwertes der Produktgase	119
A3	Methanoxidation zu Formaldehyd	121
A3.1	Synthese der Trägermaterialien und der VO _x -Katalysatoren.....	121
A3.2	Charakterisierung der Materialeigenschaften.....	122
A3.2	Ergebnisse der katalytischen Methanoxidation zu Formaldehyd	138
A4	Totaloxidation von Methan an Edelmetallkatalysatoren.....	149
A4.1	Synthese der verwendeten Materialien	149
A4.2	Charakterisierung der Materialeigenschaften.....	149
A4.3	Totaloxidation von CH ₄	157
	Literaturverzeichnis	162

Nomenklatur

Abkürzungen

OCM	Oxidative Kupplung von Methan, Englisch für oxidative coupling of methane
Mio.t	Millionen metrische Tonnen
LPG	Flüssiggas, Englisch für liquefied petroleum gas
Me _y O _x /Träger	Metalloxid (Me _y O _x) das auf dem jeweiligen Träger aufgebracht wurde
H _{S,S}	Brennwert (H _S) von Substanz S
X(<i>i</i>)	Umsatz der Komponente <i>i</i>
S(<i>i</i>)	Selektivität zu Komponente <i>i</i>
Y(<i>i</i>)	Ausbeute der Komponente <i>i</i>
RZA(<i>i</i>)	Raum-Zeit-Ausbeute der Komponente <i>i</i>
C ₂	Summe aus C ₂ H ₄ und C ₂ H ₆
C ₃	Summe aus C ₃ H ₆ und C ₃ H ₈
C ₂₊	Summe aus C ₂ und C ₃
CO _x	Summe aus CO und CO ₂
NO _x	Summe der Stickstoffoxide
mol. %	Mol-Anteil
Vol. %	Volumenanteil
Gew. %	Massenanteil
p	Druck
F(Gesamt)	Gesamtfluss
GHSV	Raumgeschwindigkeit, Englisch für gas hourly space velocity
TOS	Reaktionszeit unter den gewählten Bedingungen, Englisch für time on stream
t _{x,Xh}	Zeit, bei der unter Reaktionsbedingungen der Umsatz, die Selektivität oder Ausbeute bestimmt wurde
T _{XX}	Temperatur, bei der XX% Umsatz erzielt werden
SA _o	spezifische Oberfläche bestimmt aus der N ₂ -Adsorptionsisothermen

XRD	Röntgenbeugung an Pulvern
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
DR	Diffuse Reflexion
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
MS	Massenspektrometer
GC	Gaschromatographie

Kurzfassung

Methan ist als Rohstoff in großen Mengen in fossilen Lagerstätten (Erdgas und Methanhydrate) und aus erneuerbaren Quellen (Biogas) verfügbar. Die Nutzung von Methan zur industriellen Produktion von Plattformchemikalien wie Ethen, Methanol oder Formaldehyd in einer direkten Methanumsetzung findet aufgrund bislang unzureichender Leistungen gegenüber den etablierten mehrstufigen Prozessen keine Anwendung. Zurzeit wird Methan hauptsächlich in Verbrennungsprozessen zur Gewinnung von Wärme und elektrischer Energie oder im Verkehrssektor genutzt. Allerdings kommt es hierbei in der Regel zu einer nicht vollständigen Umsetzung von Methan, so dass dieses Gas in die Umwelt emittiert wird. Da Methan eine stärkere Treibhausgaswirkung als Kohlendioxid hat, sollten die Restmengen an Methan in CO_2 umgewandelt werden, um die globale Erwärmung nicht zusätzlich zu beschleunigen. In diesem Zusammenhang wurde im Rahmen dieser Arbeit das Potential mesoporöser SiO_2 -Materialien für die Herstellung von Katalysatoren mit geträgerten Metalloxid- oder Metallspezies für die selektive Methanoxidation zu Ethan/Ethen oder Formaldehyd sowie für die Totaloxidation zu Kohlendioxid in der Abgasreinigung untersucht.

Im Vergleich zu den klassischen Arbeiten zur oxidativen Methankopplung (OCM) lag der Fokus bei den Untersuchungen zur OCM-Reaktion an Na-W-Mn/ SiO_2 auf der Erhöhung der C_2 -Selektivität bei moderaten CH_4 -Umsätzen, um somit eine mögliche Anwendung der OCM-Reaktion zur Brennwerterhöhung von niederkalorigen Bio- und Erdgasen zu ermöglichen. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen, insbesondere durch H_2O -Zugabe zum CH_4 - O_2 -Gemisch, war es möglich ein Produktgas zu erzeugen, das den Brennwert von Erdgas des deutschen Erdgasnetzes aufweist und somit für die Einspeisung ins Erdgasnetz geeignet ist.

Ziel der Arbeiten zur selektiven Oxidation von Methan zu Formaldehyd war es die Oxidationseigenschaften von geträgerten VO_x -Spezies durch den Einbau von Heteroatomen in die SiO_2 -Trägermatrix zu verändern, um so die Produktivität der bisher beschriebenen VO_x -Katalysatoren zu steigern. Durch die mittels Zn-Dotierung veränderten Materialeigenschaften des SiO_2 -Trägers konnte eine Verbesserung der CH_2O -Produktivität gegenüber der Literatur erzielt werden. Auch an diesen Katalysatoren bewirkte die H_2O -Zugabe zum CH_4 - O_2 -Gemisch eine Verbesserung der katalytischen Umsetzung von Methan zum Zielprodukt. Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen konnte mit einer CH_2O -Raum-Zeit-Ausbeute von $12,3 \text{ kg}(\text{CH}_2\text{O}) \cdot \text{kg}(\text{Katalysator})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ nahezu eine Verdopplung des besten literaturbekannten Werts ($6,5 \text{ kg}(\text{CH}_2\text{O}) \cdot \text{kg}(\text{Katalysator})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) erzielt werden.

Im Bereich der Abgaskatalyse wurden Untersuchungen zum Mechanismus der Methanoxidation an Pd-Katalysatoren mit Metalloxid-, SiO_2 - und CeO_2 - SiO_2 -Trägern vorgenommen, um somit die erhöhte Aktivität vom Pd/ CeO_2 - SiO_2 -Katalysator erklären zu können. Es konnte ein neuer Reaktionspfad beschrieben werden, bei dem Methan am metallischen Pd aktiviert wird und die gebildeten Methylfragmente mit dem Gittersauerstoff des Metalloxidträgers oder der PdO_x -Zentren zu CO_2 oxidiert werden. Um eine mögliche Anwendung im Bereich der Abgasnachbehandlung zu prüfen, wurde der Einfluss verschiedener im realen Abgas enthaltener Verbindungen an dem aktivsten System, Pd/ CeO_2 - SiO_2 , untersucht. Im Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen Systemen, bei Reaktionsbedingungen mit nachgestellten Abgasen, zeigte sich eine höhere Aktivität und Stabilität.

Abstract

Methane as raw material is available in huge quantities from fossil deposit (natural gas or methane hydrate) and from renewable sources (bio gas). Currently there is no industrial application of processes which are based on a direct conversion of methane into value added products like ethane, methanol or formaldehyde. The reason for this is the insufficient performance of the direct methane conversion to value added products compared to established multistage processes. Today methane is used in combustion processes to generate heat and electric energy or in the transport sector. However, methane is not fully combusted and a residual amount of methane is emitted into the environment. As methane is a potent greenhouse gas with a stronger effect as CO₂, the residual amounts should be converted completely into CO₂ to prevent the acceleration of global warming. This dissertation reviewed the potential of mesoporous SiO₂ based materials for the synthesis of supported metal and metal oxide catalysts for the selective oxidation of methane to ethane/ethene or formaldehyde and for the total oxidation to carbon dioxide for exhaust gas treatment was investigated.

In contrast to the classic investigations in oxidative coupling of methane (OCM) this examination in OCM on Na-W-Mn/SiO₂ focused on high C₂₊ selectivity at moderate methane conversions to prove a possible application of the OCM reaction to a process in which the caloric value of natural or bio gas, with a low caloric value, can be increased. After optimizing reaction conditions, especially by adding water to a CH₄-O₂ mixture, it was possible to generate a product gas with a caloric value equivalent to natural gas from the German gas grid, thus making it suitable as a direct feed into the natural gas grid.

The purpose of the research in methane oxidation to formaldehyde was to enhance the productivity of the currently known catalysts by modifying the oxidation properties of supported VO_x active sites by doping SiO₂-support with heteroatoms. In particular, the modified material properties of VO_x-catalysts with Zn doped SiO₂-supports improved the CH₂O productivity. At these catalysts the water addition to the CH₄-O₂-mixture also improves the catalytic methane conversion to the desired product. After optimizing the reaction conditions, a space-time yield with a value of about 12,3 kg(CH₂O)·kg(Catalyst)⁻¹·h⁻¹ was achieved, nearly doubling the highest value reported in the literature until date (6,5 kg(CH₂O)·kg(Catalyst)⁻¹·h⁻¹).

In the area of exhaust gas catalysis, the mechanism of methane oxidation on Pd-catalysts supported on metal oxides, SiO₂ and CeO₂-SiO₂ was researched to explain the unusual high activity of the Pd/CeO₂-SiO₂ catalyst. It was possible to describe a new reaction pathway in which the methane was activated at metallic Pd, and the formed methyl fragments were oxidized to CO₂ by lattice oxygen of the support metal oxide or PdO_x. To check a possible application in exhaust gas treatment the influence of several components, which are present in real exhaust gas mixtures, was studied with the most active system Pd/CeO₂-SiO₂. It could be shown that the Pd/CeO₂-SiO₂ catalyst has a higher activity under reaction conditions of a simulated exhaust gas and a longer stability compared to other systems described in literature.

1 Einleitung

1.1 Methanquellen und Verwendung

Beginnend mit der Industrialisierung im 18. Jahrhundert wurden die Generierung von Energie, sowie die Produktion von Chemikalien aus fossilen Rohstoffen anfangs durch die Nutzung von Kohle, später durch die Nutzung von Erdöl und Erdgas, zur treibenden Kraft der technologischen Entwicklung. Zur Lösung von zukünftigen Problemen wie z.B. endliche Vorkommen fossiler Rohstoffe oder der Erderwärmung gilt es heute, alternative Verfahren auf Basis „grüner“ und erneuerbarer Rohstoffe zu entwickeln. Hierbei stehen die CO₂-neutrale Generierung von Energie sowie die Produktion von chemischen Grundstoffen auf Basis von regenerativen Rohstoffen im Fokus der akademischen und industriellen Forschung. In den letzten Dekaden wurden potentielle alternative Prozesse auf Basis von Biomasse, CO₂ sowie CH₄ zur Produktion von Brennstoffen und chemischen Grundstoffen entwickelt. Eine Zusammenfassung der Entwicklungen zur Verwendung von Biomasse und CO₂ zur Generierung von Energie sowie zur chemischen Umsetzung in Produkte höherer Wertschöpfung ist in den Übersichtsartikeln 1-9 bzw. 10-14 beschrieben. Eine Umstellung von fossilen Rohstoffen auf Biomasse basierende Ausgangsstoffe ist jedoch nicht schlagartig möglich. Im Wesentlichen liegt das an den für die Agrarwirtschaft begrenzt nutzbaren Anbauflächen, der entstehenden Konkurrenz zur Lebensmittelproduktion und der geringen Effizienz zur Energieerzeugung im Vergleich zu Erdöl basierenden Prozessen. Die ausschließliche Verwendung von CO₂ als quasi „kostenneutraler“ Rohstoff stellt sich ebenfalls problematisch dar. Der große Nachteil der Verwendung von CO₂ als Rohstoff für z.B. die Synthese von Methanol, ist die Bereitstellung von großen Mengen an reinem CO₂ sowie H₂, die heutzutage nur mittels kostenintensiver Prozesse möglich ist.

Die vielversprechendste Alternative zum Erdöl als Kohlenstoffquelle für die chemische Industrie ist Methan, wobei CH₄ einerseits regenerativ durch Fermentation von Pflanzenresten als „grüner“ Rohstoff gewonnen werden kann und andererseits in sehr großen fossilen Lagerstätten als günstiger Rohstoff verfügbar ist. CH₄ ist der Hauptbestandteil der fossilen Quellen Erdgas und Methanhydrat sowie von Biogas als regenerativer Quelle (siehe Abbildung 1-1). Erdgas wird zu ca. 90% in Verbrennungsprozessen für Mobilität und zur Generierung von Energie verwendet.¹⁵ Im Jahr 2014 lag der Anteil von Erdgas zur Produktion von Primärenergie bei 23,7%. In Prognosen der Internationalen Energie Agentur (IEA) wird bis zum Jahr 2040 eine weitere Steigerung des Erdgasverbrauchs zur Primärenergieerzeugung prognostiziert.¹⁶ Die chemische Umsetzung von CH₄ in Produkte höherer Wertschöpfung stellt eine Herausforderung dar, weil CH₄ das stabilste und am wenigsten reaktive Alkan ohne funktionelle Gruppe ist. Um CH₄ in einer chemischen Reaktion umzusetzen, sind, als Konsequenz der chemischen Eigenschaften, Oxidationsmittel und/oder der Eintrag von Energie notwendig.

Die größte Problematik bei der CH₄-Umsetzung in Produkten größerer Wertschöpfung ergibt sich aus der Tatsache, dass die gebildeten Produkte reaktiver als CH₄ sind und folglich leichter umgesetzt werden

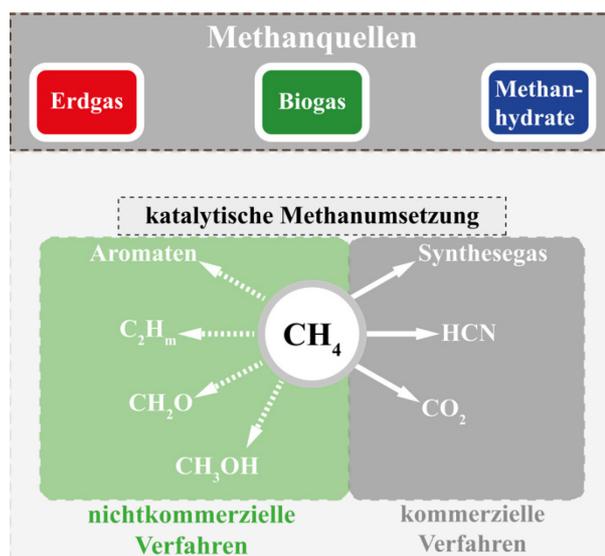


Abbildung 1-1: Methanquellen und chemische Produkte hergestellt im industriellen Maßstab sowie untersuchte Reaktionen in der Forschung (m = 2, 4, 6).

können. Zur Umsetzung von CH₄ werden in industriellen Prozessen heterogen-katalysierte Verfahren als Schlüsseltechnologien eingesetzt.

Eine Übersicht von kommerziell angewandten Prozessen und vielversprechenden nichtkommerziellen Verfahren zur Methanumsetzung zu Produkten höherer Wertschöpfung sowie zu CO₂ in der Abgasnachbehandlung sind in Abbildung 1-1 dargestellt. CH₄ wird in großen Mengen im Andrussow- oder Degussa-Verfahren zu Cyanwasserstoff (Blausäure, HCN) umgesetzt.¹⁷ In deutlich geringeren Mengen wird CH₄ als industrieller Ausgangsstoff zur Produktion von Methylhalogeniden oder CS₂ verwendet.¹⁸ Der größte CH₄ basierende industrielle Prozess ist dessen Wasserdampf-Reformierung zur Erzeugung eines Produktgemisches bestehend aus CO und H₂ (Synthesegas).^{19, 20} H₂ wird für die Produktion der Plattformchemikalien NH₃, CH₃OH sowie zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen in sehr großen Mengen verwendet. Die Reformierungsreaktion ist, bedingt durch den starken endothermen Charakter und den deswegen hohen Reaktionstemperaturen (700-1100 °C), für die Emission sehr großer CO₂ Mengen verantwortlich. Aus diesem Grund ist es zielführend, Verfahren zu entwickeln, die eine direkte Umsetzung von CH₄ zu Produkten höherer Wertschöpfung erlauben.

Neben der chemischen Nutzung von Methan wird dieses Alkan in Verbrennungsprozessen zur Energieerzeugung unter Bildung von CO₂ und H₂O umgesetzt. Da die Verbrennung nicht vollständig abläuft, bleibt eine geringe Menge CH₄ im Abgas enthalten. Vor dem Hintergrund, dass CH₄ ein 25-faches Treibhausgaspotential zu CO₂ aufweist, werden die Restmengen CH₄ im Abgasstrom mit Luft an speziellen Abgaskatalysatoren zu CO₂ umgesetzt.²¹

Unter den vielen Möglichkeiten CH₄ durch chemische Reaktionen aufzuwerten wurden als nicht-kommerziellen Reaktionen seine oxidative Kopplung zu C₂H₆ und C₂H₄ (C₂ Kohlenwasserstoffe) sowie seine selektive Oxidation zu CH₃OH oder CH₂O am intensivsten erforscht. Vor dem Hintergrund, dass die genannten Produkte als Grundstoffe zur Herstellung von Polymeren und Feinchemikalien in der chemischen Industrie in sehr großen Mengen verwendet werden und die kommerzielle Erzeugung auf fossilen Ressourcen basiert, ist das Interesse an diesen Plattformchemikalien begründet. Die jährlichen Produktionskapazitäten der industriell angewandten Verfahren zur Herstellung von C₂H₄, CH₃OH und CH₂O liegt bei 160 Mio.t²², 110 Mio.t²³ bzw. 70 Mio.t²⁴. Neben den genannten Möglichkeiten der direkten Oxidation von CH₄, kann CH₄ bei hohen Temperaturen (700-2000 °C) auch ohne ein Oxidationsmittel zu C₂H₄, C₂H₂ und Aromaten reagieren. Tiefergehende Informationen zu den genannten Reaktionen von CH₄ sind in den Übersichtsartikeln²⁵⁻³⁵ beschrieben und diskutiert.

1.2 Methanaktivierung an heterogenen Katalysatoren unter aeroben Bedingungen

Die Aktivierung von CH₄ stellt, bedingt durch dessen hohe C-H-Bindungsenergie, dem Fehlen eines Dipolmoments und der geringen Polarisierbarkeit von CH₄, eine hohe Anforderung an das Aktivzentrum. Die Methanaktivierung wird in einer Reaktion des CH₄ mit einer Oberflächensauerstoffspezies des aktiven Metalloxidzentrums unter C-H-Bindungsbruch initiiert. Diese Reaktion kann nach zwei verschiedenen Mechanismen verlaufen, einem heterolytischen (Gleichung 1.1) oder einem homolytischen (Gleichung 1.2) C-H-Bindungsbruch, wobei der heterolytische C-H-Bindungsbruch (Gleichung 1.1) nicht in experimentellen Untersuchungen als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für die CH₄-Oxidation an Metalloxidkatalysatoren direkt nachgewiesen werden konnte.²⁷



Hingegen konnte der homolytische C-H-Bindungsbruch an reduzierbaren Metalloxiden durch theoretische³⁶ und experimentelle³⁷ Untersuchungen belegt werden. Im ersten Schritt findet ein Wasserstoffatomtransfer vom CH₄ zur Metalloxydoberfläche statt. Während dieses ersten Reaktionsschrittes wird ein Elektron aus der reagierenden terminalen M=O Bindung ins Metall d-Orbital doniert und das Elektron des Wasserstoffatoms aus CH₄ bindet als Akzeptor mit dem verbliebenen Elektron der Metall-Sauerstoff-Bindung.^{37, 38} Dem Mechanismus folgend liegt das katalytisch aktive Zentrum nach der erfolgten Methanaktivierung als reduziertes Metallatom mit einer Bindung zu einer Hydroxylgruppe vor.³³ In den meisten aeroben Oxidationsprozessen liegt das aktive Metallzentrum im höchsten Oxidationszustand vor.³⁹

Die Produktbildung nach erfolgter C-H-Aktivierung ist abhängig von dem verwendeten Katalysator sowie von den Reaktionsbedingungen und verläuft nicht nach einem einheitlichen Mechanismus. So kann das gebildete hochreaktive Methylradikal zum einen in die Gasphase entweichen und dort entweder mit einem weiteren Methylradikal zu C₂H₆ oder mit Gasphasen O₂ zu CO_x reagieren und zum anderen kann das Methylradikal mit dem katalytisch aktiven Zentrum in einer Sauerstofftransferreaktion zu Oxygenaten oder CO_x reagieren.³³

Nach erfolgter Reaktion des aktiven Zentrums mit CH₄ liegt dieses im reduzierten Zustand vor und muss reoxidiert werden, um erneut ein CH₄ Molekül umsetzen zu können und den katalytischen Zyklus zu schließen. In den meisten Fällen einer katalysierten Umsetzung von CH₄ unter aeroben Bedingungen an einem geträgerten Metalloxydkatalysator kann die Kinetik der Regenerierung des aktiven Zentrums durch den Mars-van-Krevelen Mechanismus beschrieben werden.⁴⁰⁻⁴² Hierbei wird das reduzierte aktive Metalloxydzentrum nach erfolgter CH₄-Umsetzung mit Gittersauerstoff des Trägermaterials oxidiert. Die Regeneration des Gittersauerstoffs im Trägermaterial erfolgt an den gebildeten Gitterfehlstellen mit O₂ aus der Gasphase.^{40, 42}

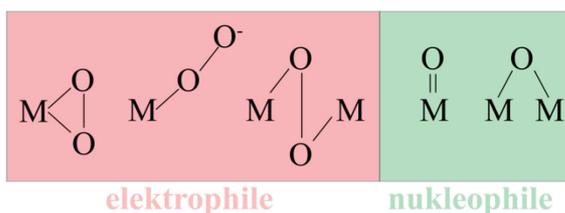


Abbildung 1-2: Repräsentative Strukturen von elektrophilen und nukleophilen Sauerstoffspezies in Metalloxydkatalysatoren. Modifizierte Darstellung nach Referenz 33.

In Anbetracht der Tatsache, dass die katalytische Reaktion an den Sauerstoffspezies stattfindet, die an den Metallzentren gebunden sind, ist es notwendig, die mit den Sauerstoffspezies verbundenen Eigenschaften mit der hervorgerufenen katalytischen Aktivität zu korrelieren und die Struktur-Eigenschafts-Beziehung zu untersuchen. Hierbei können Oberflächensauerstoffatome von Metalloxiden nach ihrer jeweiligen Elektronenaffinität, als Folge der Stärke der Metall-Sauerstoff-

Bindung, in terminale elektrophile oder nukleophile Sauerstoffspezies eingeteilt werden.⁴³ Repräsentative Strukturen der Oberflächensauerstoffspezies in Metalloxydkatalysatoren zeigt Abbildung 1-2. Als elektrophile Sauerstoffspezies werden adsorbierte Peroxogruppen beschrieben. Diese können an Einzelmetallatomen als Peroxid (M-O₂²⁻), als Superoxid (M-O₂^{·-}) oder als zwei Metallatomzentren überbrückendes Peroxid (M-O-O-M) ausgebildet sein. Die Methanoxidation an diesen elektrophilen Sauerstoffspezies erfolgt nicht nach einem Mars-van-Krevelen Mechanismus. Im Gegensatz dazu liegen nukleophile Sauerstoffspezies entweder als Oxogruppe an einem Einzelmetallatom (M=O) oder als überbrückende Sauerstoffspezies zwischen zwei Metallatomen (M-O-M) vor.^{43, 44} Nukleophile Sauerstoffspezies werden in Katalysatoren für die selektive Dehydrierung und partiellen Oxidationen von C₂-C₄ Alkanen genutzt, um eine Überoxidation von den Produkten zu unterdrücken.³³ Während der katalytischen Reaktion bilden sich jedoch mehr als nur eine exklusive Sauerstoffspezies aus. Somit können sich auch die für die jeweilige Reaktion unvorteilhaften Sauerstoffspezies ausbilden, was zu einer Verringerung der Ausbeute des gewünschten Produktes führt.

1.3 Zielstellung und Lösungsweg

Ziel dieser Arbeit war es das Potential von mesoporösen SiO₂-Materialien für die Herstellung von Katalysatoren mit geträgerten Metalloxid- oder Metallspezies für die direkte Methanoxidation zu den Produkten Ethan/Ethen oder Formaldehyd sowie zu Kohlendioxid in der Abgasreinigung zu untersuchen. Hierbei standen die Beeinflussung der Produktbildung in Abhängigkeit der chemischen Eigenschaften der verwendeten Katalysatoren sowie der Reaktionsbedingungen im Fokus. Eine detaillierte Zielstellung wird im jeweiligen Kapitel separat gegeben.

Allgemein wurde nach dem folgenden Lösungsweg verfahren:

- i) Erstellung einer Literaturdatenbank zur selektiven Oxidation von Methan zu Ethan/Ethen und zu Oxygenaten bzw. einer Literaturübersicht zur Totaloxidation von Methan
- ii) Analyse der jeweiligen Literaturdatenbank zur Identifizierung von geeigneten Katalysator-materialien und Reaktionsbedingungen sowie von Schwachstellen, um potentielle Verbesserungsmöglichkeiten (z.B. Produktausbeute, Produktivität oder Stabilität) hervorzurufen
- iii) Definition des spezifischen Ziels der Untersuchungen
- iv) Herstellung der identifizierten Materialien und Entwicklung neuer Materialien sowie die Charakterisierung der jeweiligen Materialeigenschaften
- v) Testung der Materialien unter den literaturbekannten Reaktionsbedingungen
- vi) Optimierung der Reaktionsbedingungen und ggf. Veränderungen der Katalysatorzusammensetzung bzw. der Herstellungsmethode zur Verbesserung der katalytischen Leistung der Katalysatoren

Abschließend werden die gewonnenen Erkenntnisse aus den Untersuchungen zu den verschiedenen Reaktionen von Methan zusammengefasst und in den jeweiligen Literaturkontext gesetzt. Weiterhin wird ein Ausblick zur Weiterentwicklung der Materialien bzw. reaktionstechnischen Aspekten anhand der erzielten Erkenntnisse gegeben bzw. auf bereits laufende Projekte im Weiterentwicklungsprozess hingewiesen.

2 Oxidative Kupplung von Methan an Na-W-Mn/SiO₂ zur Erhöhung von Brennwerten niederkaloriger Biogase und Erdgase

2.1 Einleitung

Ziel dieses Kapitels ist es, das Potential der OCM-Reaktion zur möglichen Brennwertenerhöhung niederkaloriger Biogase und Erdgase auf Basis von Literaturdaten zu analysieren. Nach einer detaillierten Ausführung der Herangehensweise wird ein fundierter Kenntnisstand speziell zu den Vorstellungen des Mechanismus der OCM-Reaktion präsentiert. Weiterhin werden, basierend auf bereits bestehendem Wissen, geeignete Katalysatoren für die experimentelle Validierung des angestrebten Ziels identifiziert.

2.1.1 Motivation

Die Bundesrepublik Deutschland, als einer der führenden Industriestaaten, verfügt im Vergleich zum Bedarf nur über eine geringe Menge an fossilen Rohstoffen. Dies führt dazu, dass benötigte Ressourcen größtenteils importiert werden müssen. Neben Erdöl ist Erdgas einer der wichtigsten eingeführten Energieträger. Hauptbestandteil des Erdgases ist Methan, das ein essentieller Rohstoff für die chemische Industrie zur Herstellung von Plattformchemikalien, wie zum Beispiel H₂, Synthesegas oder HCN ist. Wie der Abbildung 2-1 (a) zu entnehmen ist, sind die belegten Erdgasvorkommen in der Europäischen Union mit 0,69% des weltweiten Anteils und speziell in Deutschland mit nur 0,02% im Zeitraum von 2005 bis 2015 zudem stark rückläufig. Im Gegensatz dazu konnten weltweit sogar neue Vorkommen erkundet werden. Aus diesem Grund werden nach Deutschland vermehrt große Menge Erdgas aus Russland (28%) bzw. Norwegen (19%) und, rückläufig, aus den Niederlanden (18%) importiert (Stand 2016).⁴⁵ Die deutsche Import-Export-Bilanz von Erdgas der Jahre 2014, 2015 und 2016 ist in der Abbildung 2-1 (b) dargestellt. Demnach gab es im Jahr 2014 einen Netto-Import von 68,4 Mrd. m³ Erdgas, welcher bis zum Jahr 2016 auf rund 80 Mrd. m³ anstieg. Gemessen an den Brutto-Import-Mengen ist Deutschland einer der weltweit größten Erdgasimporteure (Stand 2016: 100 Mrd. m³). Bei der Betrachtung der Mengen an in Deutschland gefördertem und verbrauchtem Erdgas (siehe Abbildung 2-2 (a)) fällt auf, dass sich die Fördermenge zwischen 2005 und 2016 nahezu halbiert hat. Der jährliche Verbrauch hingegen ist im betrachteten Zeitraum nur leicht rückläufig (85 – 81 Mrd. m³), was ebenfalls die gestiegene Importmenge an Erdgas erklärt.

Als Ergänzung zur etablierten Erdgasförderung aus fossilen Lagerstätten kann in Deutschland seit dem Jahr 2006 vermehrt die Produktion und Einspeisung von „Bioerdgas“ beobachtet werden (Anzahl von Bioerdgas-Einspeiseanlagen: 2006: 2, 2016: 196). Der Begriff „Einspeisung“ bedeutet hierbei, dass das erzeugte Bioerdgas dem Erdgasnetz zugeführt wird. Die so gewonnene Bioerdgasmenge im Jahr 2016 belief sich bereits auf 1,01 Mrd. m³. Nach Informationen des Bundesverbands der Energie- und Wasserwirtschaft (kurz BDEW) soll die Einspeisekapazität von Bioerdgas bis zum Jahr 2020 auf 6,0 Mrd. m³ erweitert werden (siehe Abbildung 2-2 (b)).^{47, 48} Mit der erweiterten Kapazität könnten so, bei einem durchschnittlichen Gesamterdgasverbrauch von ca. 80 Mrd. m³ pro Jahr, ca. 7,5% durch Bioerdgas abgedeckt werden.

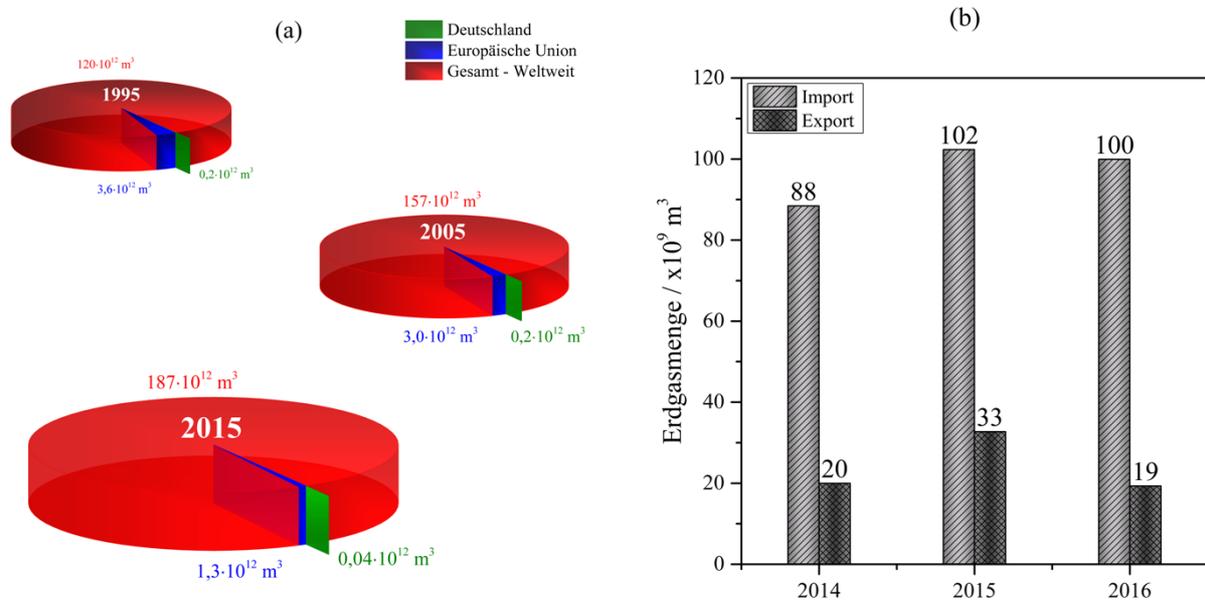


Abbildung 2-1: (a) Übersicht der belegten Erdgasvorkommen aus den Jahren 1995, 2005 und 2015 unterteilt in Vorkommen in Deutschland, der Europäischen Union und Gesamt - Weltweit, sowie (b) die Darstellung der Import- und Exportmenge an Erdgas in Deutschland 2014, 2015 und 2016.⁴⁶

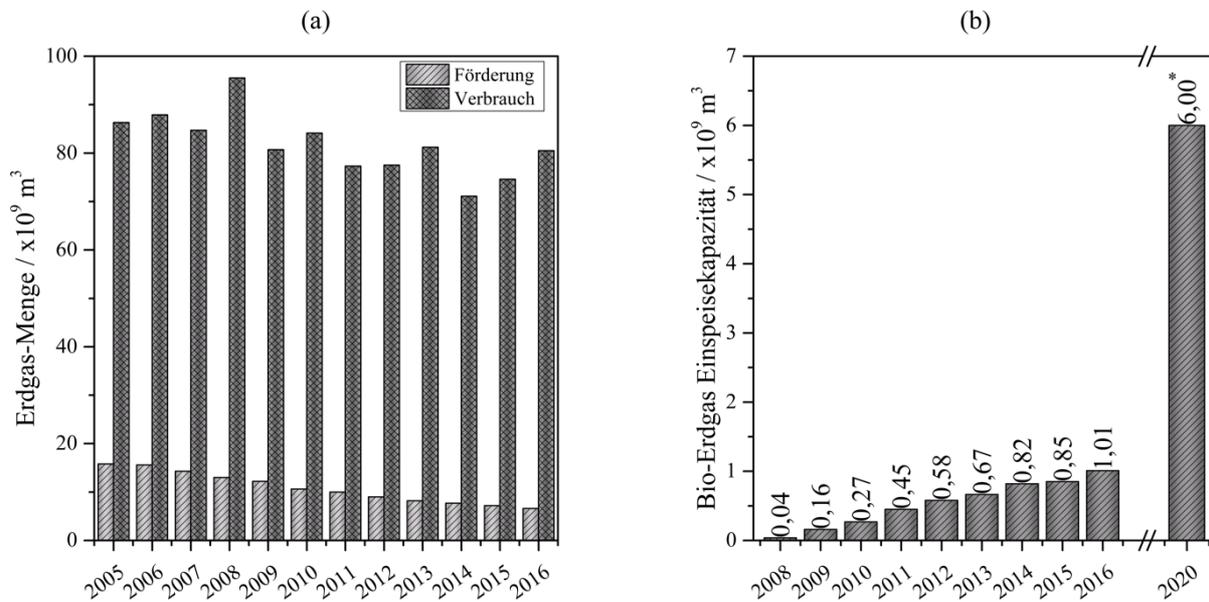


Abbildung 2-2: Darstellung (a) der von 2005-2016 in Deutschland geförderten und verbrauchten Erdgasmengen⁴⁶ und (b) der Entwicklung der Einspeisekapazität von Bioerdgas in Deutschland im Zeitraum von 2008-2016 und die für das Jahr 2020 angestrebte Einspeisekapazität (Zielvorgabe des BDEW mit * gekennzeichnet).⁴⁷

An dieser Stelle sollen kurz die Begriffe Biogas und -erdgas erklärt werden: als Biogas wird ein durch Fermentierung von biologischen Stoffen (Pflanzen oder tierische Abfälle) erzeugtes Gas bezeichnet, das sich aus 50-75% CH_4 , 25-50% CO_2 , 0-10% N_2 und kleinere Mengen (<1%) an H_2 , O_2 , sowie H_2S zusammensetzt.^{9, 49, 50} Für eine ausführliche Beschreibung der Prozesse und Techniken, die in einer Biogasanlage zur Anwendung kommen, sei an dieser Stelle auf die entsprechende Fachliteratur^{9, 49, 50} verwiesen. Der Begriff Bioerdgas bezeichnet ein Biogas, das einen CH_4 Anteil > 95% aufweist.

Vor der Einspeisung von Biogas ins Erdgasnetz werden die Bestandteile CO_2 , H_2S und N_2 mittels Gas-Wäsche und/oder adsorptive Verfahren (H_2S -Adsorption an Aktivkohlefilter) entfernt.^{51, 52} Diese Aufbereitung ist notwendig, weil diese Bestandteile zum einen den Brennwert verringern und zum

anderen in den Richtlinien des DVGW (DVGW - Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. – Technisch-wissenschaftlicher Verein) Grenzwerte für deren Konzentration im Gasgemisch festgeschrieben sind. Der Begriff Brennwert ist hierbei wie folgt definiert: „Der Brennwert (H_s) eines Gases ist die Wärme, die bei vollständiger Verbrennung eines Kubikmeters Gas – gerechnet im Normzustand – frei wird, wenn die Anfangs- und Endprodukte bei gleichbleibendem Druck eine Temperatur von 25 °C haben und das bei der Verbrennung entstandene Wasser flüssig vorliegt.“^{53, 54} Der Brennwert eines Stoffes/Stoffgemisches ist identisch zu dem absoluten Betrag der mit negativem Vorzeichen gekennzeichneten Standardverbrennungsenthalpie ($\Delta_v H^\circ$). Daraus ergibt sich für ein Stoffgemisch der Brennwert aus den anteiligen Summen der Standardverbrennungsenthalpien der einzelnen Stoffe im Stoffgemisch und kann nach Gleichung (2.1.1) berechnet werden.^{55, 56}

$$H_{s,s} = \sum_{i=0}^n x_i \Delta_v H_i \quad (2.1.1)$$

$H_{s,s}$ – Brennwert von Stoffgemisch S , i – Einzelkomponente im Stoffgemisch S , x_i – Anteil i im Stoffgemisch S ,

$\Delta_v H_i$ – Standardverbrennungsenthalpie von Einzelkomponente i

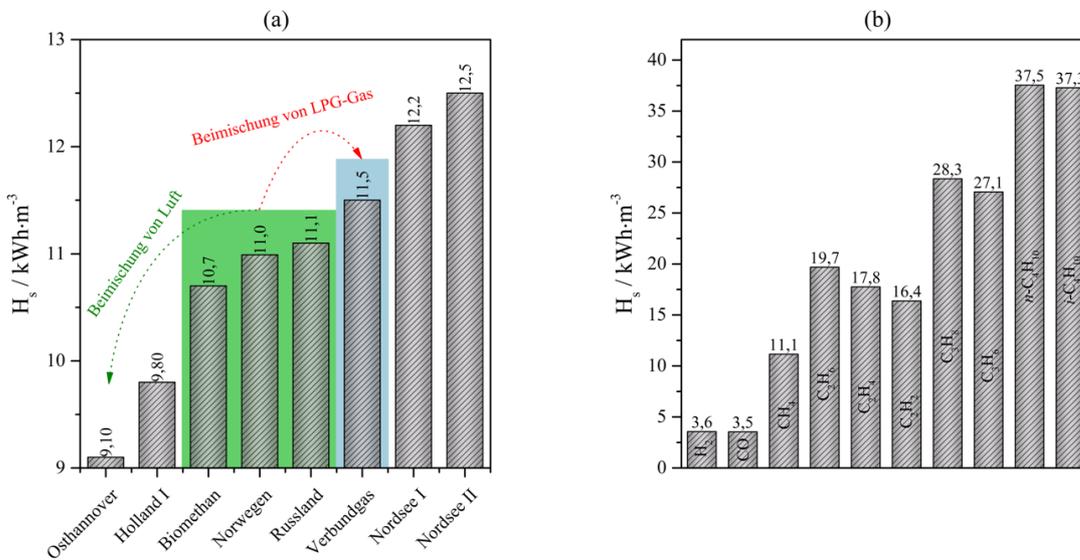


Abbildung 2-3: Übersicht der Brennwerte von verschiedenen Erdgasen (a) und (b) Übersicht der Brennwerte verschiedener Kohlenwasserstoffen, die im Erdgas enthalten sind, sowie für Wasserstoff und Kohlenmonoxid.⁵⁷

Erdgas wird hauptsächlich in Verbrennungsprozessen zur Gewinnung von thermischer Energie und/oder in Kraftwerken zur Stromerzeugung verwendet. Hierbei hängt der Wirkungsgrad der Verbrennung eines Gases von dessen Brennwert ab. Je nach Förderstätte weisen Erdgase eine unterschiedliche Zusammensetzung von CH₄, höheren Kohlenwasserstoffen (C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀) sowie weiteren Begleitstoffen wie N₂, H₂S oder CO₂ auf. Der resultierende Brennwert des Erdgases ist demnach förderstättenspezifisch. Für Bioerdgas existiert eine Abhängigkeit der Gasqualität von den verwendeten Ausgangsstoffen und der Biotechnologie.^{9, 49, 50} In Abbildung 2-3 (a) sind die Brennwerte von ausgewählten Erdgasen verschiedener Herkunft, sowie der durchschnittliche Brennwert vom Biomethan (Bioerdgas) und dem des deutschen Verbundgasnetzes dargestellt.

Der Brennwert des deutschen Verbundgasnetzes (H-Erdgas) liegt bei 11,5 kWh·m³⁵⁸. Im Vergleich zum Bioerdgas (10,7 kWh·m³) liegt dieser deutlich höher, mit der Folge, dass der Brennwert vor der Einspeisung ins Verbundnetz mittels LPG-Beimischung (englisch: Liquefied Petroleum Gas - deutsch: Flüssiggas, Hauptbestandteil: *n*- und *i*-C₄H₁₀ und C₃H₈)^{59, 60} in einem kostenintensiven Verfahren auf

den durchschnittlichen Wert angepasst wird.⁶¹ Zur Absenkung des Brennwertes von Erdgasen aus den Förderstätten Nordsee I oder II auf den Wert von H-Erdgas kann dieser mittels Beimischung von Luft oder eines Erdgases mit einem geringeren Brennwert, unter den in DVGW – Arbeitsblatt G 260 genannten Anforderungen, eingestellt werden.⁵⁷ Neben dem H-Erdgasnetz gibt es lokale (besonders häufig in Niedersachsen und Nordrhein-Westfalen) Erdgasnetze mit einem mittleren Brennwert vom L-Erdgas (9,77 kWh m³). Langfristig wird bis zum Jahr 2030 auch an diesen Standorten auf H-Erdgas umgestellt.⁵⁸

Da zurzeit das kostenintensive Verfahren der Brennerhöhung mittels Flüssiggasbeimischung angewandt wird, sind mögliche Alternativen in der Konditionierung von Bio- bzw. Erdgas notwendig. Als Konditionierung eines Gases wird die Aufbereitung hinsichtlich der Anforderungen, die an das Gas gestellt werden, bezeichnet. Im Detail werden die Qualitätsparameter in Bezug auf Trockenheit, Druck und Brennwert des Gases optimiert. Die OCM-Reaktion bietet hierbei eine Möglichkeit der „Eigenkonditionierung“, da durch die C-C Bindungsknüpfung von zwei Methylradikalen zu C₂H₆ ein 1,8-mal höher Brennwert in diesem Molekül im Vergleich zu CH₄ erzielt werden kann.

2.1.2 Kenntnisstand zur OCM-Reaktion

Seit den ersten Beschreibungen der oxidativen Kupplung von Methan durch Keller und Bhasin⁶² sowie durch Hinsin und Baerns⁶³, zu Beginn der 1980er sind bis Februar 2018 rund 2450 Publikationen zu diesem Thema erschienen (Abbildung 2-4). In Anbetracht der Steigerung der Anzahl der jährlichen Publikationen bis Mitte der 1990er wird ersichtlich, dass zunächst ein enormes Interesse an der Untersuchung dieser Reaktion bestand. Die Forschungsaktivitäten wurden durch eine potenzielle industrielle

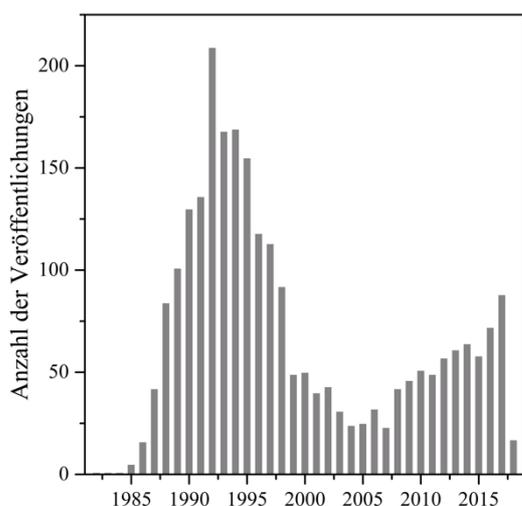


Abbildung 2-4: Anzahl Veröffentlichungen, die bei SCI-Finder zur OCM (Suchbegriff: „Oxidative coupling of methane“) pro Jahr, von 1982 bis Februar 2018, gelistet wurden.

Anwendungsmöglichkeit der OCM zur Produktion von C₂H₄ (Trivialname: Ethylen), das unter anderem als Rohstoff für die Herstellung von Polyethylen dient, angetrieben. Hierbei sollte die OCM-Reaktion als Alternative zur Ethylen-Produktion nach den Verfahren des thermischen oder katalytischen Crackens von höheren erdölbasierten Kohlenwasserstoffen (z.B. Naphtha (Rohbenzin)-Cracken) oder Ethans⁶⁴⁻⁶⁹ genutzt werden. Jedoch konnte trotz intensiver Forschung vieler Arbeitsgruppen keine Überführung des OCM-Verfahrens zu einem industriellen Prozess realisiert werden, da sich die Anforderungen, CH₄-Umsatz (>20%) bei Selektivität zu C₂H₄ (>80%) in einem unverdünnten Gasgemisch, nicht erfüllen ließen.³⁵

Ab Mitte der 1990er lässt sich eine stetige Abnahme der jährlichen Publikationen von 169 im Jahr 1994 auf 24 im Jahr 2004 beobachten. Erst nach 2005 rückte die OCM-Reaktion, bedingt durch die Entdeckung großer Schiefergasvorkommen und der vorhergesagten Knappheit der Erdölreserven, wieder in den Fokus wissenschaftlichen sowie industriellen Interesses, was durch den steten Anstieg an wissenschaftlichen Publikationen und neu angemeldeten Patenten zu erkennen ist. Für einen tieferen Einblick in die bis 2008 publizierte Literatur sei auf die detaillierte Beschreibung im OCM-Kapitel des „Handbuch für Heterogene Katalyse“²⁵ verwiesen. Aufschluss über neue Entwicklungen hinsichtlich einer effektiven Reaktionsführung, sowie neue Entwicklungen auf dem Gebiet des Katalysatordesigns geben die Referenzen.^{34, 35}

Neben dem industriellen Interesse ist die OCM-Reaktion für die Grundlagenforschung von großer Bedeutung und wird weiterhin von vielen Arbeitsgruppen untersucht. Dies hat den Hintergrund, dass die während der OCM ablaufenden Teilreaktionen sehr komplex miteinander verknüpft sind, aus vielen heterogen-, sowie homogen-katalysierten Schritten bestehen und sich dadurch wesentliche Erkenntnisgewinne zur Methanaktivierung im Allgemeinen versprochen werden. Ganz allgemein können die Reaktionsschritte, wie in Abbildung 2-5 dargestellt, eingeteilt werden: i) initiiert wird die OCM durch einen C-H Bindungsbruch im CH_4 Molekül an einer Oberflächen-sauerstoffspezies unter Bildung eines Methylradikals ($\cdot\text{CH}_3$)^{70, 71}, das gebildete $\cdot\text{CH}_3$ kann in die Gasphase entweichen und dort ii) mit einem zweiten $\cdot\text{CH}_3$ zu C_2H_6 reagieren.⁷⁰⁻⁷² iii)

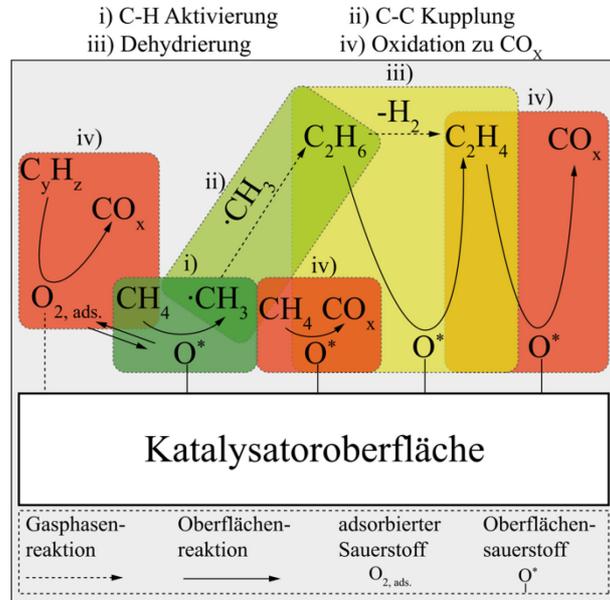


Abbildung 2-5: Vereinfachte Darstellung des OCM Reaktionsschemas.

C_2H_4 wird in einer homogenen oder heterogen-katalysierten Dehydrierungsreaktion von C_2H_6 gebildet.^{70, 71} iv) CO und CO_2 können, wie es in der Literatur unter Nutzung verschiedener Katalysatoren beschrieben wurde, entweder durch die direkte Oxidation von CH_4 oder durch die Oxidation der Reaktionsprodukte C_2H_6 oder C_2H_4 entstehen.⁷³ Hierbei haben die Eigenschaften der reagierenden Sauerstoffspezies einen entscheidenden Einfluss auf die Produktbildung.^{25, 27, 74}

Zur Veranschaulichung der publizierten Ergebnisse der OCM-Reaktion ist in Abbildung 2-6 die Selektivität zu C_2 -Produkten in Abhängigkeit vom CH_4 -Umsatz, die an den in der Literatur bis 02/2018 beschriebenen Katalysatoren gewonnen wurden, aufgetragen. Die dargestellten Punkte stehen jeweils für das Ergebnis, das mit einem Katalysator bei einer Reaktionsbedingung erzielt wurde. In Schwarz dargestellt sind die Ergebnisse, die bis zum Jahr 2010 berichtet wurden, in Rot diejenigen nach 2010. Für die Analyse der Literaturdaten wurde die von Zavyalova *et al.*⁷⁵ erstellte und von Kondratenko *et al.*³⁵ erweiterte Datenbank mit den Daten von 09/2016 bis 02/2018 aktualisiert (Tabelle A2- 1). Die gestrichelte Linie beschreibt den Verlauf für eine C_2 -Produktausbeute von 30%, welche in der Literatur theoretisch als maximale C_2 -Ausbeute vorhergesagt worden war.^{76, 77} Wie in der Abbildung 2-6 ersichtlich wird, konnte nach 2010 keine signifikante Verbesserung durch Katalysatorentwicklung hinsichtlich der Selektivität-Umsatz-Beziehung beobachtet werden. Es wurden in den letzten acht Jahren nur fünf Datensätze in drei Veröffentlichungen beschrieben, bei denen die Ausbeute größer als 30% war. In einer der drei Veröffentlichungen konnten diese hohen Ausbeuten durch die Verwendung von Membran-

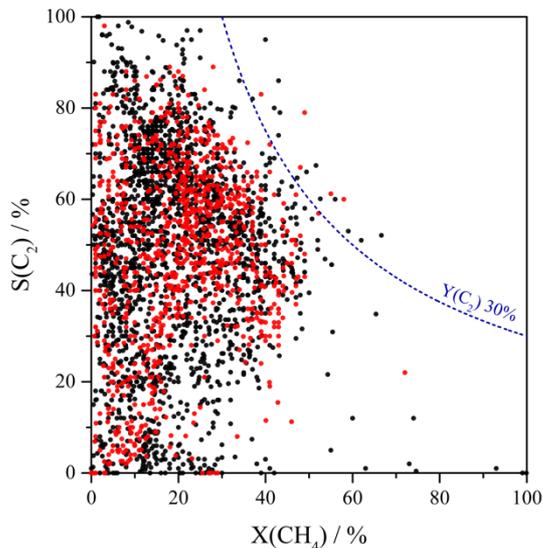


Abbildung 2-6: Darstellung der in der Literatur von 1982 bis Februar 2018 beschriebenen katalytischen Ergebnisse auf Basis der Datenbank aus Ref. 35. Als schwarze Punkte sind die publizierten Ergebnisse bis zum Jahr 2010 und als rote Punkte die nach 2010 dargestellt. Die gestrichelte Linie gibt eine Ausbeute von 30% C_2 -Produkten an.

reaktoren erzielt werden, bei denen sauerstoffleitende Membranen verwendet wurden.⁷⁸ Eine C₂-Ausbeute von 33,7% konnte des Weiteren an einem NaCl-Mn-Na-W/SiO₂-Katalysator beobachtet werden.⁷⁹ Dieses gute Ergebnis wurde durch die Anwesenheit von Chlorid induziert. Mit zunehmender Reaktionszeit wurde das Chlorid aus dem Katalysator ausgetragen, was eine Verringerung der Aktivität zur Folge hatte. Die dritte Veröffentlichung basiert ebenfalls auf dem Mn-Na-W/SiO₂ Katalysatorsystem. Hier konnte durch kontinuierliche Chlorid-Zugabe (aus einem KCl oder NaCl Vorbett) zum einen ein positiver Einfluss auf die C₂H₄ Bildung (27% Ausbeute) und zum anderen eine verbesserte Langzeitstabilität beobachtet werden.⁸⁰

Im Allgemeinen kann festgehalten werden, dass nach Auswertung der Literaturdaten keine weitreichende Verbesserung in der OCM-Leistungsfähigkeit unter klassischen Reaktionsbedingungen (kontinuierliche CH₄-Umsetzung mit O₂ in einem Durchflussreaktor) beschrieben wurden. Im Jahr 2015 wurde jedoch durch die Firma Siluria Technologies Inc. eine Pilotanlage zur Produktion von Ethen und Kraftstoffen aus Erdgas in Betrieb genommen, in der die OCM-Reaktion einen zentralen Bestandteil einnimmt.⁸¹ Mit dieser Anlage soll die industrielle Nutzbarkeit der OCM aufgezeigt werden und mit dem verwendeten speziellen Prozesskonzept eine jährliche C₂H₄-Produktion von nicht weniger als 350 t möglich sein. In Anlehnung an die von der Firma Siluria angemeldeten Patenten⁸²⁻⁸⁷ ist eine Verwendung von Nanofaser-basierenden Katalysatoren, die die OCM-Reaktion bei tieferen Temperaturen als konventionelle Katalysatoren ermöglichen, wahrscheinlich. Jedoch wurden von der genannten Firma bis zum Jahr 2018 keine belegbaren Zahlen zur tatsächlichen jährlichen Produktion und der Wirtschaftlichkeit veröffentlicht.

Da es bis zum jetzigen Zeitpunkt keine industrielle Anwendung für die OCM-Reaktion zur Produktion von Ethen gibt, ist es sinnvoll eine mögliche Nutzung der OCM-Reaktion nicht zur Erzielung der höchstmöglichen C₂-Ausbeute zu suchen, sondern bei einer exzellenten C₂-Selektivität und moderatem CH₄-Umsatz. Wie aus der Darstellung der publizierten OCM-Daten in Abbildung 2-6 hervorgeht, konnten an verschiedenen Katalysatoren bei CH₄-Umsätzen bis zu 20% eine C₂-Selektivität größer als 85% erzielt werden. In diesem Zusammenhang kann die OCM-Reaktion zur Erzeugung eines synthetischen Erdgases technisch genutzt werden, um so wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben den Brennwert von niederkalorigen Erd- bzw. Biogas auf den vom Erdgas des deutschen Erdgasnetzes anzuheben.

2.1.3 Brennwerterhöhung mithilfe der OCM-Reaktion

2.1.3.1 Analyse der Literatur mit dem Fokus der Brennwerterhöhung durch die OCM-Reaktion

Bezugnehmend auf die im Abschnitt 2.1.1 beschriebene Problematik der Verwendung des LPG-Beimischungsverfahrens zur Brennwerterhöhung von Erdgasen sollen im folgenden Abschnitt literaturbekannte OCM-Katalysatormaterialien sowie geeignete Reaktionsbedingungen identifiziert werden, mit denen Untersuchungen hinsichtlich der Eigenkonditionierung von CH₄ mittels der OCM-Reaktion durchgeführt werden können.

Da in den publizierten Literaturdaten zur OCM-Reaktion neben den Angaben zu den Reaktionsbedingungen (Kontaktzeit, CH₄:O₂-Verhältnis, Beimischung von Inert- oder sonstigen Gasen zum Reaktionsgasgemisch, Reaktionstemperatur und dem Druck im Reaktor) die erzielten Produktausbeuten sowie der CH₄-Umsatz und die jeweilige Produktselektivität beschrieben werden, muss für eine Beurteilung des Datensatzes zuerst ein Zusammenhang der katalytischen Daten mit dem Brennwert des Produktgasgemisches definiert werden. Wie in Gleichung (2.1.1) beschrieben wurde, setzt sich der Brennwert eines Gasgemisches additiv aus den anteiligen Brennwerten der Einzelgase zusammen. Unter

Berücksichtigung der Angaben vom Methanumsatz und der C₂-Selektivität lässt sich der Brennwert anhand der Literaturdaten nach Gleichung (2.1.2) definieren.

$$H_{s,Produktgas} = H_{s,CH_4} \cdot \chi_{CH_4} + H_{s,C_2} \cdot \chi_{C_2} + H_{s,CO_x} \cdot \chi_{CO_x} \quad (2.1.2)$$

$H_{s,i}$ steht für den Brennwert der Komponente i ($i = CH_4, C_2$ oder CO_x);

χ_i steht für den Anteil der Komponente i ($i = CH_4, C_2$ oder CO_x) am Produktgas

Als Randbedingungen wurden ein vollständiger Sauerstoffumsatz und ein unverdünntes Reaktionsgasgemisch angenommen. Weiterhin wurde definiert, dass nur CO_x (CO + CO₂) und C₂ (C₂H₆ + C₂H₄) als Produkte gebildet werden. Daraus ergibt sich $S(CO_x) = 100\% - S(C_2)$ ($S(CO_x)$ = Selektivität zu CO_x, $S(C_2)$ = Selektivität zu Ethan und Ethen). Um den in der Literatur nicht immer vollständigen Angaben zu den jeweiligen Selektivitäten für CO, CO₂, C₂H₄ oder C₂H₆ Rechnung zu tragen, wird ein Verhältnis zwischen C₂H₆ und C₂H₄, sowie zwischen CO und CO₂ von 1 definiert. Resultierend aus (den zuvor definierten) diesen Randbedingungen ergibt sich für C₂ ein Brennwert von 18,75 kWh·m⁻³ und für CO_x von 1,75 kWh·m⁻³. Die Brennwerte von CH₄ (11,146 kWh·m⁻³) sowie die der Einzelgase können der Abbildung 2-3 (b) entnommen werden. Nach Berücksichtigung der getroffenen Annahmen ergibt sich die in Gleichung (2.1.3) dargestellte Abhängigkeit des Brennwertes vom CH₄-Umsatz bei der jeweiligen Selektivität zu C₂. Um bei einem gegebenen Produktgasbrennwert und einem CH₄-Umsatz ($X(CH_4)$) die benötigte C₂-Selektivität ($S(C_2)$) zu berechnen, wird die Gleichung (2.1.3) nach der Variablen S_{C_2} umgestellt (Gleichung (2.1.4)). Der Verlauf, der auf diese Weise berechneten Produktgasbrennwerte, ist in Abbildung 2-7 dargestellt.

$$H_{s,Produktgas} = H_{s,CH_4} \cdot (1 - X(CH_4)) + \frac{1}{2} \cdot H_{s,C_2} \cdot S(C_2) \cdot X(CH_4) + H_{s,CO_x} \cdot (1 - S(C_2)) \cdot X(CH_4) \quad (2.1.3)$$

$$S(C_2) = \frac{H_{s,Produktgas} - (1 - X(CH_4)) \cdot H_{s,CH_4} - X(CH_4) \cdot H_{s,CO_x}}{\frac{1}{2} \cdot X(CH_4) \cdot H_{s,Produktgas} + \frac{1}{2} \cdot X(CH_4) \cdot H_{s,C_2} - X(CH_4) \cdot H_{s,CO_x}} \quad (2.1.4)$$

Zur Einordnung der katalytischen Ergebnisse der Literatur wurden die Daten aus Abbildung 2-6 nach folgenden Kriterien selektiert und in Abbildung 2-7 dargestellt: Als erstes Kriterium wurde ein O₂-Umsatz $\geq 99\%$ angesetzt, die Datensätze sind als graue Punkte dargestellt. Das Kriterium eines nahezu vollständigen Sauerstoffumsatzes hat den Hintergrund, dass zum einen die Identifizierung von Katalysatoren mit geeigneter Leistung erleichtert wird, zum anderen weist Sauerstoff keinen Brennwert auf. Weiterhin kann durch einen zu hohen Sauerstoffanteil im Produktgas die obere Explosionsgrenze unterschritten werden, so dass ein explosionsfähiges Gemisch entsteht. Für ein Gemisch aus Methan und reinen Sauerstoff bzw. Luft liegt die obere Explosionsgrenze bei 25 °C und 1,1 bar bei einem Methananteil von 65 bzw. 17%.⁸⁸ Für Ethan liegt die obere Explosionsgrenze bei 1,1 bar und 25 °C in Luft bei 14,8% und in Sauerstoff bei 64%.⁸⁸ Im nächsten Schritt wurden aus diesem Datensatz die in Patenten beschriebenen katalytischen Ergebnisse herausgefiltert und als schwarze Punkte abgebildet, da Patente meist eine Vielzahl von Materialkompositionen beschreiben und die verwendeten Bedingungen (z.B. eine spezielle Reaktionsführung oder ein sehr kompliziertes Reaktorkonzept) eine Reproduktion der geschützten Ergebnisse deutlich erschweren. Im dritten Selektionsschritt wurden die Daten, die eine C₂-Selektivität $\geq 72\%$ (geringste $S(C_2)$ um einen simulierten Brennwert von 11,2 kWh·m⁻³ zu erreichen) aufweisen, als grüne Punkte dargestellt.

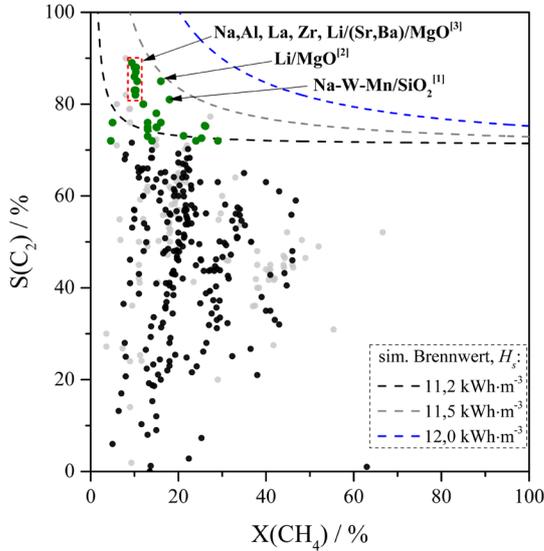


Abbildung 2-7: Darstellung der Literaturdaten nach Selektion der Datensätze nach 1) $X(\text{O}_2) \geq 99\%$ (graue Punkte), 2) ohne Patente Reaktion im FBR mit $X(\text{O}_2) \geq 99\%$ (schwarze Punkte) und 3) Daten von 2) mit $S(\text{C}_2) \geq 72\%$ (grüne Punkte) [1]-Fleischer *et al.* Ref. 89, [2]-Hoogendam *et al.* Ref. 90, [3]-A. M. Maitra Ref. 91; die gestrichelten Linien beschreiben den Verlauf des Produktgas-Brennwertes (11,2, 11,5 und 12,0 kWh m^{-3}) in Abhängigkeit $S_{\text{C}_2}(X_{\text{CH}_4})$ nach der Gleichung (2.2.3).

Aktivität von MgCO_3 bzw. $\text{Sr}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{CO}_3$ gegenüber MgO bzw. $\text{Sr}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{O}$ für die OCM-Reaktion durch die *in situ* Ausbildung von aktiven O^{2-} -Oberflächenspezies begründet ist, ohne dafür einen Beweis vorzulegen. Weiterhin beschrieb der Autor, dass ein effektiver Promotor eine schwache bis moderate Basizität aufweisen muss. Eine optimale Leistung wird durch die Aktivzentren der Metalloxide von Li, Na, La, oder Zr hervorgerufen.⁹¹ Allerdings wurden keine Untersuchungen hinsichtlich der Langzeitstabilität der verwendeten Katalysatoren vorgenommen.

Hoogendam *et al.*⁹⁰ beschrieben den Einfluss von Li und Zr (Li oder Zr/MgO) auf die OCM-Reaktion. Ein 3,2 Gew.% Li/MgO Katalysator wies unter den verwendeten Reaktionsbedingungen (Kontaktzeit = $0,32 \text{ g(Kat.)} \cdot \text{ml}(\text{CH}_4)^{-1} \cdot \text{s}$, $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{He}$ 0,67 : 0,07 : 0,26, Gesamtfluss = $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) bei einer Reaktionstemperatur von $800 \text{ }^\circ\text{C}$ bei einem CH_4 -Umsatz von 16% eine C_{2+} -Selektivität von 85% auf. Hergestellt wurde dieser Katalysator mittels Nassimprägnierung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mit einer wässrigen LiOH-Lösung.⁹² Weiterhin führten Hoogendam *et al.*⁹⁰ Untersuchungen an Materialien mit einem konstanten Zr-Mg-Verhältnis und einem variablen Li-Gehalt durch. Der Zr-Mg-Träger wurde aus einer Mischung von ZrO_2 und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in einer nassen Mischung und einer anschließenden Trocknung hergestellt. Die gewünschte Menge Li wurde durch Beimischung von Li_2CO_3 eingestellt. Die Autoren konnten in ihren Untersuchungen feststellen, dass Zr einen positiven Effekt auf die Methanaktivierung hervorruft, die Selektivität zu C_{2+} -Produkten aber deutlich niedriger als bei der Referenz Li/MgO lag. In Langzeituntersuchungen unter isothermen Bedingungen ($745 \text{ }^\circ\text{C}$) über 300 h konnte in Abhängigkeit vom Li-Gehalt eine Desaktivierung bzw. Aktivierung infolge eines Li-Austrags festgestellt werden. So konnte bei der höchsten Li-Beladung ein Verlust von 3 Gew.% Li, im Vergleich vom frischen (9 Gew.%-Li) zum gebrauchten (6 Gew.%-Li) Katalysator, beobachtet werden. Jedoch stellten die Autoren eine höhere Langzeitstabilität des Zr-haltigen Katalysators gegenüber dem Li/MgO fest. In ihrer Schlussfolgerung beschrieben sie, zum einen, dass eine hohe Konzentration an Li_2CO_3 auf der Katalysatoroberfläche des Li/Zr/MgO zu einer geringen katalytischen Aktivität führt und zum anderen, dass die Anwesenheit der $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ -Phase im Li/Zr/MgO eine erhöhte Stabilität im Vergleich zum

Wie der Abbildung 2-7 zu entnehmen ist, weisen die von Fleischer *et al.*⁸⁹, Hoogendam *et al.*⁹⁰ und A. M. Maitra⁹¹ beschriebenen Katalysatoren eine OCM-Performance auf, die einem simulierten Brennwert von $11,5 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ sehr nahe kommen, auf. Unter den von A. M. Maitra untersuchten Materialvariationen zeigten die Katalysatoren basierend auf einem $\text{Sr}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}$ -Carbonat-Träger mit den Aktivkomponenten Na, Li oder Zr bei einer Temperatur von $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 95:5$, $X(\text{O}_2) \sim 100\%$ bei einer Kontaktzeit von $0,055 \text{ g(Kat.)} \cdot \text{ml}(\text{CH}_4)^{-1} \cdot \text{s}$) einen CH_4 -Umsatz von jeweils 9,4, 10,0 bzw. 10,3%. Die C_{2+} -Selektivität lag bei 89, 88 bzw. 87%. Der verwendete $\text{Sr}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}$ -Carbonat-Träger wurde durch eine Co-Fällungsreaktion einer Sr-Mg-Nitratlösung mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung hergestellt. Das Trägermaterial wurde in einer Nassimprägnierung mit entsprechenden Mengen Na_2CO_3 , Li_2CO_3 und ZrCl_4 funktionalisiert. A. M. Maitra⁹¹ schlussfolgerte, dass die höhere

Li/MgO bewirkt. Die Autoren weisen ebenfalls darauf hin, dass das Problem der Desaktivierung des Li/MgO Katalysatorsystems auch durch Zr-Dotierung nicht vermieden werden konnte.⁹⁰

Das dritte Katalysatorsystem, das ein Produktgas erzeugte, das einem simulierten Brennwert von $11,5 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ sehr nahekommt, basiert auf einem SiO_2 -geträgerten Material mit den Oxiden von Na, W und Mn. In der von Fleischer *et al.*⁸⁹ beschriebenen Untersuchung zum „Chemical Looping als Reaktor-konzept für die oxidative Kupplung von Methan an einem Na-W-Mn/ SiO_2 Katalysator“ konnte im stationären Zustand der OCM-Reaktion in einem Wirbelschicht-Reaktor (Kontaktzeit = $0,80 \text{ g(Kat.)}\cdot\text{ml}(\text{CH}_4)^{-1}\cdot\text{s}$, Gesamtfluss = $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, CH_4 : O_2 : He - 3: 1: 4), bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ein vollständiger O_2 -Umsatz bei einem CH_4 -Umsatz von 18% und einer C_2 -Selektivität von 81% beobachtet werden. Die Arbeitsgruppe konnte in ihrer Untersuchung eine gute Übereinstimmung der katalytischen Performance aus den Experimenten im stationären Zustand der OCM-Reaktion und dem durch Jaso *et al.*⁹³ beschriebenen Untersuchungen aufzeigen. Jaso *et al.* verwendeten hierzu das gleiche Katalysatorsystem in einem mini Wirbelschicht-Reaktor und nutzten 50 g des Katalysators. Der verwendete Na-W-Mn/ SiO_2 -Katalysator wurde in einer speziellen Wirbelschicht-Schneidmühle nach dem durch Simon *et al.*⁹⁴ beschriebenen Verfahren hergestellt und weist die chemische Zusammensetzung von 2 Gew.-%-Mn, 5 Gew.-%- Na_2WO_4 auf SiO_2 (Silical Gel, Davisil, Grade 634) auf. Die Autoren nutzten die Ergebnisse aus den Experimenten im stationären Zustand zum Vergleich mit dem von ihnen angewandten (simulierten) Chemical-Looping-Konzept für die OCM-Reaktion. Hierbei wurde der Katalysator entweder mit molekularem O_2 oxidiert oder die Reaktion von CH_4 mit der Katalysatoroberfläche (Reduktion des Katalysators) unter Bildung von C_2 -Produkten vorgenommen. Das jeweilige Gasgemisch wurde getrennt voneinander zur Reaktion gebracht. Auf diese Weise konnte eine Erhöhung der C_2 -Ausbeute auf 21% ($X(\text{CH}_4) = 29\%$, $S(\text{C}_2) = 89\%$, $T = 775 \text{ }^\circ\text{C}$) im Vergleich zum Experiment im stationären Zustand erzielt werden, was die Autoren mit der Unterdrückung der C_2 -Oxidation mit molekularem O_2 in der Gasphase begründeten.⁸⁹

Nach Auswertung der genutzten Literaturdatenbank konnte die Materialkomposition Na-W-Mn/ SiO_2 als geeignetes Katalysatorsystem identifiziert werden, um eine Brennerhöhung mittels OCM-Reaktion zu ermöglichen. Mit diesem Katalysatorsystem können Untersuchungen zu reaktionstechnischen Optimierungen, mit dem Ziel der Erzeugung eines Produktgasgemisches mit einem Brennwert von ca. $11,5 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ und mit der für die direkte Einspeisung in das Erdgasnetz geeigneten CO_x -Konzentration durchgeführt werden. Das u.a. von Fleischer *et al.*⁸⁹ verwendete Katalysatorsystem Na-W-Mn/ SiO_2 wurde in zahlreichen weiteren Publikationen zur Untersuchung der OCM-Reaktion beschrieben und zeichnet sich gegenüber den MgO-basierenden Katalysatoren vor allem durch eine sehr hohe Langzeitstabilität (mehrere hundert Stunden) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen bei hohen Temperaturen (bis $875 \text{ }^\circ\text{C}$)⁹⁴⁻⁹⁸ und eine gute OCM-Performance ($X(\text{CH}_4)$ 20-40% bei $S(\text{C}_2)$ 66-80%) aus.³³

Im folgenden Abschnitt werden die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen des Na-W-Mn/ SiO_2 Katalysatorsystems in Bezug zur OCM-Reaktion sowie die für das System vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen vorgestellt und diskutiert.

2.1.3.2 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus der OCM-Reaktion am Na-W-Mn/ SiO_2 -Katalysator

Die bis zum Jahr 2012 erschienenen Veröffentlichungen zum Katalysatorsystem Na-W-Mn/ SiO_2 wurden von Arndt *et al.*⁹⁹ in einem Übersichtsartikel zusammengefasst. Erstmals wurde das Na-W-Mn/ SiO_2 Katalysatorsystem für die OCM-Reaktion von Fang *et al.*¹⁰⁰ beschrieben. Die Autoren konnten in ihren Untersuchungen eine maximale C_2 -Ausbeute von 23,9% ($T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, Kontaktzeit =

0,45 g(Kat.)·ml(CH₄)⁻¹·s, CH₄:O₂:N₂ - 3:1:2,6, X(CH₄) = 36,8%, S(C₂) = 64,9%) erzielen. Zur Herstellung des Katalysators verglichen die Autoren die Methoden einer physikalischen Mischung der Ausgangsmaterialien SiO₂ mit Na₂WO₄ und Mn-Salzen mit der Herstellung durch schrittweise Imprägnierung von SiO₂ mit 1) wässrigen Mn-Salzlösungen und 2) einer Na₂WO₄-Lösung. Es stellt sich heraus, dass der durch physikalisches Mischen hergestellte Katalysator über 30h unter OCM-Reaktionsbedingungen eine stabile Performance (CH₄-Umsatz bei t_{0,5h} = 36,8%, t_{30h} = 36,5%) zeigte, wohingegen der mittels Imprägnierung hergestellte Katalysatoren deutlich an Aktivität verlor (CH₄-Umsatz bei t_{0,5h} = 37,1%, t_{30h} = 13,7%). Die Autoren nannten als Ursache für die Desaktivierung des durch Imprägnierung hergestellten Katalysators eine schlechtere Verteilung von Na₂WO₄ auf dem SiO₂ Träger nach einer Reaktionszeit von 30 h. Interessanterweise zeigte sich der Effekt einer schlechteren Na₂WO₄-Verteilung bei Katalysatoren, die ebenfalls durch eine Imprägnierung hergestellt wurden, nicht.⁹⁴⁻⁹⁸ Vielmehr zeigten diese Katalysatoren eine homogene Na₂WO₄-Verteilung auf dem SiO₂-Träger und zeichneten sich als äußerst stabil über mehrere hundert Stunden unter Reaktionsbedingungen aus.⁹⁹ Die Aussage von Fang *et al.*¹⁰⁰ hinsichtlich der Stabilität der beiden Katalysatoren ist somit kritisch zu hinterfragen.

In den meisten Untersuchungen zum Einsatz von Na-W-Mn/SiO₂ in der OCM wurde das Material mittels Trockenimprägnierungsmethode hergestellt. Diese Methode weist den Vorteil auf, dass die Aktivkomponenten gut dispergiert auf dem Trägermaterial vorliegen und somit für die Edukte leicht zugänglich sind. Allerdings kann es dabei zu einem Austrag der Aktivkomponenten bei längeren Reaktionszeiten kommen, was zu einem Verlust der Aktivität führen kann. Um dieses Phänomen genauer zu verstehen, untersuchten Wang *et al.*¹⁰¹ Katalysatoren mit verschiedenen Na₂WO₄- und Mn_yO_x-Oberflächenkonzentrationen hinsichtlich der erzielten Aktivität und Stabilität. Zur Erzeugung der verschiedenen Oberflächenkonzentrationen wurden die Katalysatoren mittels Trockenimprägnierung, einer Suspensionsmethode und einer Sol-Gel-Methode hergestellt. Anhand von Röntgenbeugungsexperimenten der Katalysatorpulver konnten bei allen drei Materialien als Hauptphasen Mn₂O₃, Na₂WO₄ und hochkristallines α-Cristobalit identifiziert werden. In weiterführenden Untersuchungen der Materialien mittels Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie und temperaturprogrammierten Desorptionsexperimenten konnten Wang *et al.* die höchste Konzentration von Aktivkomponenten (Na, W und Mn) an der Katalysatoroberfläche bei dem durch Trockenimprägnierung hergestellten Material beobachten. Die Katalysatoren, die mit der Suspensions- und der Sol-Gel-Methode hergestellt wurden, wiesen nahezu gleiche Anteile auf der Oberfläche und im oberflächenfernen Hauptteil des Katalysatorkorns auf. Hinsichtlich der katalytischen Aktivität und Stabilität in der OCM-Reaktion verhielten sich die durch die Trockenimprägnierungs- und Suspensionsmethode hergestellten Katalysatoren sehr ähnlich. Der mittels Sol-Gel-Methode hergestellte Katalysator wies eine geringe Aktivität auf. Die beste Langzeitstabilität konnte bei dem mittels Suspensionsmethode hergestellten Katalysator beobachtet werden. In einer sehr detaillierten Studie zur Identifizierung der optimalen Zusammensetzung von Na, W und Mn für das Na-W-Mn/SiO₂ Katalysatorsystem konnten Ji *et al.*¹⁰² die höchsten C₂-Ausbeuten erzielen, wenn die Materialkomposition eine Zusammensetzung von Na(0,4-2,3 Gew.%), W(2,2-8,9 Gew.%) und Mn(0,5-3,0 Gew.%) auf SiO₂ enthielt.

Neben der optimalen Zusammensetzung der Aktivzentren hat der Grad der Kristallinität des SiO₂-Trägermaterials einen entscheidenden Einfluss auf die OCM-Performance der Katalysatoren. Während der Herstellung der Na-W-Mn/SiO₂ Katalysatoren wird das amorphe SiO₂ in eine kristalline α-Cristobalit-Phase überführt.¹⁰³ Diese Umwandlung wurde von Palermo *et al.*¹⁰³ untersucht. Diese Arbeitsgruppe konnte in ihrer Studie verschiedene Faktoren identifizieren, die den Einfluss von α-Cristobalit auf die OCM-Performance der Na-W-Mn/SiO₂ Katalysatoren belegen.¹⁰³ Zum einen konnte nachgewiesen werden, dass reines amorphes SiO₂ im Vergleich zu reinem α-Cristobalit eine höhere Aktivität zur Totaloxidation von Methan zu CO₂ aufweist. α-Cristobalit hat nahezu keine Aktivität unter OCM-Reaktionsbedingungen. Die Autoren konnten weiterhin belegen, dass Na-W-Mn/SiO₂ Katalysatoren, die

mit dem amorphen SiO_2 hergestellt wurden, eine höhere C_2 -Ausbeute als Na-W-Mn/ SiO_2 Katalysatoren auf Basis von α -Cristobalit erzielen. Die höhere katalytische Leistung führten Palermo *et al.*¹⁰³ auf eine bessere Verteilung von Na-W-Mn auf dem SiO_2 zurück. Bei beiden Na-W-Mn/ SiO_2 Katalysatoren konnte nach erfolgter Synthese SiO_2 in der α -Cristobalit gefunden werden. Palermo *et al.*¹⁰³ beschrieben weiterhin, dass Na als Initiator für die Umwandlung von amorphen SiO_2 zu α -Cristobalit agiert und die Bildung von α -Cristobalit bereits ab einer Temperatur von 750 °C stattfindet. Die Phasenumwandlung in Abwesenheit von Na-Ionen findet erst ab Temperaturen oberhalb von 1500 °C statt.¹⁰³ Die Autoren stellen die Hypothese auf, dass Na als chemischer Promoter für die Ausbildung von tetraedrisch koordinierten WO_4 als aktive Spezies für die OCM-Reaktion agiert. In einer nachfolgenden Veröffentlichung beschrieben Palermo *et al.*¹⁰⁴, dass neben Natrium auch andere Alkalimetalle, wie Kalium oder Rubidium, in K_2WO_4 - oder Rb_2WO_4 / SiO_2 Katalysatoren die OCM-Reaktion katalysieren können. Es wurde im Vergleich zum Na_2WO_4 / SiO_2 -Katalysator eine bis zu 20% höhere C_2 -Selektivität festgestellt.

Zusätzlich zu einer guten Verteilung der Aktivkomponenten auf der Katalysatoroberfläche muss das SiO_2 -Trägermaterial eine vollständige Phasenumwandlung von der amorphen SiO_2 - zur α -Cristobalit-Phase ermöglichen. In den von Yildiz *et al.*^{105, 106} veröffentlichten Arbeiten wurde der Einfluss der Struktureigenschaften verschiedener amorpher SiO_2 -Trägermaterialien auf die OCM-Reaktion am Na-W-Mn/ SiO_2 Katalysatorsystem eingehend beschrieben. Die Verwendung von SBA-15 als SiO_2 -Precursor führte zur Ausbildung einer nahezu homogenen Verteilung der Elemente Mn und W auf der Katalysatoroberfläche, wohingegen bei der Verwendung amorpher unstrukturierter SiO_2 (z.B. Silicagel) die Bildung von Partikeln beobachtet wurde. Weiterhin konnten Yildiz *et al.*¹⁰⁵ einen Zusammenhang zwischen Dispersität der Aktivkomponenten auf den verschiedenen SiO_2 -Trägern und den katalytischen Eigenschaften in der OCM-Reaktion beschreiben. Es zeigte sich, dass der auf SBA-15 basierende Katalysator eine fast zweifach höhere C_2 -Selektivität (60%) bei gleichem CH_4 -Umsatz (14%) gegenüber den anderen Katalysatoren auf Basis von amorphen SiO_2 -Trägern aufwies.¹⁰⁵

Der Reaktionsmechanismus, welcher der OCM-Reaktion an Na-W-Mn/ SiO_2 Katalysatoren zu Grunde liegt, wurde durch verschiedene Arbeitsgruppen^{74, 107-114} untersucht. Die Vorschläge, die aus den jeweiligen Arbeiten hervorgingen, weisen zum Teil nicht belegbare Annahmen bzw. Spekulationen über die unter Reaktionsbedingungen vorliegenden Aktivzentren auf und werden noch immer sehr kritisch diskutiert.⁹⁹ In allen vorgeschlagenen Mechanismen wird jedoch beschrieben, dass die Methanaktivierung an WO_x -Zentren und die Sauerstoffaktivierung an nicht vollständig oxidierten MnO_x -Zentren stattfindet. Ebenfalls belegt ist, dass die Bildung von C_2H_6 aus zwei Methylradikalen in einer Gasphasenreaktion erfolgt. Strittige Aspekte sind hierbei die während der OCM-Reaktion vorliegenden Oxidationszustände der Metalloxidzentren sowie die Rolle von Na.

Elkins und Hagelin-Weaver¹¹⁴ konnten in ihren vergleichenden Untersuchungen zur Struktur von Mn- Na_2WO_4 auf SiO_2 und MgO-Trägermaterialien mittels Röntgenbeugungsexperimenten belegen, dass auf dem SiO_2 Träger Mn_2O_3 ausgebildet wird, wohingegen die Ausbildung einer Mn^{3+} -Phase auf dem MgO unterdrückt wird. Die Autoren stellten die Hypothese auf, dass Mn_2O_3 eine aktive Rolle in der Sauerstoffaktivierung auf der Katalysatoroberfläche einnimmt. Sie stützten ihre Annahme auf die deutlichen Unterschiede der katalytischen Aktivität der Na-W-Mn-Katalysatoren auf den verschiedenen Trägern. Zum Beispiel zeigte Na-W-Mn/MgO einen sechsfach geringeren CH_4 -Umsatz im Vergleich zu Na-W-Mn/ SiO_2 . Zu dem gleichen Schluss kam S.-B. Li¹⁰⁷ in Untersuchungen mittels temperaturprogrammierten Desorptionsexperimenten am Na-W-Mn/ SiO_2 -Katalysator, aus denen hervorging, dass die Anwesenheit von Mn_2O_3 entscheidend für die O_2 -Aktivierung ist. Aus den Untersuchungen am MgO basierenden System, in dem redoxaktive MnO_2 -Spezies nachgewiesen wurden, schlussfolgerten Elkins und Heglin-Weaver, dass diese ebenfalls O_2 aktivieren können, die Mn^{4+} Zentren aber eine viel höhere Aktivität als die Mn^{3+} -Zentren aufweisen und deshalb zu einer sehr hohen CO_x -Selektivität führen.¹¹⁴

Eine Wechselwirkung zwischen den Mn- und W-Zentren beschrieb Li¹⁰⁷ in seiner Hypothese zum Mechanismus der OCM-Reaktion an Na-W-Mn/SiO₂, nach der ausgehend von den Mn₂O₃-Aktivzentren ein Sauerstoffübertragungseffekt auf die WO₄-Zentren stattfindet.¹⁰⁷ Eine modifizierte schematische Darstellung, des von Li¹⁰⁷ beschriebenen Zwei-Aktivzentren-Mechanismus für die OCM-Reaktion an Na-W-Mn/SiO₂-Katalysatoren ist in Abbildung 2-8 dargestellt. Demnach erfolgt die CH₄-Aktivierung am Gittersauerstoff der W-Zentren unter Bildung eines Methylradikals. Die entstandenen Methylradikale reagieren in einer Gasphasenreaktion zu Ethan. In einer weiteren Dehydrierungsreaktion von Ethan wird Ethen gebildet. An einem in der Nachbarschaft zum W-Zentrum befindlichen Mn-Zentrum wird der Gasphasensauerstoff aktiviert und das W-Zentrum regeneriert. Über diesen Mechanismus wurde in der Literatur intensiv debattiert, vor allem wegen der Limitierung der verfügbaren spektroskopischen Daten. Um die Glütigkeit dieses Mechanismus zu belegen und diesen ggf. zu verfeinern, sind weitere Studien zur Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Aktivkomponenten unter Einbeziehung von *in situ* bzw. *operando* Oberflächencharakterisierung notwendig. Hierbei ist der Anspruch an die Durchführung einer solcher Arbeit enorm hoch, weil zum einen das Netzwerk aus Oberflächen- und Gasphasenreaktion im stationären Zustand der OCM-Reaktion sehr komplex ist und zum anderen die Reaktionsbedingungen (T > 700 °C, ein geringer Verdünnungsgrad des Reaktionsgasgemisches) für die Anwendung von spektroskopischen *in situ* Methoden (z.B. Raman- oder IR-Spektroskopie) eine Herausforderung darstellen.

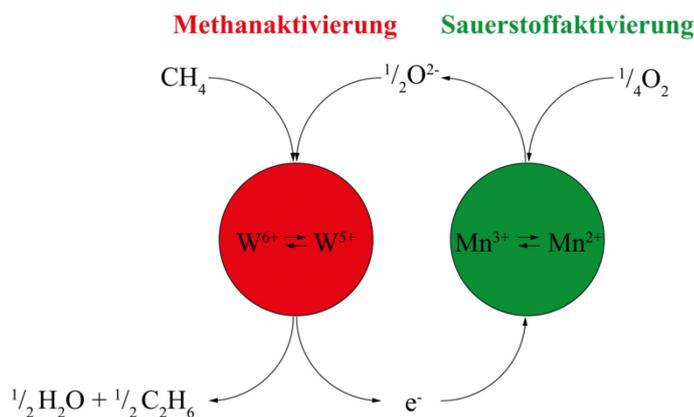


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung des von Li vorgeschlagenen Zwei-Aktivzentren-Mechanismus der OCM-Reaktion an Na-W-Mn/SiO₂ Katalysatoren.¹⁰⁷ In Rot ist die CH₄-Aktivierung an W Zentren, in Grün die O₂-Aktivierung an Mn-Zentren sowie der Redoxzyklus, der den Sauerstoff- und den Elektronentransport beinhaltet, dargestellt.

Zur Identifizierung, welche Beiträge der einzelnen Sauerstoffspezies (aus der Gasphase bzw. von der Katalysatoroberfläche) zur OCM-Reaktion geleistet werden, konnten Fleischer *et al.*⁷⁴ in ihren Untersuchungen am Na-W-Mn/SiO₂-Katalysatorsystem mittels temperaturprogrammierter Oberflächenreaktion (engl. temperature programmed surface reaction - TPSR) sowie durch Transienten-Experimente mit CH₄ bei isothermen Bedingungen substanzielle Erkenntnisse zur Reaktivität verschiedener Oberflächensauerstoffspezies erlangen. Die Durchführung der TPSR-Experimente erfolge an einem zuvor oxidierten Katalysator mit den Gasen CH₄, C₂H₆ oder C₂H₄ mit jeweils identischem Temperaturprogramm. Eine kontinuierliche Erfassung der Gaszusammensetzung wurde am Reaktorausgang mittels Massenspektrometer vorgenommen. Auf Basis der Gaszusammensetzung wurden bei der jeweiligen Temperatur der Umsatz des Edukts und die Ausbeute der Produkte bestimmt. Um sicherzustellen, dass nur die Aktivität der Gittersauerstoffspezies während der TPSR-Experimente bestimmt wurde, verwendeten Fleischer *et al.*⁷⁴ eine alternierende Gaszufuhr von O₂ oder Kohlenwasserstoff, wobei das System nach der Behandlung mit reinem O₂ solange mit He gespült wurde, bis kein an der Katalysatoroberfläche leicht gebundener O₂ desorbiert werden konnte. Als Ergebnis der TPSR-Experimente mit CH₄ schlussfolgerten die Autoren, dass auf der Katalysatoroberfläche zwei Arten von Gittersauerstoffspezies, eine selektive und eine unselektive Spezies für die CH₄-Aktivierung, existieren. Die Autoren nutzten die von Jerzy Haber⁴³ etablierten Bezeichnungen der „elektrophilen“ (selektiv für die OCM-Reaktion) und „nukleophilen“ Sauerstoffspezies (selektiv für die Dehydrierungs- und Totaloxidation) zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften. Im TPSR-Experiment mit C₂H₆ konnte einzig die Bildung von CO₂ als Kohlenstoffoxid beobachtet werden. Neben der CO₂-Bildung konnte Ethen als

Reaktionsprodukte der Dehydrierung von Ethan gefunden werden. Die Reaktion von Ethan zu Ethen kann durch eine oxidative, „nichtoxidative“ oder Gasphasendehydrierung ablaufen. Weitere Produkte waren Methan, Wasserstoff und Wasser. Im TPSR-Experiment mit C₂H₄ wurde die Bildung von CO₂, H₂, H₂O und geringe Mengen CH₄ festgestellt. Eine schematische Darstellung des von Fleischer *et al.*⁷⁴ vorgeschlagenen Reaktionspfads der OCM-Oberflächenreaktionen zeigt Abbildung 2-5.

Aus den Ergebnissen der TPSR-Experimente von Methan konnte für die Methanaktivierung und die Ethanbildung eine Aktivierungsenergie von 275 kJ·mol⁻¹ bestimmt werden.⁷⁴ Dieser Wert wird üblich für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der OCM-Reaktion, der C-H-Aktivierung, an Gittersauerstoff oder stark adsorbierte Sauerstoffspezies diskutiert.⁹⁷ Im Vergleich zum stationären Zustand der OCM-Reaktion (133-212 kJ·mol⁻¹) liegt dieser Wert deutlich höher. Fleischer *et al.*⁷⁴ erklären dies durch die Entfernung von leicht adsorbierten molekularem Sauerstoff an der Katalysatoroberfläche mit der Vorgehensweise im TPSR-Experiment. Diese leicht adsorbierten molekularen Sauerstoffspezies sind nach Fleischer *et al.*⁷⁴ für die Methanoxidation zu Kohlenmonoxid verantwortlich und weisen eine geringere Aktivierungsenergie auf. Im TPSR-Experiment stehen diese leicht adsorbierten Sauerstoffspezies nicht zur Verfügung. In Transienten-Experimenten mit reinem CH₄ bei 750 °C bestimmten Fleischer *et al.*⁷⁴ eine für die OCM-Reaktion verfügbare Menge von 20 O-Atomen pro·nm² an der Katalysatoroberfläche. Da die bestimmte Oberflächendichte für das untersuchte System zu hoch ist, schlussfolgerten die Autoren, dass ein Sauerstofftransport aus oberflächenfernen Gittersauerstoffschichten an die Katalysatoroberfläche wahrscheinlich ist.⁷⁴ Dieses Resultat unterstützt einen Reaktionsmechanismus für den Sauerstofftransport ähnlich dem Mars-van Krevelen Mechanismus in oxidativen Dehydrierungsreaktionen.³³

Die Tatsache, dass in der OCM-Reaktion neben C₂₊ und CO_x bei höherem CH₄-Umsatz große Mengen H₂O gebildet werden, das in den meisten kinetischen Modellen zur Beschreibung der OCM-Reaktion nicht berücksichtigt wurde, veranlassten Takanabe und Iglesia dazu, in verschiedenen Studien¹¹⁵⁻¹¹⁸ den Effekt von H₂O auf das OCM-Reaktionsnetzwerk eingehend zu untersuchen. In kinetischen Studien konnte der positive Effekt von H₂O auf den CH₄-Umsatz und C₂-Selektivität in der OCM-Reaktion am Na-W-Mn/SiO₂ Katalysator belegt werden.^{115, 116} Aus den Untersuchungen geht hervor, dass reaktive Oberflächensauerstoffspezies Wasser unter Bildung von Oberflächenhydroxyl- und Gasphasenhydroxylradikalen aktivieren können. Die gebildeten Gasphasenhydroxylradikale können durch eine C-H-Abstraktionsreaktion (Gleichung 2.1.5) wiederum CH₄ aktivieren.¹¹⁶



Die radikalvermittelte Methanaktivierung ist nur möglich, wenn neben dem Wasser auch Sauerstoff im Reaktionsgasgemisch vorhanden ist. Weiterhin wird der Einfluss dieser Reaktion bei hohem O₂-Umsatz geringer, weil die Reoxidation der Katalysatoroberfläche nicht mehr bzw. nur noch teilweise stattfinden kann. Eine schematische Darstellung der radikalvermittelten Methanaktivierung im OCM-Reaktionsnetzwerk nach Takanabe und Iglesia¹¹⁹ zeigt Abbildung 2-9.

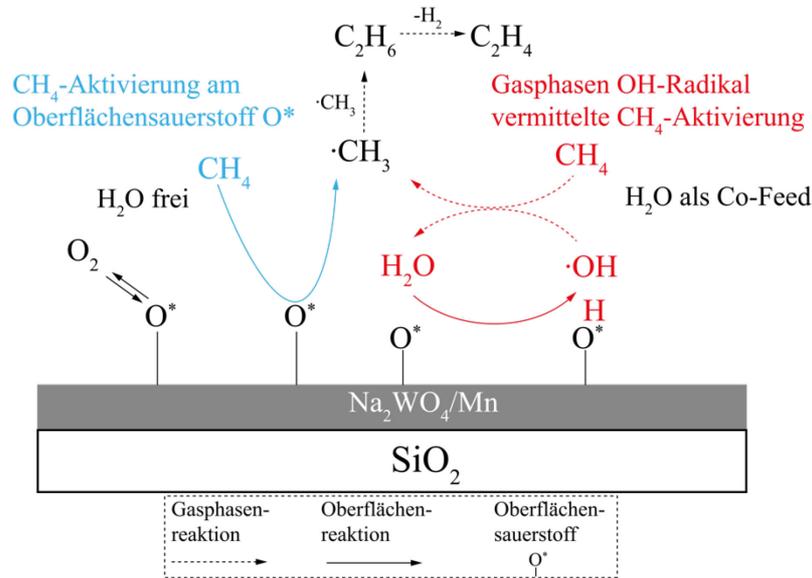


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der OCM-Reaktionsschritte zur Erzeugung von Methylradikalen mittels Oberflächensauerstoff (unter trockenen Bedingungen) und durch OH-Radikale in der Gasphase (unter wasserhaltigen Bedingungen) nach Wang *et al.*¹¹⁹ am $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Mn}/\text{SiO}_2$ Katalysatorsystem.

Nachfolgende Untersuchungen hatten zum Ziel, die Katalysatoreigenschaften, die für die Bildung der Hydroxylradikale aus H_2O verantwortlich sind, zu bestimmen. So konnten Liang *et al.*¹¹⁷ in ihren kinetischen Studien an $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren beschreiben, dass die Bildung von Hydroxylradikalen aus H_2O unter OCM-Reaktionsbedingungen nicht exklusiv am Na-W-Mn/ SiO_2 -Katalysatorsystem beobachtet werden kann. Den Ergebnissen der Studie zufolge ist die Anwesenheit von Mn für die radikalvermittelte C-H-Aktivierung nicht notwendig. Als Schlussfolgerung legten die Autoren nahe, dass Mn jedoch die oberflächenvermittelte C-H-Aktivierung im Na-W-Mn/ SiO_2 Katalysatorsystem unter wasserfreien Reaktionsbedingungen verbessert. Ähnliche Schlussfolgerungen wurden bereits von Jiang *et al.*^{108, 120} und Malekzadeh *et al.*¹²¹ getroffen.

Weiterhin stellte sich heraus, dass neben $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ auch $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ oder $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ähnliche Eigenschaften der radikalvermittelten C-H-Aktivierung bei Wasserdosierung zum Eduktgemisch zeigen.¹¹⁷ Anhand der Ergebnisse schlussfolgerten die Autoren, dass für die Bildung von Gasphasenhydroxylradikalen die im Katalysatorsystem enthaltenen Alkalimetallzentren verantwortlich sind. Diese Behauptung konnte in einer erst kürzlich erschienenen Arbeit von Takanabe *et al.*¹¹⁸ über die *in situ* Charakterisierung von $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ mittels Laser-induzierter Fluoreszenz-Spektroskopie unterstützt werden. Hierbei konnte ein Nachweis von Hydroxylradikalen in der Gasphase erbracht werden, nachdem $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ mit einem $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ Reaktionsgemisch bei einer Temperatur von $800\text{ }^\circ\text{C}$ in Kontakt gebracht wurde. Im Ergebnis ihrer Arbeit stellten die Autoren die Hypothese auf, dass Na-Zentren nicht nur eine aktive Rolle bei der Erzeugung von Hydroxylradikalen, sondern auch bei der Sauerstoffaktivierung ausüben. Diese Annahme beschrieben die Autoren anhand der Reaktionen in den Gleichungen (2.1.6 bis 2.1.9).



Als Beleg für die Bildung von Na_2O_2 im Katalysatorsystem $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ unter Reaktionsbedingungen konnten die Autoren mittels *in situ* Röntgenbeugungs- und AP-XPS Experimenten (AP steht für den englischen Begriff „ambient-pressure“, was einem Druck von ~ 10 mbar entspricht) deren Nachweis erbringen. Weiterhin konnte in den Experimenten festgestellt werden, dass für Na_2WO_4 typische Reflexmuster ab einer Temperatur von 800 °C nicht mehr nachweisbar waren, wohingegen die Struktur des Trägermaterials unverändert blieb. Beim Abkühlen konnten die charakteristischen Reflexmuster von Na_2WO_4 -Kristalliten wieder nachgewiesen werden. Die beschriebenen Resultate suggerieren, dass die Na_2WO_4 Kristallite ab 800 °C in einer Schmelze vorliegen. Um einen indirekten Nachweis der Bildung von Na_2O_2 auf der Katalysatoroberfläche unter OCM-Reaktionsbedingungen (Reaktionsgasgemisch bestehend aus $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$) zu erbringen, führten die Autoren AP-XPS Experimente durch und konnten einen Unterschied der Elektronenbindungsenergie für die Na 1s Elektronen von 1 eV ($1072\text{ eV}(20\text{ °C})$, $1073\text{ eV}(800\text{ °C})$) beobachten. Das Signal der Na 1s Elektronen konnte durch Vergleich mit literaturbekannten Spektren als das von Na_2O_2 identifiziert werden. Neben der Bildung von Na_2O_2 konnte eine Anreicherung von Na und eine Abreicherung von W auf der Katalysatoroberfläche beobachtet werden, woraus die Autoren schlussfolgerten, dass unter Reaktionsbedingungen auf der Katalysatoroberfläche ein Film aus geschmolzenem Na_2O_2 vorliegt.

2.1.4 Zusammenfassung und Zielsetzung

Die Brennwerterhöhung von niederkalorigen methanreichen Gasen mittels der OCM-Reaktion beruht auf der Umwandlung von Methan in Ethan/Ethen, wobei möglichst geringe Konzentrationen der Nebenprodukte CO und CO_2 erzeugt werden sollen. Das intensive Literaturstudium der OCM-Reaktion führte zu folgenden Erkenntnissen:

- Die technisch einfache Durchführung der OCM-Reaktion in einem Festbettreaktor an einem heterogenen Katalysator erlaubt die Erzeugung von Produktgasgemischen, die laut der literaturbekannten Ergebnisse eine deutliche Brennwerterhöhung von Methan ermöglicht.
- Das Na-W-Mn/ SiO_2 Katalysatorsystem bietet das größte Potential Produktgemische zu erzeugen, die einen hohen Anteil C_2 und einen geringen Anteil CO_x aufweisen. Zusätzlich zu den guten katalytischen Ergebnissen zeichnet sich Na-W-Mn/ SiO_2 durch eine sehr hohe Langzeitstabilität ($\text{TOS} > 1000\text{ h}$) aus.

Im Detail konnten aus den zahlreichen Publikationen folgende Einflussfaktoren auf die OCM-Reaktion identifiziert werden, die zu verbesserten C_2 -Selektivitäten führen:

- i) Reaktionstemperaturen $> 750\text{ °C}$ verringern die CO_x -Bildung.
- ii) Geringe Sauerstoffanteile im Reaktionsgasgemisch reduzieren den CH_4 -Umsatz und erhöhen die C_2 -Selektivität.
- iii) H_2O -Zugabe zum Reaktionsgasgemisch erhöht die CH_4 -Reaktionsgeschwindigkeit und verbessert die C_2 -Selektivität.

Ziel der weiteren Arbeiten ist es mittels OCM-Reaktion ein Produktgasgemisch zu erzeugen, das einen vergleichbaren Brennwert zum H-Erdgas sowie O_2 - und CO_x -Konzentrationen unterhalb der vorgegebenen Grenzwerte aufweist. Dazu wurden, wie im nachfolgenden Abschnitt beschrieben, die oben genannten Einflüsse auf die OCM-Reaktion, die zu einer hohen C_2 -Selektivität bei geringen CH_4 -Umsätzen führen können, experimentell untersucht. Zunächst wurde das Na-W-Mn/ SiO_2 -Katalysatorsystem synthetisiert, dessen Materialeigenschaften mit verschiedenen Methoden charakterisiert und mit den literaturbekannten Eigenschaften von Na-W-Mn/ SiO_2 verglichen und

diskutiert. Darauffolgend wurden die katalytischen Eigenschaften des Na-W-Mn/SiO₂-Katalysators in der OCM-Reaktion bestimmt und die genannten Einflüsse (Reaktionstemperatur, CH₄-O₂-Verhältnis und die Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch) eingehend untersucht. Anhand der erzielten Ergebnisse wurde eine Bewertung der möglichen Nutzung der OCM-Reaktion am Na-W-Mn/SiO₂-Katalysator zur Brennwerterhöhung von niederkalorigen Bio- oder Erdgasen getroffen.

2.2 OCM an Na-W-Mn/SiO₂ zur Brennwerterhöhung

Der zur Brennwerterhöhung von niederkalorigen methanreichen Gasen verwendete Na-W-Mn/SiO₂ Katalysator wurde in einer schrittweisen Trockenimprägnierung eines amorphen, kommerziell erhältlichen SiO₂ (Davisil® Grade 646) mit i) Mn(NO₃)₂-Lösung und ii) mit Na₂WO₄-Lösung, in Anlehnung an die von Pak *et al.*⁹⁷ beschriebenen Methode, hergestellt. Die detaillierte Methode der Herstellung ist im Anhang A2.1 beschrieben. Im folgenden Abschnitt werden die Materialeigenschaften des Na-W-Mn/SiO₂ Katalysators beschrieben.

2.2.1 Charakterisierung der Eigenschaften von Na-W-Mn/SiO₂

Das zur Herstellung des Na-W-Mn/SiO₂ Katalysators verwendete SiO₂ weist eine spezifische Oberfläche (SA_O) von 318 m²·g⁻¹ auf. Die Oberfläche wurde aus der N₂-Adsorptionsisotherme nach der BET-Methode berechnet.¹²² Das SiO₂ bildet eine nach der IUPAC Konvention¹²³ als Typ IV (a) N₂-Adsorptionsisotherme aus (siehe Abbildung A2- 1(a)). Materialien, die eine solche Isotherme ausbilden, weisen Mesoporen auf.¹²³ Die mithilfe der BJH-Methode¹²⁴ an der Desorptionsisotherme bestimmten Porengrößenverteilung (siehe Abbildung A2- 1 (b)) ergab eine mittlere Porengröße von 11,1 nm. Anhand der XRD-Daten kann ein amorphes SiO₂ identifiziert werden, welches durch ein breites Signal im Beugungsbild im Bereich von 15 bis 35° 2Theta gekennzeichnet ist (siehe Abbildung A2- 2).¹⁰⁸ In einer Korngrößenbestimmung mittels REM-Untersuchungen konnten SiO₂-Partikel zwischen 200-300 µm beobachtet werden (siehe Abbildung A2- 3).

Na-W-Mn/SiO₂ hat eine Elementzusammensetzung von 2,23 mol.-%-Na, 1,01 mol.-%-W, 3,49 mol.-%-Mn und 93,1 mol.-%-Si und weist eine SA_O von 1,8 m² g⁻¹ auf. Die N₂-Adsorptions- und Desorptionsisotherme (siehe Abbildung A2- 4) lassen sich nach der IUPAC als Typ III klassifizieren.¹²³ Materialien, die ein solches Verhalten der N₂-Sorption unter isothermen Bedingungen hervorrufen, sind meist nichtporöse oder makroporöse Materialien. Die schwach ausgebildete Hysterese zwischen der Adsorption- und Desorptionsisotherme ist nach der IUPAC als Typ H3 einzuordnen, die hauptsächlich durch Füllung von Hohlräumen hervorgerufen wird. Bei makroporösen Materialien mit nicht vollständiger Porenkondensation des Adsorbats im Porennetzwerk ist diese Form der Hysterese ebenfalls typisch.¹²³

REM-Untersuchungen belegen darüberhinaus die Ausbildung eines makroporösen Materials (siehe Abbildung 2-10). Hierbei kann im Vergleich mit dem reinen Trägermaterial (siehe Abbildung A2- 3) eine deutliche Änderung der Oberfläche beobachtet werden. Das reine SiO₂ besteht aus Partikeln, die eine mikroporöse Oberflächenstruktur mit anhaftenden Aggregaten von SiO₂-Nanopartikeln ausbilden. Während der Katalysatorsynthese entsteht jedoch eine SiO₂-Schwammstruktur mit einem Porennetzwerk mit Hohlräumen zwischen 1 bis 5 µm. Auf der gebildeten SiO₂-Schwammstruktur finden sich zudem bis zu 0,5x0,5 µm große Bereiche, die in ihrer Erscheinung an eine abgekühlte Schmelze erinnern (siehe Abbildung A2- 5). Auf der SiO₂-Schwammstruktur sind 100-420 nm große Partikel, mit zum Teil gut ausgebildeten Kristallflächen, vorhanden (siehe Abbildung 2-10 und Abbildung A2- 5). Neben den kleinen Partikeln sind weitere Strukturen mit einer Ausdehnung von 3,3x4,5 µm bis zu 10x11 µm ausgebildet, die flächig auf der Hohlraumstruktur verteilt sind oder diese teilweise nahezu komplett

bedecken (siehe Abbildung 2-10 links). Hinsichtlich der Größe der Katalysatorpartikel konnte keine wesentliche Abweichung vom reinen SiO₂-Träger festgestellt werden (siehe Abbildung A2- 3 und Abbildung A2- 5).

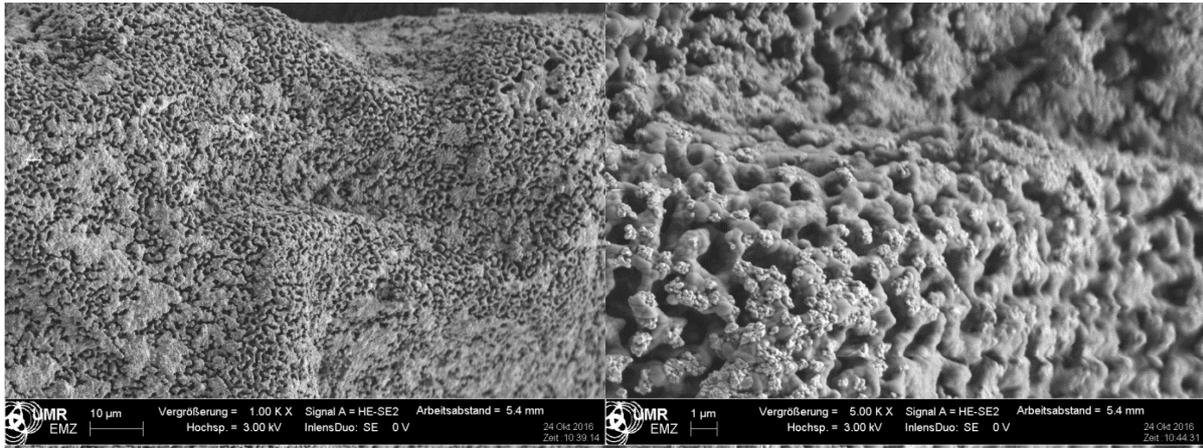


Abbildung 2-10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Na-W-Mn/SiO₂ Oberfläche.

Mittels Röntgenbeugungsexperimenten an Na-W-Mn/SiO₂ konnte die Umwandlung des amorphen SiO₂ in hochkristallines α -Cristobalit festgestellt werden. Weiterhin konnten die Kristallphasen von α -Quarz, Na₂WO₄, α -Mn₂O₃ und Mn²⁺Mn³⁺₆SiO₁₂ (Braunit) nachgewiesen werden. Zur besseren Visualisierung der Zuordnung der Kristallphasen ist in Abbildung 2-11 die normierte Intensität aus dem Röntgenbeugungsexperiment an Na-W-Mn/SiO₂ logarithmisch gegen den Winkel 2 θ aufgetragen, die Rohdaten sind in Abbildung A2- 7 dargestellt. Als Hauptbestandteil des Materials konnte α -Cristobalit identifiziert werden.

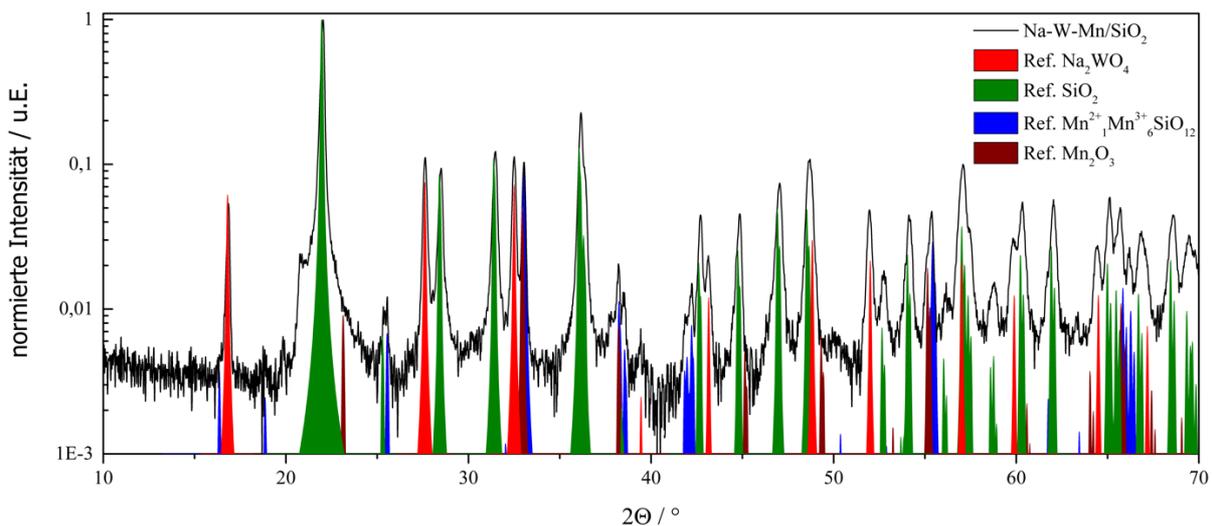


Abbildung 2-11: Identifizierung der einzelnen Kristallphasen in Na-W-Mn/SiO₂ (schwarze Kurve) anhand eines Röntgenbeugungsexperiments am pulverförmigen Katalysatormaterial (Ref. Na₂WO₄¹²⁶, Ref. SiO₂ - α -Cristobalit¹²⁷, Ref. Mn²⁺Mn³⁺₆SiO₁₂¹²⁸, Ref. Mn₂O₃¹²⁹).

Wie bereits im Abschnitt 2.1.3.2 erwähnt, findet die Cristobalit-Bildung aus amorphem SiO₂ in einer Na-induzierten Reaktion oberhalb von 750 °C statt.¹⁰³ Na-W-Mn/SiO₂-Katalysatoren, die auf Cristobalit basieren, weisen eine geringere Bildung von CO_x-Produkten in der OCM-Reaktion im Vergleich zu Katalysatoren auf Basis von amorphem SiO₂ auf.^{89, 103, 105, 106, 125} Im geringen Maße konnte eine Mn-SiO₂ Phase nachgewiesen werden, die als Braunit bezeichnet wird. Dieses Mangan-Silikat kristallisiert

in einem tetragonalen Kristallsystem, in dem Mangan(II) und -(III)-Ionen vorhanden sind. Neben Braunit konnten geringe Anteile α - Mn_2O_3 nachgewiesen werden. Die in der Literatur beschriebenen Na-W-Mn/SiO₂-Katalysatoren wiesen meist nur Reflexmuster von Mn_2O_3 auf.⁹⁹ Die im hergestellten Material nachgewiesenen Na₂WO₄-Kristallite bilden ein kubisches Kristallsystem aus, in dem tetraedrisch koordinierte Orthowolframat-Anionen gebildet werden. Die für die Methanaktivierung aktiven WO_x-Zentren werden jedoch aus Na₂WO₄ während der OCM-Reaktion gebildet.

Unter OCM-Reaktionsbedingungen ($T > 700$ °C, $P = 1,2$ bar) liegt Na₂WO₄ nicht in kristalliner Form, sondern als stabile Salzschnmelze vor.¹¹⁸ Im reinen Na₂WO₄ nimmt hierbei die Dichte der zähflüssigen Schmelze von 3,89 (710 °C) auf 3,72 g·cm⁻³ (879 °C) ab.¹³⁰⁻¹³² Der Vergleich mit der Dichte von kristallinem Na₂WO₄ bei 20 °C von 4,18 g·cm⁻³ stellt einen deutlichen Unterschied dar, der eine Vergrößerung der Abstände zwischen den Na₂WO₄-Einheiten widerspiegelt. Takanahe *et al.*¹¹⁸ konnten mittels *in situ* XRD die Bildung einer Na₂WO₄ Schmelze im Na₂WO₄/SiO₂ Katalysator unter OCM-Reaktionsbedingungen nachweisen. Beim Abkühlen des Katalysators wurde die Ausbildung von kristallinem Na₂WO₄ beobachtet.¹¹⁸

Zur Bewertung der Stabilität des verwendeten Katalysators wurde frisch hergestelltes Na-W-Mn/SiO₂ mit unter verschiedenen Reaktionsbedingungen getestetem Na-W-Mn/SiO₂ verglichen. Um mögliche strukturelle Änderungen zu identifizieren, wurden die gebrauchten Katalysatoren mittels XRD und REM Untersuchungen charakterisiert. In den durchgeführten OCM-Untersuchungen konnte unter allen Reaktionsbedingungen kein Anzeichen einer Desaktivierung der Katalysatoren festgestellt werden. Neben den bereits im frischen Katalysatormaterial vorhandenen Na₂WO₄, α - Mn_2O_3 und $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_6\text{SiO}_{12}$ -Kristallphasen sind in den gebrauchten Katalysatoren höhere Anteile von α -Quarz und die Ausbildung einer MnWO_4 -Phase festzustellen (Abbildung 2-12). Eine Zuordnung der Kristallphasen im Bereich von 26-34° 2 θ ist in Abbildung 2-12 (b) dargestellt. Im geringeren Maße kann bei allen gebrauchten Katalysatoren ein reduzierter Anteil Braunit und ein höherer Anteil von α - Mn_2O_3 beobachtet werden. M. Yildiz *et al.*¹³³ beschrieben in ihren *in situ* XRD-Untersuchungen unter OCM-Bedingungen an verschiedenen Na-W-Mn/SiO₂-Katalysatoren, dass Katalysatoren, bei denen MnWO_4 während der OCM Reaktion gebildet wurde, eine erhöhte Aktivität zeigen.

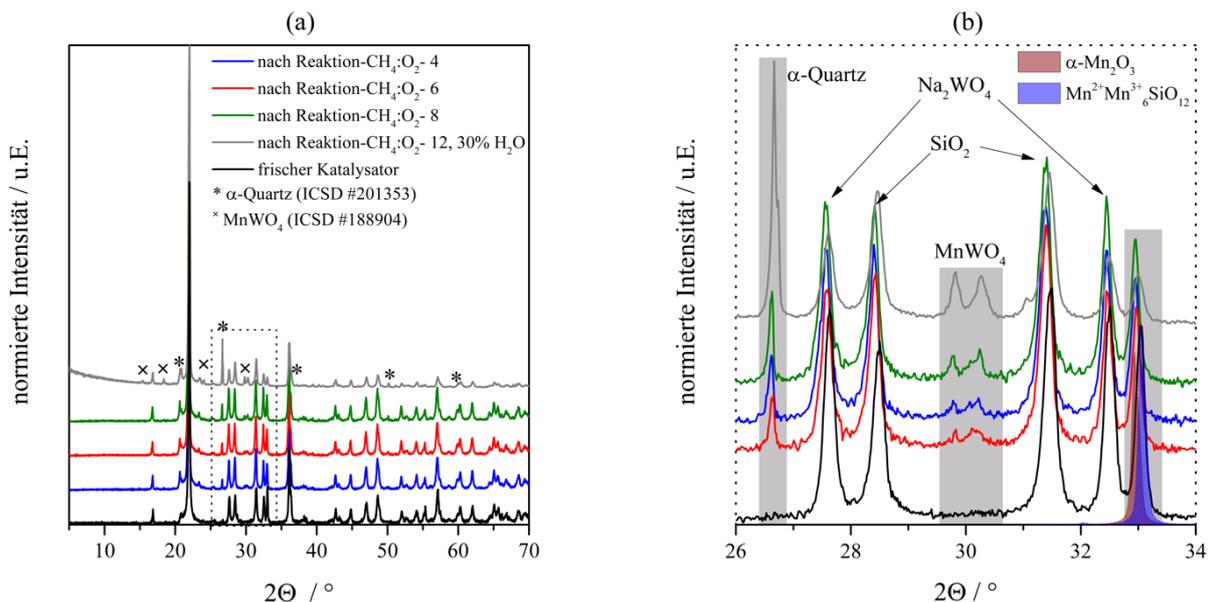


Abbildung 2-12: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des frischen Na-W-Mn/SiO₂-Katalysators mit gebrauchten Katalysatoren, die unter den Reaktionsbedingungen CH₄:O₂-4, CH₄:O₂-6, CH₄:O₂-8 (CH₄ = 20, 40 und 70%, N₂ = 18,3-77,5%, max. Temperatur 800 °C, TOS = 79 h) und CH₄:O₂-12 mit 30%-H₂O (CH₄ 40%, N₂ 26,7%, max. Temperatur

800 °C, TOS = 7,6 h) in der OCM-Reaktion getestet wurden, im Bereich von 5 bis 70° 2 Θ (a) und Vergrößerung im Bereich von 26 bis 34° 2 Θ (b).

Der höchste MnWO₄-Anteil konnte nach der Testung unter den Reaktionsbedingungen: CH₄:O₂-12 mit 30 Vol.-%-H₂O (mit maximaler Reaktionstemperatur von 800 °C über eine Gesamtreaktionszeit von 7,6 h) bestimmt werden. Die ebenfalls beobachtete Erhöhung des α -Mn₂O₃ Anteils deutet auf eine erhöhte Oxidation der Mn-Zentren während der OCM-Reaktion hin. Die Verringerung der Kristallgittersymmetrie vom hochsymmetrischen Braunit zum weniger symmetrischen α -Mn₂O₃-Kristallgitter kann die Bildung von α -Mn₂O₃ begünstigen. Der Vergleich der Na₂WO₄-Kristallitgrößen, berechnet nach der Scherrer-Gleichung an den (111)-, (022)- und (113)-Reflexen vor und nach der OCM Reaktion unter den verschiedenen Reaktionsbedingungen, ergab keine signifikante Änderung (frisch: 41,4 nm, CH₄:O₂ 4-1: 41,2 nm, CH₄:O₂ 6: 38,3 nm, CH₄:O₂ 8: 38,8 nm und 30%H₂O, CH₄:O₂ 12: 39,1 nm).

Eine Veränderung der Katalysatorkorngröße im frischen und gebrauchten Zustand konnte mittels REM ebenfalls nicht beobachtet werden. Jedoch konnte am Katalysator nach der OCM Reaktion (siehe Abbildung 2-13 und Abbildung A2- 8), unter den Reaktionsbedingungen: CH₄:O₂-12 mit 30 Vol.-%-H₂O (CH₄ 40 Vol.%, N₂ 26,7 Vol.%, max. T = 800 °C, TOS = 7,6h, $\tau = 0,50-1,25 \text{ g}_{\text{Katalysator}} \cdot \text{ml}_{\text{CH}_4}^{-1} \cdot \text{s}$), eine deutliche Änderung der Oberfläche im Vergleich zum frischen Katalysator (Abbildung 2-10) festgestellt werden. Der Vergleich zeigt, dass die Porenstruktur des Katalysators nahezu unverändert bleibt, die im frischen Katalysator beobachteten facettierten Kristallite im gebrauchten Katalysator mittels REM aber nicht nachweisbar sind. Es ist daher vorstellbar, dass durch die Ausbildung einer zähflüssigen Na₂WO₄-Schmelze eine bessere Verteilung der Aktivzentren auf der SiO₂ Oberfläche stattfindet, wobei die Na₂WO₄-Schmelze beim Erstarren flache Schichten ausbildet.

Durch EDX-Spektroskopie am gebrauchten Katalysatormaterial (CH₄:O₂:N₂:H₂O 40:3,34:26,7:30 Vol.%, T = 750-800 °C, TOS = 7,6h, $\tau = 0,50-1,25 \text{ g}_{\text{Katalysator}} \cdot \text{ml}_{\text{CH}_4}^{-1} \cdot \text{s}$) konnten alle auch im frischen Katalysator vorhandenen Elemente (O, Si, Na, W und Mn) an den oberflächennahen Schichten in ähnlichen Konzentrationen wie im frischen Katalysator nachgewiesen werden (siehe Abbildung A2- 6 und Abbildung A2- 9). Dies zeigt, dass auch nach der deutlichen optischen Veränderung der Katalysatoroberfläche kein Elementaustag stattgefunden hat und belegt ebenfalls die Stabilität des Katalysators in dieser Hinsicht.

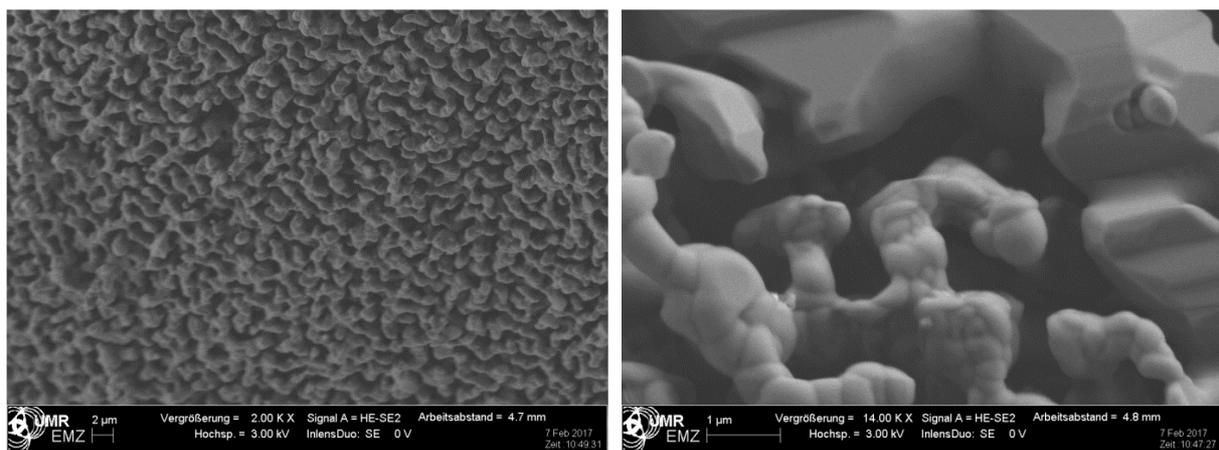


Abbildung 2-13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des gebrauchten Na-W-Mn/SiO₂-Katalysators nach Testung unter den Reaktionsbedingungen: T = 750-800 °C, $m_{\text{Katalysator}} = 0,2 \text{ g}$, $F_{\text{Total}} = 24,1-60,3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, TOS = 7,6 h, 30 Vol.-%-H₂O, 40 Vol.-%-CH₄, 3,34 Vol.-%-O₂ und 26,7 Vol.-%-N₂ (CH₄:O₂= 12).

2.2.2 Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die OCM-Reaktion an Na-W-Mn/SiO₂ zur Brennwerterhöhung

In den folgenden Abschnitten werden die in den Untersuchungen zur katalytischen Aktivität des Na-W-Mn/SiO₂-Katalysators für die OCM Reaktion erzielten Ergebnisse exemplarisch an den wichtigsten Einflussgrößen und experimentellen Daten beschrieben und diskutiert. Als wichtige Einflussgrößen wurden anhand der literaturbekannten Daten die Reaktionstemperatur, das CH₄:O₂-Verhältnis im Reaktionsgas sowie die Wasserzugabe zum Reaktionsgemisch identifiziert. Alle drei Parameter haben einen starken Einfluss auf den CH₄-Umsatz und die Produktverteilung. Die dazugehörigen erzielten katalytischen Datensätze sind in Form von Tabellen im Anhang A2.2 dokumentiert. Die experimentellen Ergebnisse wurden mit dem in Abschnitt A1 beschriebenen Versuchsaufbau bestimmt.

Zur Bestimmung der Umsatzdaten ohne Katalysator wurden die verwendete Quarzwolle (Halterung des Katalysatorbetts), der Quarzsand (Vorheizbett) und SiC (Verdünnung des Katalysatorbetts) untersucht. Hierzu wurden Gasgemischen mit einem CH₄:O₂-Verhältnis von 4, 6 und 8 bei einem CH₄-Anteil von 40% in N₂-Verdünnung bei 750, 775 und 800 °C mit Gesamtflüssen zwischen 33,7-74,1 ml min⁻¹ an den oben genannten Materialien umgesetzt. Die experimentellen Daten dieser Versuche sind in den Tabelle A2- 2 bis Tabelle A2- 4 dargestellt. Es konnten CH₄-Umsätze von 0,06 bis 0,81% festgestellt werden, als Hauptprodukte wurden C₂H₆ und CO, als Nebenprodukte C₂H₄ und CO₂ beobachtet.

2.2.2.1 Einfluss des Methan-Sauerstoff-Verhältnisses und der Temperatur

Die in den Versuchen beobachteten Effekte der Reaktionstemperatur auf die OCM-Reaktion wurden beispielhaft an einem Gemisch mit einem CH₄: O₂- Verhältnis von 6 (p(Gesamt) = 1,2 bar, 40 Vol.-%-CH₄: 6,67 Vol.-%-O₂: 53,3 Vol.-%-N₂) bei den Reaktionstemperaturen 750, 775 und 800 °C beschrieben und diskutiert. Die bei einem CH₄: O₂- Verhältnis von 6 festgestellten Effekte wurden auch bei anderen Reaktionsgemischen beobachtet (siehe Anhang A2.2), jedoch sind unter den oben genannten Bedingungen aufgrund der großen Spannweite der Methan- und Sauerstoffumsätze die Effekte deutlicher zu erkennen.

Mit steigender Reaktionstemperatur konnte bei einer vergleichbaren modifizierten methanbezogenen Kontaktzeit (τ) ein Anstieg des CH₄-Umsatzes beobachtet werden (siehe Abbildung 2-14 (a)). Die Temperaturerhöhung bewirkt eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation. So steigt die CH₄-Umsatzrate von 1,86 $\mu\text{mol}(\text{CH}_4)\cdot\text{g}(\text{Katalysator})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ bei 750 °C auf 2,68 $\mu\text{mol}(\text{CH}_4)\cdot\text{g}(\text{Katalysator})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ bei 800 °C. Die CH₄-Umsatzraten wurde aus der in Abbildung 2-14 (a) dargestellten Abhängigkeit des Methanumsatzes von der modifizierten Verweilzeit bis zu einem maximalen Methanumsatz von ca. 5% bestimmt. Die in der Literatur¹³⁴⁻¹³⁶ beschriebenen Werte der Aktivierungsenergie von Methan im stationären Zustand der OCM-Reaktion an Na-W-Mn/SiO₂-Katalysatoren liegen zwischen 133-212 kJ·mol⁻¹. Die aus den Versuchen mit einem CH₄:O₂-Verhältnis von 4, 6 und 8 bestimmten Aktivierungsenergien für Methan lagen bei Werten von 159(±6), 149(±13) bzw. 152(±11) kJ·mol⁻¹ (siehe Abbildung 2-14 (b)) im Bereich der Literatur bekannten Energien. Neben dem höheren CH₄-Umsatz beeinflusst eine höhere Reaktionstemperatur auch die Selektivität der gebildeten Produkte. Zur Veranschaulichung des Einflusses der Temperatur auf die Produktverteilung sind in Abbildung 2-15 (a) die Selektivität zu C₂H₆ und C₂H₄ und in (b) zu CO und CO₂ in Abhängigkeit vom Methanumsatz dargestellt.

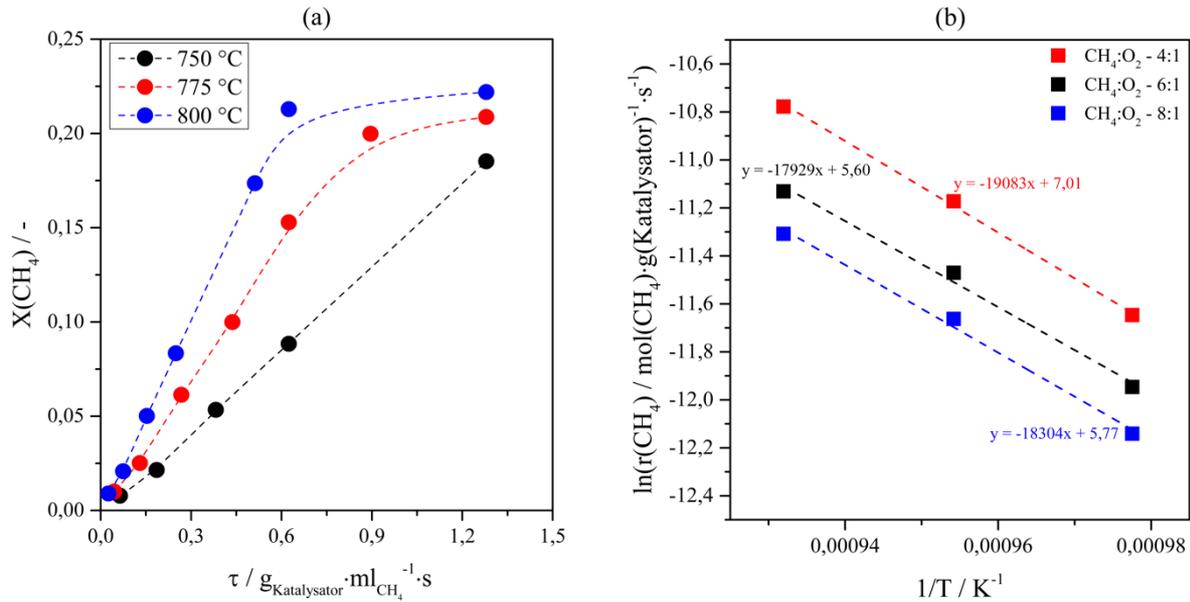


Abbildung 2-14: Einfluss der Reaktionstemperatur auf: (a) CH₄-Umsatz in Abhängigkeit von der modifizierten CH₄-Kontaktzeit (τ) bei 750, 775 und 800 °C, 1,2 bar, CH₄:O₂:N₂ = 40:6,7:53,3 Vol.% und (b) Arrhenius-Darstellung der CH₄-Umsatzrate bei 750, 775 und 800 °C, 1,2 bar, CH₄:O₂ = 4, 6 und 8.

Mit steigendem CH₄-Umsatz steigt bei allen Temperaturen die C₂H₄-Selektivität an (siehe Abbildung 2-15 (a)). Die C₂H₆-Selektivität liegt bei einem CH₄-Umsatz gegen Null in Abhängigkeit von der Temperatur bei 35, 45 bzw. 50% (siehe Abbildung 2-15 (a)). Hingegen geht die C₂H₄-Selektivität bei einem CH₄-Umsatz gegen Null ebenfalls gegen Null. Dies bedeutet, dass C₂H₆ direkt aus CH₄ entsteht und zu C₂H₄ weiterreagiert. Diese Dehydrierungsreaktion kann sowohl in der Gasphase als auch an der Katalysatoroberfläche unter Bildung von C₂H₄ und H₂O stattfinden. In der Gasphase kann die Dehydrierungsreaktion auch in Abwesenheit von O₂ in der sogenannten „nicht-oxidativen Dehydrierung“ bereits ab einer Temperatur von 700 °C ablaufen.¹³⁷ Die oxidative Dehydrierung in Anwesenheit eines heterogenen Katalysators unter sauerstoffhaltigen Reaktionsbedingungen kann bereits bei geringeren Temperaturen (400-600 °C) stattfinden.^{138, 139} Als weitere wichtige Erkenntnis kann festgestellt werden, dass die Summe aus der C₂H₆- und C₂H₄-Selektivität mit steigendem CH₄-Umsatz zunimmt. Diese ungewöhnliche Abhängigkeit ist durch den positiven Effekt des gebildeten Wassers zu erklären und wird im folgendem diskutiert. Wie Abbildung 2-15 (b) zeigt, nimmt die CO-Selektivität mit steigendem CH₄-Umsatz ab, gleichzeitig nimmt die CO₂-Selektivität leicht zu. Dabei ist die Abnahme der CO-Selektivität deutlich stärker als die Zunahme der CO₂-Selektivität. Daraus leitet sich ab, dass die Oxidation von CO zu CO₂ nicht die einzige Ursache für diese Abhängigkeit ist. CO₂ entsteht demnach auch durch die Oxidation von C₂H₄ und C₂H₆. Weiterhin deuten die Untersuchungen mit zusätzlicher H₂O-Zugabe zum Feed (Kapitel 2.2.2.3) darauf hin, dass die Oxidation von CO zu CO₂ durch H₂O inhibiert wird.

Aus Abbildung 2-15 geht ebenfalls hervor, dass eine Erhöhung der Reaktionstemperatur einen positiven Effekt auf die C₂H₆- und C₂H₄-Selektivität ausübt. Ein gegenläufiger Trend kann für die Temperaturabhängigkeit bei der CO₂-Bildung festgestellt werden. Bei 750 °C ist die CO₂-Selektivität größer als bei 800 °C. Dies deutet darauf hin, dass die Aktivierungsenergie der C₂H₆-Bildung höher (bevorzugt bei hohen Temperaturen) als die der CH₄- und C₂H₆-Oxidation zu CO bzw. CO₂ (bevorzugt bei tiefen Temperaturen) ist. Als möglicher Grund für diese Abhängigkeit sind die unterschiedliche C-H-Bindungsstärke von CH₄ (Edukt für C₂H₆) und C₂H₆ (Edukt für CO₂) sowie die Existenz einer C-C-Bindung (mit einer geringeren Bindungsenergie als die C-H-Bindung) im C₂H₆ zu nennen.

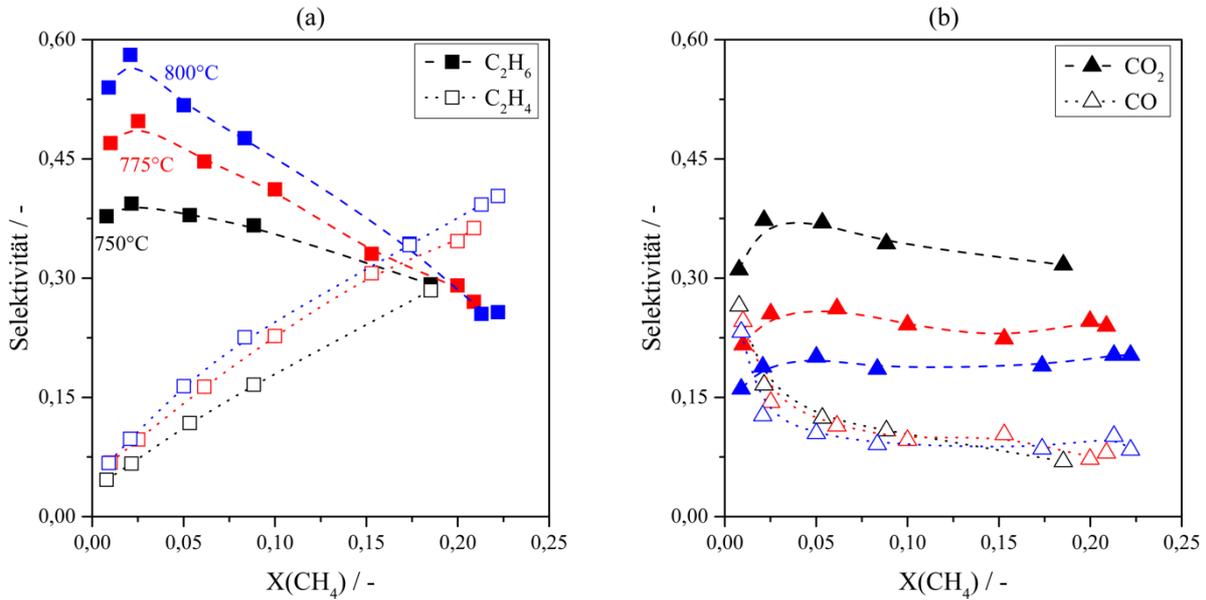


Abbildung 2-15: Darstellung der Produktselektivität zu C_2H_6 und C_2H_4 (a) sowie zu CO und CO_2 (b) in Abhängigkeit des CH_4 -Umsatzes bei 750, 775 und 800 °C, 1,2 bar, $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 40:6,7:53,3$ Vol.%.

Unter allen Reaktionsbedingungen konnte die Bildung kleinerer Mengen C_3H_8 und C_3H_6 beobachtet werden. Die Bildung von C_3 Produkten kann durch i) die Reaktion von drei Methylradikalen oder ii) aus der Reaktion von C_2H_4 oder C_2H_6 mit einem Methylradikal bzw. eines Ethylradikals mit CH_4 entstehen. Eine Reaktion von drei Molekülen ist jedoch unter den gewählten Reaktionsbedingungen von geringer Wahrscheinlichkeit, so dass, gestützt durch die Beobachtung, dass C_3 -Produkte erst ab einem CH_4 -Umsatz $> 1,5\%$ entstehen, die Reaktion von einem C_2 Molekül mit einem Methylradikal bzw. einem Ethylradikal mit CH_4 die wahrscheinlichere Reaktion der Bildung von C_3H_8 oder C_3H_6 ist. Neben der direkten Bildungsreaktion von C_3H_6 kann, analog zur Bildung von C_2H_4 , Propen in einer Dehydrierungsreaktion von C_3H_8 gebildet werden. Dies führt, ebenfalls in Anlehnung zur vorherigen Analogie, zu einer Erhöhung der C_3H_6 -Selektivität bei steigendem CH_4 -Umsatz.

Einen weiteren Einflussfaktor auf die katalytische Aktivität und die Produktverteilung stellt die

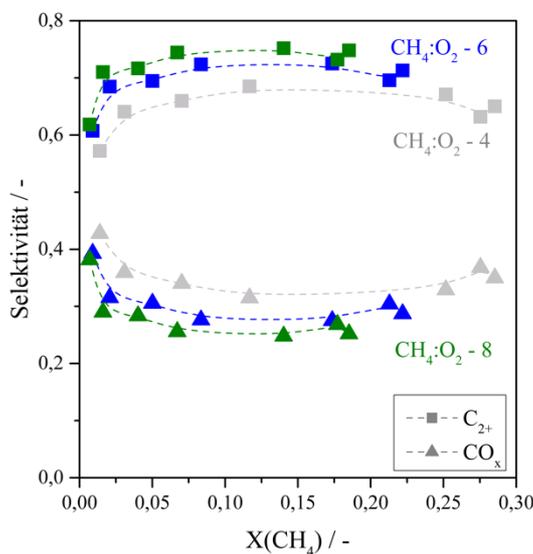


Abbildung 2-16: Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Abhängigkeit der Selektivität zu CO_x sowie C_2+ vom CH_4 -Umsatz bei 800 °C, 1,2 bar, $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 40:10:50$, $40:6,7:53,3$ Vol.% und $40:5,0:55$ Vol.%.

Sauerstoffkonzentration im Reaktionsgemisch dar. Durch die Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks sinkt der CH_4 -Umsatz bei gleicher Kontaktzeit. Bei gleichem CH_4 -Umsatz kann durch Reduktion des Sauerstoffpartialdrucks die C_2+ -Selektivität erhöht werden (siehe Abbildung 2-16). Ein inverser Effekt kann für die CO_x -Bildung beobachtet werden. Zur Verdeutlichung der Einflussnahme des Sauerstoffpartialdrucks auf die Produktverteilung sind in Tabelle 2-1 die Selektivität zu den Produkten C_2 , CO und CO_2 bei vergleichbaren CH_4 -Umsätzen zusammengefasst. Bei Verwendung eines $\text{CH}_4:\text{O}_2$ -Verhältnisses von 20 kann die CO_x -Selektivität im Vergleich zu der

Reaktion mit einem CH₄:O₂-Verhältnis von 4 bei etwa gleichem CH₄-Umsatz halbiert werden. Gleichzeitig erhöht sich die C₂₊-Selektivität auf 82%. Dieser Effekt wird wahrscheinlich durch einen geringeren Bedeckungsgrad von adsorbierten Sauerstoffspezies infolge der Reduktion des Sauerstoffanteils im Feed hervorgerufen. Da sowohl die CO-Selektivität als auch die CO₂-Selektivität mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck kleiner wird, kann geschlussfolgert werden, dass die Oxidation von Methan, Ethan und Ethen zu CO_x bei einem hohen Sauerstoffanteil bevorzugt wird. Die Reaktionsordnung der CO-Bildung bezüglich Sauerstoffs ist höher als die der Ethanbildung, was die stärkere Abhängigkeit der CO-Bildung von der O₂-Konzentration erklärt (siehe Abbildung A2-10).

Tabelle 2-1: Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Produktverteilung bei 800 °C, 40 Vol.-%-CH₄, bei vergleichbaren CH₄-Umsätzen.

CH ₄ :O ₂	τ / g ml _{CH₄} ⁻¹ s	X(CH ₄)/ %	S(C ₂)/ %	S(CO)/ %	S(CO ₂)/ %	C ₂ H ₆ : C ₂ H ₄
4	0,15	7,0	64,4	12,4	21,6	2,4
6	0,15	5,0	68,2	10,5	20,1	3,2
8	0,15	4,0	70,5	9,4	18,9	3,7
12	0,17	5,1	74,3	6,5	17,6	3,0
14	0,26	4,4	78,4	6,4	13,4	2,7
17	0,51	7,1	78,3	5,6	13,3	3,0
20	0,51	6,3	79,8	5,2	12,4	2,0

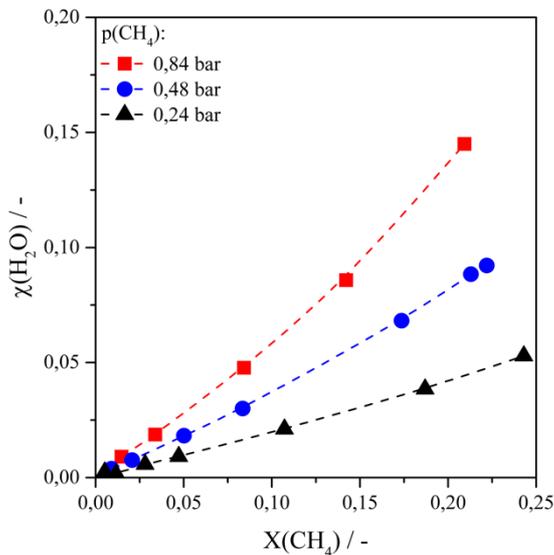


Abbildung 2-17: Darstellung des Wasseranteils, berechnet aus den Ausbeuten der Produkte CO und C₂₊ im Produktgas, in Abhängigkeit vom CH₄-Umsatz bei 800 °C, CH₄:O₂ = 6, p(CH₄) = 0,24, 0,48 und 0,84 bar, p(Gesamt) = 1,2 bar.

Wasser übt einen starken Einfluss auf die Reaktionen des OCM-Reaktionsnetzwerks aus. Die Änderung des Methanpartialdrucks von 0,24 auf 0,84 bar bei einem konstanten CH₄:O₂-Verhältnis von 6 führt zur Bildung deutlich größerer Mengen von Produktwasser. Zur Veranschaulichung der Zunahme der Wasserbildung bei Erhöhung des Methanpartialdrucks wurde der aus den Produktausbeuten von CO, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈ und C₃H₆ berechnete Wasseranteil in Abhängigkeit vom CH₄-Umsatz bei 800 °C (p(Gesamt) = 1,2 bar, CH₄:O₂ = 6 bei p(CH₄) = 0,24, 0,48 und 0,84 bar) in Abbildung 2-17 dargestellt. Wie aus der Abschätzung hervorgeht, bildet sich bei einem CH₄-Umsatz von 10% bei einem Methanpartialdruck von 0,84 bar die dreifache Menge H₂O im Vergleich zu einem Methanpartialdruck von 0,24 bar. Der durch

den erhöhten Wasserpartialdruck hervorgerufene Effekt wird im Vergleich der Abhängigkeit von der CO_x-Selektivität vom CH₄-Umsatz deutlich. Wie in Abbildung 2-18 (a) zu erkennen ist, verringert sich die CO₂-Selektivität mit steigendem Methanpartialdruck bei vergleichbarem CH₄-Umsatz. Die CO-Selektivität hingegen erhöht sich mit steigendem Methanpartialdruck bis zu einem CH₄-Umsatz von etwa 10%, bei höheren CH₄-Umsätzen ändert sich die CO-Selektivität nicht signifikant und liegt bei ca. 10%. Da die CO-Selektivität bei CH₄-Umsätzen größer als 10% jedoch konstant bleibt, muss Wasser einen inhibierenden Effekt auf die CO₂-Bildung aus C₂H₄ und C₂H₆ hervorrufen. Das gebildete Wasser kann zum Beispiel die Sauerstoffadsorption auf der Katalysatoroberfläche beeinflussen und dadurch die

Ausbildung von reaktiven adsorbierten Sauerstoffspezies hemmen. Ebenso kann die Oxidation von CO zu CO_2 durch den H_2O -Effekt unterdrückt werden.

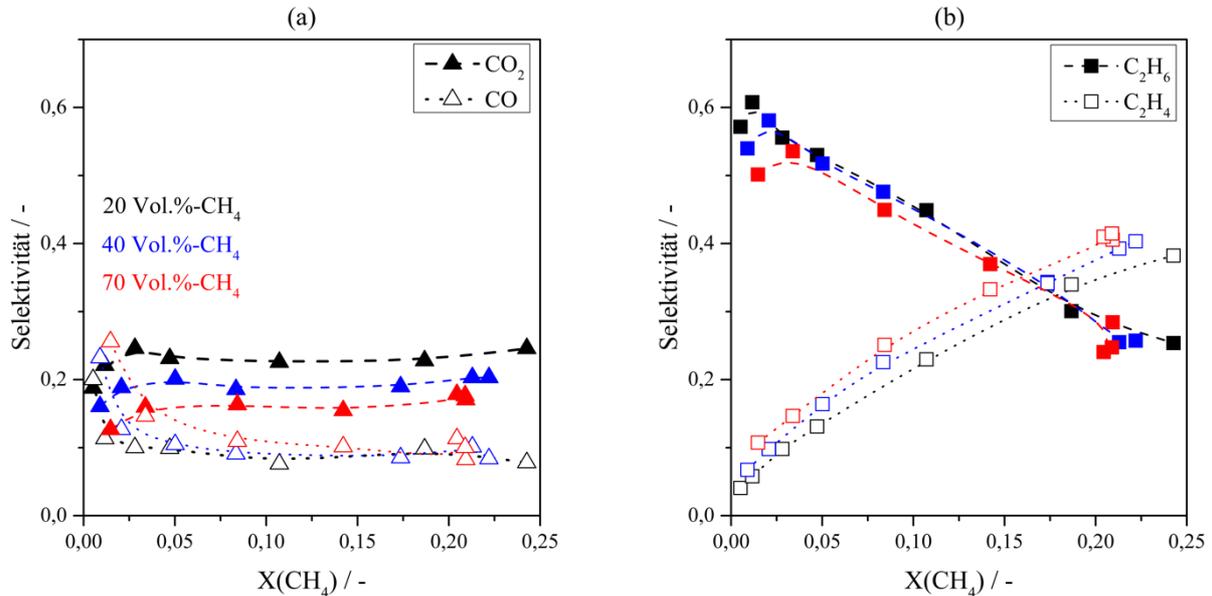


Abbildung 2-18: Einfluss des Methanpartialdrucks auf die Abhängigkeit der Selektivität von CO_x (a) und C_2 (b) vom CH_4 -Umsatz bei 800 °C , 1,2 bar, $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 20:3,33:76,7\text{ Vol.}\%$, $40:6,7:53,3\text{ Vol.}\%$ und $70:11,7:18,3\text{ Vol.}\%$.

Im Gegensatz zur CO_x -Selektivität kann eine Erhöhung der C_2 -Selektivität bei steigendem Methanpartialdruck beobachtet werden (Abbildung 2-18 (b)). Die C_2H_6 -Selektivität verringert sich mit Erhöhung des Methanpartialdrucks und die C_2H_4 -Selektivität steigt an. Der positive Effekt von H_2O auf die OCM-Reaktion an Na-W-Mn/ SiO_2 -Katalysatoren wurde durch verschiedene Arbeitsgruppen^{115-118, 140} beschrieben. Die entsprechenden Reaktionen 2.1.5 bis 2.1.9 führen zu einer Erhöhung der Geschwindigkeit der Methylradikalbildung und somit zu einer erhöhten Ethanbildung.

Da der zusätzliche hydroxylradikalvermittelte Reaktionspfad zu einer Verbesserung der C_2 -Ausbeute führt, wurden Untersuchungen zum Einfluss von Wasser auf die OCM-Reaktion vorgenommen und im folgenden Abschnitt ausführlich erörtert.

2.2.2.2 Einfluss von Wasser auf die OCM-Reaktion

Die Untersuchungen zum Einfluss von H_2O auf die OCM-Reaktion wurden bei 750 , 775 und 800 °C , einem CH_4 -Anteil von $40\text{ Vol.}\%$, $\text{CH}_4:\text{O}_2$ -Verhältnissen von 6 , 9 , 12 , 15 und 18 , H_2O -Anteilen von 5 , 15 , 30 und $50\text{ Vol.}\%$ sowie bei verschiedenen Kontaktzeiten durchgeführt. Die erzielten katalytischen Daten sind im Anhang A2 in den Tabelle A2- 10 bis Tabelle A2- 14 aufgeführt. Die beobachteten Effekte werden exemplarisch bei einem $\text{CH}_4:\text{O}_2$ -Verhältnis von 6 und einer Reaktionstemperatur von 800 °C beschrieben und diskutiert.

In Abbildung 2-19 (a) ist der CH_4 -Umsatz in Abhängigkeit von der Kontaktzeit bei verschiedenen H_2O -Anteilen im Reaktionsgasgemisch dargestellt. Wie eindeutig zu erkennen ist, erhöht sich der CH_4 -Umsatz mit zunehmendem H_2O -Anteil beim Vergleich der jeweiligen modifizierten Kontaktzeiten im Bereich zwischen $0,01$ bis $0,15\text{ g}_{\text{Katalysator}}\cdot\text{ml}_{\text{CH}_4}^{-1}\cdot\text{s}$. Der höchste CH_4 -Umsatz wurde bei einem H_2O -Anteil von $30\text{ Vol.}\%$ erzielt. Diese Beobachtung kann mit dem von Takanabe und Iglesia^{115, 116} beschriebenen hydroxylradikalvermittelten Methanaktivierungsmechanismus erklärt werden, bei dem H_2O an Na-Zentren, nach den in Gleichung 2.1.6 bis 2.1.9 beschriebenen Reaktionen, unter Bildung von

Hydroxylradikalen aktiviert wird.¹¹⁸ Neben dem positiven Einfluss auf die katalytische Aktivität konnte eine ebenfalls positive Wirkung von H₂O auf die C₂₊-Bildung beobachtet werden (siehe Abbildung 2-19 (b)). Mit steigendem H₂O-Anteil im Reaktionsgasgemisch konnte bei gleichem CH₄-Umsatz eine Erhöhung der C₂₊-Selektivität und eine Verringerung der CO_x-Selektivität festgestellt werden. Bei einem H₂O-Anteil von 30 Vol.% wurde jeweils die höchste C₂₊-Selektivität bei CH₄-Umsätzen im Bereich von 10-20% erzielt. Im Vergleich mit den Versuchen ohne zusätzliche H₂O-Zugabe konnte also eine Erhöhung der C₂₊-Selektivität von 70 auf 80% bei einem CH₄-Umsatz von 8% erzielt werden. Unter den Bedingungen eines fast vollständigen O₂-Umsatzes (99%) wurde mit 30 Vol.% H₂O im Reaktionsgasgemisch eine C₂₊-Ausbeute von 19% (X(CH₄) = 24,2%, S(C₂₊) = 78,3%) erzielt. Im Vergleich mit dem höchsten Wert, der in der Literatur⁸⁹ an einem Na-W-Mn/SiO₂-Katalysator bei einem nahezu vollständigen O₂-Umsatz beschrieben wurde, lag die oben genannte C₂₊-Ausbeute um 1% höher und die C₂₊-Selektivität bei einem 15% höheren Wert.

Weiterhin übt H₂O einen starken Einfluss auf die Bildung von CO_x Produkten aus. Die Darstellung der Abhängigkeit der CO- bzw. CO₂-Selektivität vom CH₄-Umsatz (Abbildung 2-20 (a) und (b)) zeigt sehr deutlich, dass durch H₂O-Zugabe die CO-Selektivität bei vergleichbarem CH₄-Umsatz steigt. Gleichzeitig wird die CO₂-Bildung stark inhibiert. Durch die erhöhte H₂O-Konzentration wird die Ausbildung von nukleophilen Sauerstoffzentren, die die Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen katalysieren, vermindert, wodurch die CO₂-Bildung reduziert wird.^{116, 140} Im Detail wird durch H₂O-Adsorption an der Katalysatoroberfläche die Adsorption von gasförmigem O₂ gehindert, was wiederum den Anteil von nukleophilen Sauerstoffzentren verringert.

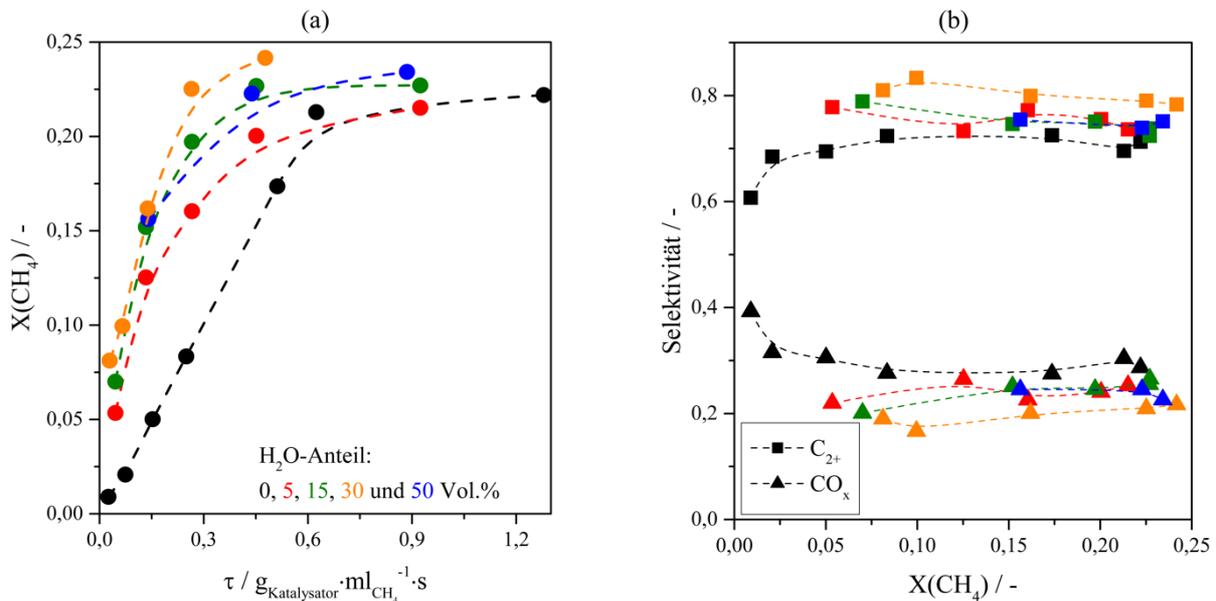


Abbildung 2-19: Einfluss der H₂O-Zugabe auf (a) CH₄-Umsatz in Abhängigkeit von der modifizierten methanbezogenen Kontaktzeit (τ) und (b) die Selektivität zu CO_x und C₂₊ im Abhängigkeit vom CH₄-Umsatz bei 800 °C, $p(\text{Gesamt}) = 1,2$ bar und einem CH₄:O₂-Verhältnis von 6 (CH₄:O₂:H₂O = 40:6,7:X, X = 0, 5, 15, 30, 50 Vol.% und Rest N₂).

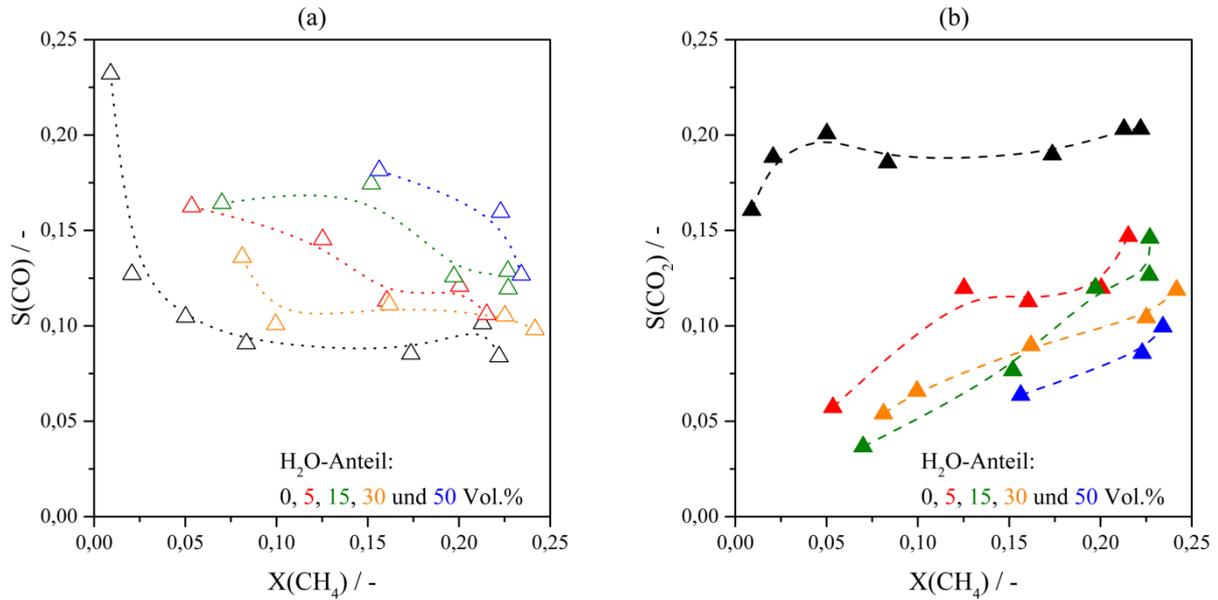


Abbildung 2-20: Einfluss von H₂O auf die (a) CO-Selektivität und (b) CO₂-Selektivität in Abhängigkeit vom CH₄-Umsatz bei 800 °C, 1,2 bar und einem CH₄:O₂-Verhältnis von 6 (CH₄:O₂:H₂O - 40:6,7:X, X = 0, 5, 15, 30, 50 Vol.% und Rest N₂).

Eine weitere Verringerung der CO_x-Bildung kann durch Erhöhung des CH₄:O₂-Verhältnisses bei einem H₂O-Anteil von 30 Vol.% erzielt werden. Abbildung 2-21 zeigt die durch die Änderung des Sauerstoffpartialdrucks im Reaktionsgasgemisch von 40 Vol.%-CH₄ und 30 Vol.%-H₂O bestimmte Selektivität zu CO_x bzw. C₂ in Abhängigkeit vom CH₄-Umsatz.

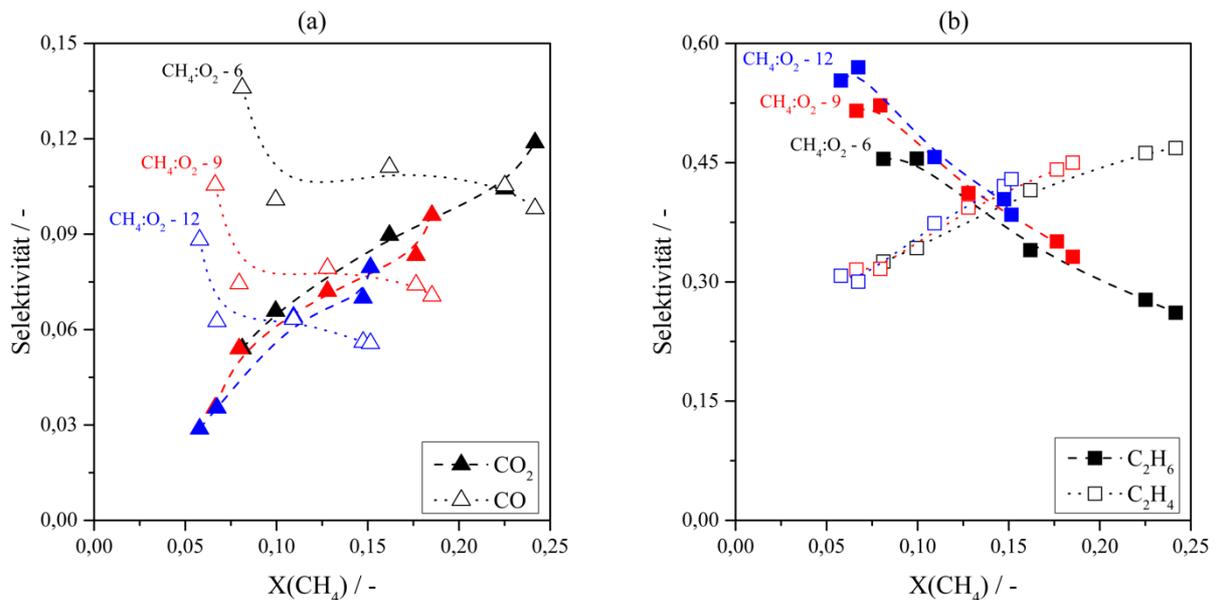


Abbildung 2-21: Einfluss der CH₄:O₂-Verhältnisse auf (a) die CO_x- und (b) die C₂-Selektivität dargestellt gegen den CH₄ Umsatz bei 800 °C, 1,2 bar und einem H₂O-Anteil von 30 Vol.% (CH₄:O₂:H₂O - 40:X:30, X = 6,67, 4,44 und 3,33 Vol.%, Rest N₂).

Wie aus den Ergebnissen ersichtlich wird, kann die CO-Selektivität bei einem CH₄-Umsatz von 15% bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,042 bar auf einen Wert kleiner als 6% verringert werden. Gleichzeitig steigt die C₂-Selektivität auf 81% und das C₂H₆/C₂H₄-Verhältnis auf 0,89.

Durch die H₂O-Zugabe wird zusätzlich die Reaktion der oxidativen Dehydrierung von C₂H₆ zu C₂H₄ beschleunigt. Wie erst kürzlich von Takanahe und Shahid¹⁴¹ berichtet wurde, kann in einer hydroxylradikalvermittelten Reaktion von C₂H₆ mit einem O₂-H₂O-Gemisch am Na₂WO₄/SiO₂-Katalysator eine verbesserte C₂H₄-Selektivität (S = 90% bei X(C₂H₆) = 50%) und eine reduzierte CO_x-Bildung erzielt werden. Die Autoren konnten eine vom C₂H₆- und O₂-Partialdruck unempfindliche Reaktionsrate pseudo-erster Ordnung identifizieren, die zur C₂H₄-Bildung führt und von der Hydroxylradikalkonzentration abhängig ist. Diese Beobachtung stimmt mit den erzielten Ergebnissen dieser Arbeit bis zu einem H₂O-Anteil von 15% überein.

Eine Übersicht der erzielten Ergebnisse bei einem nahezu vollständigen O₂-Umsatz (≥99%) kann Tabelle 2-2 entnommen werden. Der Vergleich zeigt zum einen, dass bei konstantem CH₄:O₂-Verhältnis mit steigendem H₂O-Anteil die Selektivität zu CO₂ abnimmt und die zu CO und C₂ zunehmen. Zum anderen kann eine Erhöhung der C₂-Selektivität (bei 30 Vol.% H₂O-Anteil) bei sinkendem Sauerstoffpartialdruck beobachtet werden. Die höchste C₂-Selektivität von 82,6% kann bei einem CH₄-Umsatz von 10,5% unter den Reaktionsbedingungen CH₄:O₂ = 18 mit 30 Vol.% H₂O bei 800 °C erzielt werden.

Die H₂O-Zugabe zum Reaktionsgasgemisch für die OCM-Reaktion am Na-W-Mn/SiO₂-Katalysator führt mittels einer hydroxylradikalvermittelten C-H-Aktivierung zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Weiterhin wird durch die Anwesenheit von H₂O im Eduktgemisch die CO_x-Bildung aus CH₄ und C₂-Produkten inhibiert und die C₂₊-Selektivität gesteigert. Als weiteren Effekt konnte bei zunehmendem H₂O-Gehalt im Feed eine Steigerung der C₂H₄-Selektivität beobachtet werden. Durch die Verringerung des O₂-Anteils wird der maximale CH₄-Umsatz gesenkt und die C₂-Selektivität gesteigert, gleichzeitig erhöht sich auch die C₂H₆-Selektivität und die C₂H₄-Selektivität nimmt im gleichen Maße ab. Eine erhöhte Bildung von C₃-Produkten konnte nicht beobachtet werden. Die C₃-Selektivität lag bei nahezu vollständigem O₂-Umsatz (≥ 99%) bei ca. 5%.

Tabelle 2-2: Vergleich der erzielten CH₄-Umsätze und Produktselektivitäten bei 800 °C und einem O₂-Umsatz ≥ 99% unter den verschiedenen Reaktionsbedingungen (CH₄-Anteil 40%) mit und ohne H₂O Zugabe.

CH ₄ :O ₂	H ₂ O-Anteil / Vol.%	τ g ml _{CH₄} ⁻¹ s	X(CH ₄) / %	S(C ₂) / %	S(CO) / %	S(CO ₂) / %	C ₂ H ₆ / C ₂ H ₄	CO / CO ₂
6	0	0,51	17,4	68,5	8,5	19,0	1,01	0,45
6	5	0,27	16,0	72,5	11,3	11,3	0,78	1,00
6	15	0,13	15,2	70,3	17,5	7,7	0,68	2,28
6	30	0,14	16,2	75,5	11,1	9,0	0,82	1,24
6	50	0,14	15,6	71,5	18,2	6,4	0,60	2,85
9	30	0,27	17,7	79,2	7,4	8,3	0,80	0,88
12	30	0,48	15,2	81,4	5,6	8,0	0,89	0,70
15	30	0,43	12,9	82,4	3,9	8,3	1,17	0,47
18	30	0,43	10,5	82,6	4,3	8,7	1,55	0,49

2.2.2.3 Reaktionsnetzwerk der OCM-Reaktion am Na-W-Mn/SiO₂-Katalysator

Aus den in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Erkenntnissen kann nun das in Abbildung 2-22 dargestellte Reaktionsschema abgeleitet werden. Methan wird direkt zu CO oder C₂H₆ umgesetzt (Reaktionen 0, 1 und 2). Die C₂H₆-Bildung kann durch zwei Reaktionspfade beschrieben werden. Der erste Reaktionspfad (Reaktion 1) ist von den Konzentrationen von O₂ und CH₄ abhängig. Der zweiten Reaktionspfad (Reaktion 2), der zu Bildung von C₂H₆ führt, ist zusätzlich zum ersten von der H₂O-Konzentration abhängig. Eine erhöhte Wasserkonzentration beeinflusst die Ethanbildung positiv. Die Bildung von CO aus CH₄ (Reaktion 0) ist ebenfalls von den Konzentrationen von CH₄, O₂ und H₂O abhängig. Im Gegensatz zur C₂H₆-Bildung wirkt sich eine erhöhte Wasserkonzentration jedoch inhibierend aus. Die CO₂-Bildung aus CO ist unabhängig von der Wasserkonzentration (Reaktion 4). Das primär gebildete C₂H₆ kann zu CO₂ (Reaktion 3) und C₂H₄ (Reaktion 6) weiterreagieren. Auch C₂H₄ kann zu CO₂ oxidiert werden (Reaktion 5). Die Reaktionen 3 und 5 werden allerdings mit steigenden Wasserkonzentrationen stärker inhibiert.

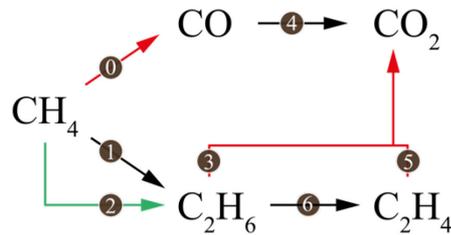


Abbildung 2-22: Abgeleitetes Reaktionsschema für die OCM-Reaktion an Na-W-Mn/SiO₂-Katalysator.

2.3 Nutzung der OCM-Reaktion zur Brennwerterhöhung

Wie in Kapitel 2.1 erläutert wird im konventionellen Verfahren der Brennwerterhöhung von niederkalorigen Erdgasen oder Biometan dem Roh-Gas die nötige Menge an LPG-Gasen zudosiert, um den gewünschten Zielwert zu erreichen. Das Ziel der in Kapitel 2.2 beschriebenen Untersuchungen zur OCM-Reaktion war es, eine Basis zur Abschätzung der Möglichkeiten zur „Eigenkonditionierung“ von Methan zu schaffen.

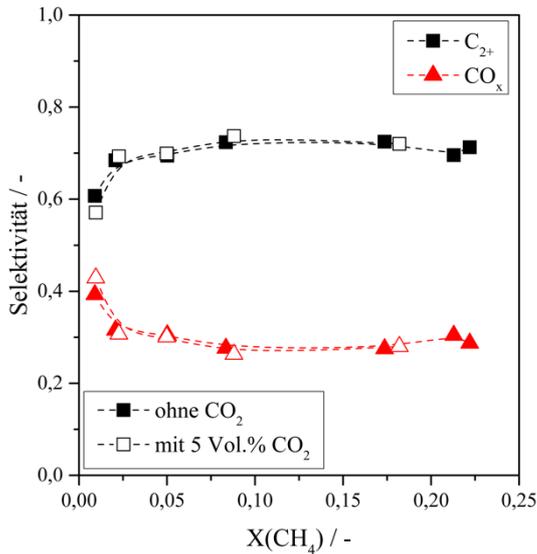


Abbildung 2-23: Einfluss von CO₂ auf die Selektivität-Umsatz-Beziehung bei 800 °C, 1,2 bar, CH₄:O₂:CO₂:N₂ 40:6,67:X:Y (X= 0 und 5, Y= 53,3 und 48,3 Vol.%).

Zusätzlich zu den bereits vorliegenden Erkenntnissen wurde der Einfluss von CO₂ auf die OCM-Reaktion an Na-W-Mn/SiO₂ untersucht, da Erdgas je nach Quelle (aus konventionellen Lagerstätten in Europa oder Biometan) bis zu 5% CO₂ enthalten kann. In Abbildung 2-23 ist die Selektivitäts-Umsatz-Beziehung der OCM Reaktion mit 5% CO₂ und ohne CO₂ im Eduktgemisch bei 800 °C und einem CH₄:O₂ Verhältnis von 6 dargestellt. Es wurde kein signifikanter Einfluss von CO₂ auf die OCM-Reaktion gefunden (Abbildung 2-23 und Tabelle A2- 14). Somit kann auch der Brennwert von CO₂-haltigen Erdgasen durch eine Eigenkonditionierung mittels OCM-Reaktion erhöht werden.

Zur Veranschaulichung der in Kapitel 2.2 beschriebenen Effekte sind in Abbildung 2-24 (a) die Abhängigkeit des CO₂/CO_x-Anteils und (b) die Abhängigkeit des C₂H₆/C₂H₄-Verhältnisses in wasserfreiem und wasserhaltigem (30 Vol.%) Reaktionsgasgemisch bei unterschiedlichen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken dargestellt. Der O₂-Umsatz war bei diesen Reaktionen stets > 99%. Der Brennwert eines Gasgemisches setzt sich, wie in Gleichung 2.1.1 beschrieben, additiv aus den Brennwerten der

einzelnen Komponenten nach deren jeweiligen Anteilen zusammen. Mit der Anzahl von ungesättigten C-C-Bindungen nimmt der Brennwert von Kohlenwasserstoffen ab und steigt mit zunehmender Anzahl an Kohlenstoffatomen an. CO hat einen Brennwert von $3,5 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$. CO₂ hingegen hat einen Brennwert von Null. Aus diesem Grund gilt es, ein Produktgas zu erzeugen, dass aus geringen Mengen CO und CO₂ sowie aus hohen Mengen gesättigter Alkane (mit mehr als einem Kohlenstoffatom) besteht. Wie aus Abbildung 2-24 hervorgeht, sinkt mit steigender Reaktionstemperatur und sinkendem Sauerstoffpartialdruck der CO₂-Anteil. Eine weitere Reduktion des CO₂-Anteils kann durch H₂O-Zugabe zum Reaktionsgasgemisch erzielt werden. Das C₂H₆/C₂H₄-Verhältnis steigt mit sinkender Temperatur an. Die H₂O-Zugabe bewirkt eine verbesserte Dehydrierungsreaktion von C₂H₆ zu C₂H₄ und führt so zu einem geringeren Verhältnis im Vergleich zu den Ergebnissen ohne H₂O-Zugabe.

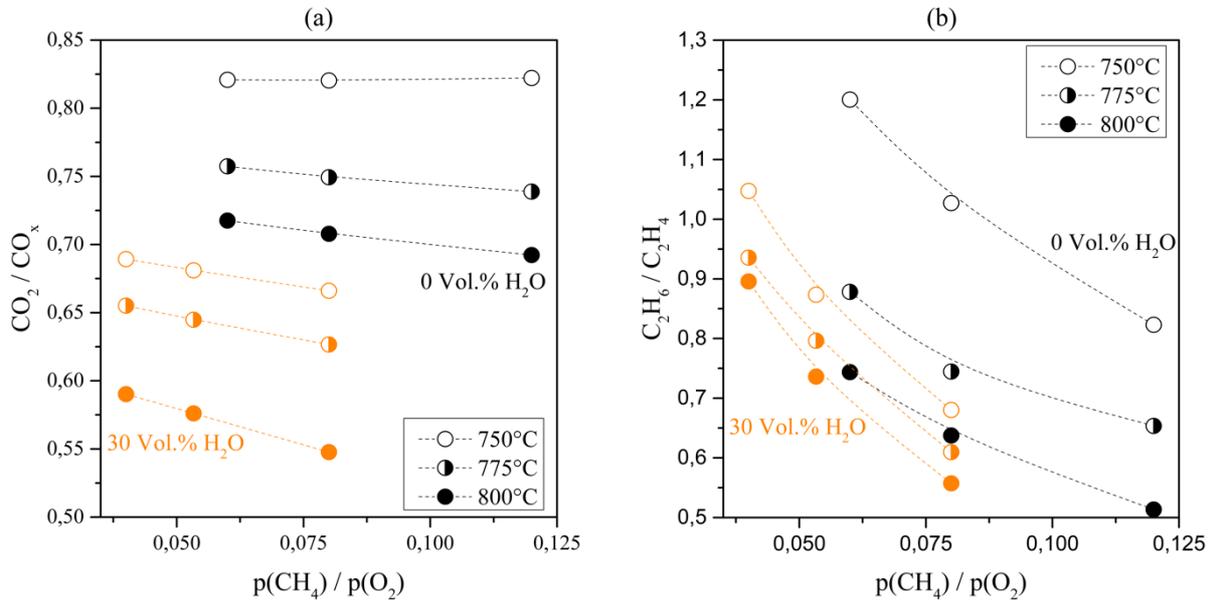
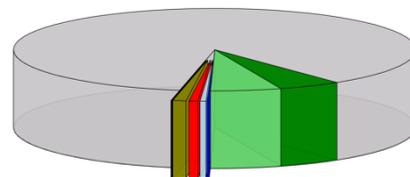


Abbildung 2-24: Vergleich der Einflüsse von zugesetztem Wasser und der Reaktionstemperatur auf den CO₂-Anteil (a) und das C₂H₆/C₂H₄-Verhältnis in Abhängigkeit vom CH₄:O₂-Verhältnis, bei p(Gesamt) = 1,2 bar und X(O₂) > 99%.

Aus den erzielten Ergebnissen wurden die jeweiligen Brennwerte nach den im Abschnitt A2.4 beschriebenen Formeln berechnet und in den Tabelle A2- 15 bis Tabelle A2- 17 gelistet. Für die Brennwertberechnung wurden die Daten verwendet, bei denen ein nahezu vollständiger O₂-Umsatz vorlag. Die Berechnungen wurde exemplarisch für die Daten aus den Experimenten mit einem CH₄-Anteil von 40% und H₂O-Anteil von 30% bei verschiedenen CH₄:O₂-Verhältnissen und Temperaturen vorgenommen. Mit einem Brennwert von $11,48 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ konnte bei 800 °C (CH₄:O₂ = 12, CH₄: H₂O: N₂: O₂ = 40: 30: 26,7: 3,3, $\tau = 0,477 \text{ g(Kat.)}\cdot\text{ml(CH}_4\text{)}^{-1}\cdot\text{s}$) und einem CH₄-Umsatz von 15,2% (X(O₂) = 99,1%) der höchste Wert eines Produktgemisches erzielt werden. Der erzielte Brennwert entspricht nahezu dem des deutschen Verbundgasnetzes von $11,5 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$.

Die Produktgaszusammensetzung des unter den oben genannten Reaktionsbedingungen erhaltenen Gasgemisches, abzüglich der Anteile von H₂O und N₂, ist in Abbildung 2-25 dargestellt. Wie aus der Zusammensetzung ersichtlich wird, erfüllt das Produktgasgemisch die Anforderungen nach DIN 51622 (O₂-



CH ₄ (86,8%)	O ₂ (0,01%)
C ₂ H ₆ (5,07%)	C ₂ H ₄ (5,66%)
C ₃ H ₈ (0,18%)	C ₃ H ₆ (0,47%)
CO (0,74%)	CO ₂ (1,05%)

Abbildung 2-25: Produktgaszusammensetzung des Gases mit einem Brennwert von $11,48 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$.

Gehalt < 3%, CO₂-Gehalt < 6%, C₃H₈-Gehalt < 3,5% und C₄H₁₀-Gehalt < 1,5%) die an ein einspeisefähiges Erdgas gestellt werden.

2.4 Zusammenfassung und Ausblick

Anhand einer detaillierten Literaturstudie zur OCM-Reaktion wurden Katalysatoren und Reaktionsbedingungen identifiziert, die eine Erhöhung des Brennwertes von niederkalorigen Bio- und Erdgasen mittels OCM ermöglichen. Mithilfe dieser Basis wurde ein Katalysatorsystem, bestehend aus den Elementen Na, W, Mn und Si, selektiert und daran nachgewiesen, dass eine Brennwerterhöhung ausgehend von reinem Methan auf den Wert des deutschen Verbundgasnetzes realisierbar ist. Im Detail konnten die folgenden Erkenntnisse gewonnen werden:

Der Na-W-Mn/SiO₂-Katalysator konnte in Anlehnung an die Synthesvorschrift von Pak *et al.*⁹⁷ erfolgreich hergestellt werden. Nach eingehender Charakterisierung konnten neben dem Hauptbestandteil α -Christobalit, die Nebenbestandteile Na₂WO₄, α -Mn₂O₃ und Braunit bestimmt werden. Das während der Synthese in einer Natrium vermittelten Kristallisation bereits bei 800 °C aus amorphen SiO₂ entstandene α -Christobalit bildet ein Porennetzwerk aus, an dessen Oberfläche die für die OCM-Reaktion aktiven Na₂WO₄- und Manganoxid-Zentren lokalisiert sind. Durch REM-Untersuchungen am frisch hergestellten und in der OCM Reaktion genutzten Katalysator konnte eine deutliche Änderung der Morphologie festgestellt werden. Im „frischen“ Zustand liegen facettierte Partikel der Aktivkomponenten vor, die zu einer Art Schmelze nach erfolgter OCM-Reaktion transformiert werden, wobei die α -Christobalit-Gerüststruktur erhalten bleibt. Neben der morphologischen Änderung konnte mittels XRD-Untersuchungen die Ausbildung einer MnWO₄-Phase in geringen Anteilen nach erfolgter OCM-Reaktion unter verschiedenen Reaktionsbedingungen nachgewiesen werden. Trotz der Änderungen im Katalysatormaterial wurde eine sehr hohe Laufzeitstabilität von mehr als 100 h nachgewiesen.

Aus den Untersuchungen zur katalytischen Methanoxidation an Na-W-Mn/SiO₂ konnten die folgenden Einflussfaktoren bestimmt werden, die zu einer verbesserten C₂₊-Selektivität führen:

- i) Im untersuchten Temperaturbereich konnte jeweils bei der höchsten Temperatur (800 °C) bei allen verwendeten Reaktionsgasgemischen die geringste Bildung von CO und CO₂ festgestellt werden.
- ii) Die Absenkung des Sauerstoffanteils im Reaktionsgemisch von einem in der Literatur üblicherweise verwendeten CH₄:O₂-Verhältnis von 4 auf 20 erhöhte die C₂₊-Selektivität bei 7% CH₄-Umsatz von 66 auf 82%. Gleichzeitig verringerte sich die CO₂-Selektivität von 22 auf 12%.
- iii) Eine weitere Verbesserung der C₂₊-Selektivität konnte durch die erhöhte Bildung von Produktwasser durch die OCM-Reaktion bzw. durch eine zusätzliche H₂O-Zugabe zum Reaktionsgas erzielt werden. Die durch die Reaktion von H₂O mit dem Katalysator gebildeten Hydroxylradikale reagieren mit CH₄ unter Bildung zusätzlicher Methylradikale und führen zu einer Erhöhung der C₂H₆-Bildungsrate. Weiterhin inhibiert H₂O die Bildung von CO₂. Die höchste C₂₊-Ausbeute von 19% (bei 12% CO₂-Selektivität) konnte durch Zugabe von 30 Vol.-%-H₂O zum Reaktionsgemisch mit einem CH₄:O₂-Verhältnis von 6 bei 800 °C erzielt werden.

Im Vergleich mit der höchsten in der Literatur⁸⁹ beschriebenen der C₂-Ausbeute zur OCM-Reaktion an Na-W-Mn/SiO₂ bei Sauerstoffumsätzen $\geq 99\%$ im Festbettreaktor konnte in den durchgeführten Untersuchung eine der C₂-Ausbeute von 18% erzielt werden. Durch die Zugabe von 30 Vol.-% H₂O zum Reaktionsgemisch mit einem CH₄:O₂-Verhältnis von 6 bei 800 °C gelang es die C₂-Selektivität im Vergleich zu Fleischer *et al.*⁸⁹ auf einen Wert von 73% (X(CH₄) = 24,2%) zu erhöhen.

Als Ergebnis der Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die Brennwerthöhung von niederkalorigem Bio- und Erdgas mittels der OCM-Reaktion zu einem Produktgasgemisch mit einem Wert von $11,48 \text{ kWhm}^{-3}$ realisierbar ist. Dieses Produktgasgemisch hat eine Zusammensetzung von 86,8 Vol.-%-CH₄, 5,66 Vol.-%-C₂H₄, 5,07 Vol.-%-C₂H₆, 1,05 Vol.-%-CO₂, 0,74 Vol.-%-CO, 0,47 Vol.-%-C₃H₆, 0,18 Vol.-%-C₃H₈ und 0,01 Vol.-%-O₂. Es erfüllt die Anforderungen, die nach der DIN 51622 an ein konditioniertes Biogas zur Einspeisung ins Erdgasnetz gestellt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse dienen weiterhin als Grundlage für die Aufskalierung der OCM-Reaktion vom Labormaßstab hin zu einer kleintechnischen Versuchsanlage (Skalierungsfaktor 6000 bezogen auf die Katalysatormenge und Skalierungsfaktor 3500 bezogen auf den Methanfluss). Die Strategien zur Maßstabsvergrößerung sowohl für die Konstruktion eines geeigneten Reaktors als auch die Entwicklung des Na-W-Mn/SiO₂-Katalysator-Scale-Ups wurden im Rahmen des InTeBi Projekts im Teilprojekt BioEiKon (IGF-Vorhaben Nr. 18728 LBG / 2 (AiF Vorhaben-Nr. 23 L), gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie) erarbeitet und umgesetzt.

3 Erhöhung der Katalysatorproduktivität in der CH₄-Oxidation zu CH₂O

3.1 Einleitung

3.1.1 Motivation

Die industrielle Herstellung von Formaldehyd (CH₂O) wird in einem mehrstufigen Prozess druckgeführt, bei dem zuerst Methan mittels Dampfreformierung zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff (sog. Synthesegas) umgesetzt wird. Anschließend wird Synthesegas in einem weiteren Verfahren an Cu-Zn-haltigen Katalysatoren zu Methanol (CH₃OH) umgesetzt. Im letzten Prozessschritt wird CH₃OH an Ag- oder Fe₂(MoO₄)₃-Katalysatoren in einem separaten Verfahren zu CH₂O oxidiert.¹⁴²⁻¹⁴⁴ Mithilfe des gesamten Prozesses werden jährlich ca. 70 Mio.t CH₂O hergestellt.²⁴ Das so erzeugte CH₂O wird überwiegend zur Synthese von Harnstoff-, Polyacetal-, Phenol- und Melamin-Harzen verwendet.¹⁴⁵

Die Produktion von CH₂O nach dem oben beschriebenen Prozess geht jedoch mit einem hohen Energieaufwand einher, wobei für die Synthesegaserzeugung die größte Menge Energie benötigt wird. In einer Exergieanalyse zur Bewertung der Effizienz der industriellen CH₂O-Herstellung wurde von Bahmanpour *et al.*¹⁴³ eine Gesamtexergieeffizienz von nur 43,2% berechnet. Exergie beschreibt den Teil der Gesamtenergie eines Systems oder Prozesses, der als Arbeit verrichtet wird, um dieses System in das thermodynamische Gleichgewicht mit seiner Umgebung zu bringen. Eine Steigerung der Exergieeffizienz zur Produktion von CH₂O ist erstrebenswert, weil mehr als die Hälfte der eingesetzten Exergie im Prozess der industriellen CH₂O-Produktion verloren geht (z.B. durch Wärmeübertragung an die Umgebung). Die direkte Umsetzung von CH₄ zu CH₂O bietet hierbei eine Verbesserung der Exergiebilanz.

Neben dem bereits in den 1940ern in Deutschland entwickelten Verfahren zur Oxidation von CH₄ zu CH₂O in der Gasphase^{146, 147} besteht ein besonderes Interesse an der heterogen katalysierten Reaktion. Diese bietet den Vorteil, dass im Vergleich zum industriell angewandten Verfahren CH₂O in einem Schritt erzeugt werden kann, was eine höhere Effizienz ermöglicht. Weiterhin bietet die direkte Umsetzung von CH₄ zu CH₂O in einer heterogen katalysierten Reaktion gegenüber der Gasphasenoxidation den Vorteil, dass keine für die Umwelt problematischen NO_x-Gase eingesetzt werden müssen und eine höhere CH₂O-Selektivität erzielt werden kann. Bislang konnte die heterogen katalysierte Reaktion jedoch nicht zur industriellen Anwendung gebracht werden, weil entweder eine sehr gute CH₂O-Selektivität bei geringer Produktivität oder eine hohe Produktivität bei geringer CH₂O-Selektivität erzielt worden sind.

3.1.2 Kenntnisstand zur selektiven Oxidation von Methan zu Formaldehyd

Wie bei der OCM-Reaktion besteht auch bei der Selektivoxidation von CH₄ zu CH₂O die Schwierigkeit, die Weiteroxidation des gewünschten Reaktionsprodukts zu den thermodynamisch stabileren Kohlenstoffoxiden (CO und CO₂) zu vermeiden und dabei unter den Reaktionsbedingungen, die zur CH₄-Aktivierung notwendig sind, zu arbeiten. Die größte Herausforderung besteht darin, aktive Katalysator zu entwickeln, die die CH₄-Aktivierung unter milden Bedingungen bewirken und eine geringe Fähigkeit zur Überoxidation von CH₂O aufweisen. Um die bestmögliche CH₂O-Selektivität zu erzielen, bedarf es einer gezielten Reaktionsführung und -technik.^{35, 144}

Hinsichtlich des Reaktionsmechanismus` der heterogen katalysierten CH₄-Oxidation zu CH₂O wird allgemein von einem konsekutiven Mechanismus ausgegangen. Im ersten Schritt wird CH₄ am

Aktivzentrum in einer homolytischen C-H-Bindungsspaltungsreaktion zu einem Methylradikal umgesetzt. In nachfolgenden Teilreaktionen wird das Methylradikal an weiteren Aktivzentren zu CH₂O oxidiert.^{146, 148-152} In unerwünschten weiteren Gasphasen- und Oberflächenreaktionen kann CH₂O zu CO und CO zu CO₂ weiteroxidiert werden.^{147, 153}

Amiridis *et al.*¹⁵⁴ postulierten in einer kinetischen Untersuchung allgemein die in Abbildung 3-1 beschriebenen Reaktionen von Methan bzw. Methanfragmenten an Metalloxiden (Vanadium- bzw. Molybdänoxid), die zur Bildung der Oxygenate und Kohlenstoffoxide führen. Die von Amiridis *et al.* beschriebenen Übergangszustände wurden aus Berichten anderer Arbeitsgruppen zu spektroskopischen Untersuchungen, bei denen Methan, Methanol, Formaldehyd, Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid an das jeweilige Metalloxid absorbiert wurde, übernommen und dienen zur Erstellung eines kinetischen Modells. Wie aus verschiedenen kinetischen Untersuchungen hervorgeht, ist der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt die als Teilreaktion (1) dargestellte Aktivierung von Methan.¹⁵³⁻¹⁵⁵ Die Folgereaktionen weisen geringere Aktivierungsenergien auf und laufen demnach schneller ab.¹⁵⁴

Für die sehr häufig untersuchten VO_x- oder MoO_x-haltigen Katalysatoren konnten verschiedene Reaktionspfade der CO₂-Bildung identifiziert werden. In einer vergleichenden kinetischen Studie an VO_x/SiO₂ und MoO_x/SiO₂ konnte gezeigt werden, dass am VO_x/SiO₂ die CO₂-Bildung ausschließlich nach den Teilreaktionen (11) und (12) stattfindet, wohingegen am MoO_x/SiO₂ die CO₂-Bildung, unabhängig von den Teilreaktionen (2-5), nur nach den Teilreaktionen (8) und (9) abläuft.¹⁵⁴ In dem erwähnten kinetischen Modell sind zur Vereinfachung nur die möglichen Oberflächenreaktionen berücksichtigt worden. Bei einer Erweiterung um die möglichen Gasphasenreaktionen müssten zusätzlich 147 Teilschritte¹⁴⁷ miteinbezogen werden.

Kartheuser *et al.*¹⁴⁸ konnten mittels temporärer Produktanalyse (kurz TAP) die Bildung von Methylradikalen an einem VO_x/SiO₂-Katalysator als initiiierenden Reaktionsschritt bestimmen. Diese bilden in einer Folgereaktion mit der Katalysatoroberfläche CH₂O. Wie in der OCM-Reaktion ist auch die Gasphasenreaktion von zwei Methylradikalen unter Bildung von Ethan möglich. Die Bildung von Ethan als Nebenprodukt der selektiven CH₄-Oxidation zu CH₂O an VO_x/SiO₂ Katalysatoren wurde in den Arbeiten von Nguyen *et al.*¹⁵⁶ und Dang *et al.*¹⁵⁷ beobachtet. Dies ist ein Beleg dafür, dass die OCM-Reaktion auch an VO_x/SiO₂ Katalysatoren stattfindet. Das Beispiel der Ethan-Bildung zeigt die Komplexität des tatsächlich auftretenden Mechanismus, so dass die in Abbildung 3-1 beschriebenen Teilreaktionen lediglich für eine sehr einfache Beschreibung der Oberflächenreaktionen dienen können. Im folgenden Abschnitt werden die in der Literatur beschriebenen verschiedenen Katalysator-Klassen vorgestellt und im Detail auf die Systeme mit den höchsten Ausbeuten und Produktivitäten eingegangen.

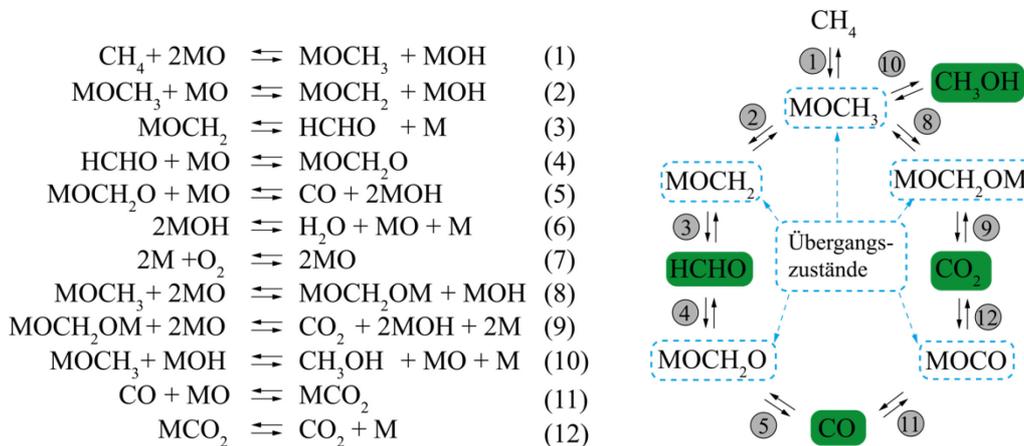


Abbildung 3-1: Generelles Reaktionsschema der CH₄-Oxidation zu CH₂O an Metalloxiden, modifizierte Darstellung aus Referenz 154.

Als Grundlage diente die von Kondratenko *et al.*³⁵ erstellte Datenbank der heterogenen Katalysatoren, die in der Literatur für die Methanoxidation zu CH_2O in einem Festbettreaktor beschrieben wurden. Diese Datenbank wurde mit den Daten aus den neueren Referenzen¹⁵⁷⁻¹⁵⁹ aktualisiert. Allgemein konnten die beschriebenen Katalysatoren in geträgerte Systeme und Vollkontakte unterschieden werden. Eine Übersicht der in der Literatur erzielten Ergebnisse in der Methanoxidation zu CH_2O ist in Abbildung 3-2 dargestellt. Da sich die Reaktionsbedingungen in den Veröffentlichungen unterscheiden (z.B. in der Reaktionstemperatur, der Kontaktzeit, dem Inertgasanteil bzw. der Verwendung von O_2 oder NO_x als Oxidationsmittel), ist neben der Selektivitäts-Umsatz-Beziehung auch die CH_2O -Raum-Zeit-Ausbeute (kurz RZA(CH_2O)) als Maß für die Produktivität bei dem jeweiligen CH_4 -Umsatz dargestellt.

Wie in Abbildung 3-2 (a) eindeutig zu erkennen ist, sind nur wenige Systeme beschrieben, die eine CH_2O -Ausbeute $>3\%$ erzielen. Weiterhin ist eine geringe Zahl von Systemen bekannt, die eine industrie-relevante CH_2O -Selektivität ($>90\%$) bei einem CH_4 -Umsatz $>0,5\%$ aufweisen. Mit steigendem CH_4 -Umsatz sinkt die CH_2O -Selektivität als Folge der CH_2O -Zerstörungsreaktion stark ab. Dies führt bei den meisten Katalysatoren zu einer CH_2O -Selektivität kleiner als 20% bei CH_4 -Umsätzen größer als 10%. Allgemein weisen die geträgerten Systeme deutlich bessere katalytische Eigenschaften als die Vollkontakte (vorwiegend Mo und Fe-haltige Metalloxide) auf. Bei den geträgerten Systemen zeigen die SiO_2 -basierten Katalysatoren, als weniger reaktives Trägermaterial als z.B. MeO_x ($\text{MeO}_x = \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2$ oder Al_2O_3)¹⁶⁰ oder Zeolith¹⁶¹⁻¹⁶³, mit verschiedenen Metalloxid-Aktivzentren ($\text{CuO}_x, \text{MoO}_x, \text{FeO}_x$ und VO_x) die höchsten Ausbeuten. SiO_2 -basierten Systeme haben beim Vergleich der CH_2O -Produktivitäten die höchsten Werte (Abbildung 3-2 (b)), wobei speziell die VO_x/SiO_2 -Katalysatoren von Wallis *et al.*¹⁶⁴, Dang *et al.*¹⁵⁷, Ruddy *et al.*¹⁶⁵ und Nguyen *et al.*¹⁵⁶, mit 4,4 bis 6,5 $\text{kg}(\text{CH}_2\text{O}) \cdot \text{kg}(\text{Kat.})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ deutlich höhere CH_2O -Raum-Zeit-Ausbeuten erzielten als alle weiteren beschriebenen Katalysatoren.

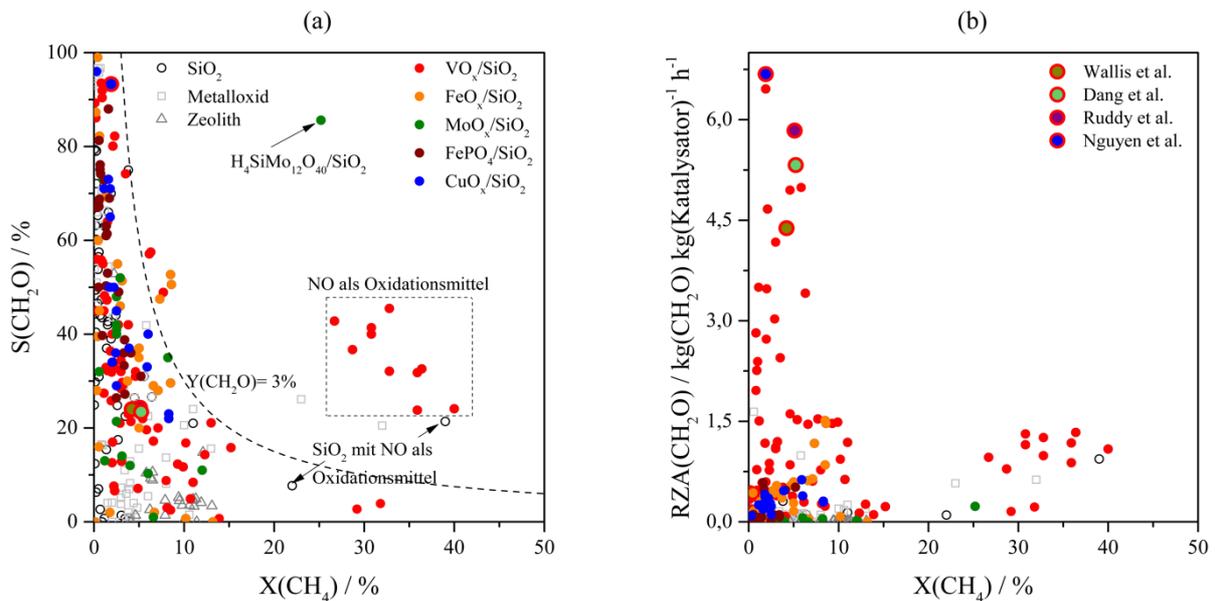


Abbildung 3-2: Literaturübersicht der von Kondratenko *et al.*³⁵ zusammengefassten katalytischen Daten verschiedener Katalysatoren für die CH_4 -Oxidation zu CH_2O . Die Datenbank wurde um die Referenzen 157-159 aktualisiert.

Die höchste beschriebene Ausbeute wurde von Sugino *et al.*¹⁶⁶ an einem $27\% \text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ -Katalysator, mit einer durchschnittlichen CH_2O -Ausbeute von 21,6% ($X(\text{CH}_4) = 25,2\%$, $S(\text{CH}_2\text{O}) = 85,6\%$, $\text{RZA}(\text{CH}_2\text{O}) = 0,23 \text{ kg}(\text{CH}_2\text{O}) \cdot \text{kg}(\text{Kat.})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) beobachtet. Dieser Wert wurde unter den Reaktionsbedingungen: $\text{TOS} = 350 \text{ h}$, $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{GHSV} = 3333 \text{ l} \cdot \text{kg}(\text{Kat.})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 24:16:60\%$, $m(\text{Kat.}) = 1,5 \text{ g}$ erzielt. Die Autoren führten die hohe Langzeitstabilität auf den stabilisierenden Effekt der großen H_2O -Menge im Reaktionsgemisch zurück. In Versuchen ohne H_2O bzw. mit

geringen H₂O-Anteilen konnte ein Molybdänoxidaustrag beobachtet werden, der in der Folge zu einer vollständigen Desaktivierung des Katalysators führte. Aufgrund der Reaktionsbedingungen ist die erzielte CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute mit 0,23 kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹ jedoch sehr gering. Dieses sehr gute Ergebnis konnte jedoch nicht durch weitere Berichte über die Wirksamkeit von MoO_x-Aktivzentren¹⁶⁷⁻¹⁶⁹ bestätigt werden.

Benlounes *et al.*¹⁶⁸ erzielten in ihren Untersuchungen zur CH₄-Oxidation an Heteropolysäuren am H₄SiMo₁₁FeO₄₀-Katalysator bei 750 °C (X(CH₄) = 32%, S(CH₂O) = 20,5%, CH₄:O₂ = 2,5) eine CH₂O-Ausbeute von 6,56%. Die Autoren machten jedoch keine Angaben zur Verweilzeit und zum Verdünnungsgrad des Reaktionsgemisches. Somit kann keine Bewertung hinsichtlich der Produktivität getroffen werden.

Fajardo *et al.*¹⁷⁰ konnten hochdisperse FeO_x-Spezies auf SiO₂ erzeugen mit denen eine maximale CH₂O-Ausbeute von 4,48% (X(CH₄) = 8,5%, S(CH₂O) = 52,7%, RZA(CH₂O) = 1,5 kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹) erzielt wurde. Hierzu setzten sie ein Gasgemisch mit dem Verhältnis von He: N₂: CH₄: O₂ = 47: 17: 32: 4% an 0,05 g Katalysator mit einer GHSV von 78600 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹ bei 700 °C um. Die Autoren beschrieben, dass isolierte tetraedrisch koordinierte Fe³⁺-Spezies im Ausgangsmaterial die höchste CH₂O-Selektivität bei vergleichbaren Umsätzen hervorriefen. Diese Feststellung deckt sich mit den Untersuchungen von Arena *et al.*¹⁷¹, die in einer detaillierten Studie die Struktur-Eigenschafts-Beziehung von hochdispersen FeO_x-Zentren zur CH₄-Aktivierung präsentierten. Der von Fajardo *et al.*¹⁷⁰ beschriebene FeO_x/SiO₂-Katalysator erzielte mit 1,5 kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹ die höchste CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute geträgerter Katalysatoren, die kein Vanadium enthalten.

Die höchsten CH₄-Umsätze (25-40%) konnten an einem VO_x/SiO₂-Katalysator mit CH₂O-Ausbeuten bis zu 14,6% unter Verwendung eines Reaktionsgasgemisches aus N₂, O₂, CH₄ und NO, von Barbero *et al.*¹⁷² beschrieben werden. Die Arbeitsgruppe verwendete hierzu einen Katalysator, der eine VO_x-Oberflächenbedeckung unterhalb von Vanadium-Monolagen aufwies. Die höchste CH₂O-Ausbeute wurde bei 650 °C in einem Gemisch mit der Zusammensetzung NO: O₂: CH₄: N₂ = 1,0: 12,7: 22,8: 63,5 Vol.% bei einer GHSV von 24400 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹ mit 300 mg Katalysator erzielt. Die Autoren führten die gesteigerte Aktivität auf die Veränderung des Methyl-Methylperoxo-Radikal-Verhältnisses (·CH₃ : ·CH₃O₂) zurück, das unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine verbesserte CH₄-Aktivierung bewirkt und die Bildung von CH₂O und CH₃OH bevorzugt. Das Methyl-Methylperoxo-Radikal-Gleichgewicht in der Gasphase ist stark von den Reaktionsbedingungen (O₂-Konzentration und Temperatur) abhängig und verschiebt sich bei geringen Temperaturen auf die Seite der sauerstoffhaltigen Methylradikale.¹⁴⁷ Weiterhin beschrieben Barbero *et al.*¹⁷², dass durch die Verwendung eines SiO₂ mit einer geringen Oberfläche (1 m²·g⁻¹) die CH₂O- und CH₃OH-Zersetzung im Vergleich zu SiO₂ mit hohen Oberflächen reduziert wird, ohne dies konkret zu beweisen. Ein indirekter Beleg für die erhöhte Bildung von CH₂O in Gasphasenreaktionen stellt das Ergebnis der CH₄-Oxidation am reinen SiO₂ dar. Auch ohne VO_x-Zentren konnte ein CH₄-Umsatz von 40% bei einer CH₂O-Selektivität von 20% erzielt werden. Zu ähnlichen Werten führte die Gasphasenoxidation von Methan, die zur industriellen CH₂O-Produktion in den 1940ern in Deutschland angewandt wurde.¹⁴⁶ Die von Barbero *et al.*¹⁷² beschriebene Produktivität lag bei allen Reaktionsbedingungen unterhalb von 1,5 kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

Hohe CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeuten werden ausschließlich für VO_x/SiO₂-Katalysatoren beschrieben. Aus diesem Grund werden im Folgenden die speziellen VO_x-Strukturen vorgestellt, die eine hohe CH₂O-Selektivität und -Produktivität bewirken. Aus Berichten verschiedener Arbeitsgruppen^{152, 156, 165, 173-178} geht hervor, dass isolierte monomere VO_x-Spezies die besten Ergebnisse in der CH₄-Oxidation zu CH₂O bewirken. Auf SiO₂-Trägern mit hohen spezifischen Oberflächen wie MCM-41¹⁷⁹ und SBA-15¹⁸⁰ konnten erfolgreich hohe Anteile isolierter monomerer VO_x-Spezies hergestellt und in der CH₄-Oxidation zu CH₂O angewandt werden.^{156, 165, 173, 174}

Zur Herstellung isolierter monomerer VO_x -Zentren können verschiedene Methoden wie die $[\text{VO}_2(\text{OH})_2]^-$ Co-Fällung während der SiO_2 Synthese^{156, 157}, einfache Imprägnierungsmethoden mit anorganischen Vanadaten oder mit organischen Vanadyl-Verbindungen in wässrigen Lösungen^{158, 173, 174} oder mit $\text{VO}(\text{OR})$ (OR- Sauerstoffreiche organische Liganden) „Grafting“-Methoden in organischen Lösungsmitteln^{165, 181} angewandt werden. Die höchsten Anteile an monomeren VO_x -Spezies konnten mit den Co-Fällungs- und Grafting-Methoden erreicht werden.

Mit dem von Nguyen *et al.*¹⁵⁶ durch eine Co-Fällungsmethode erzeugten V-MCM-41-Katalysator konnten bei einem CH_4 -Umsatz von 1,9% eine CH_2O -Selektivität von 93,3% und mit $6,46 \text{ kg}(\text{CH}_2\text{O}) \cdot \text{kg}(\text{Kat.})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ die höchste in der Literatur beschriebene CH_2O -Raum-Zeit-Ausbeute erzielt werden ($T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{GHSV} = 740000 \text{ l} \cdot \text{kg}(\text{Kat.})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, $\text{N}_2: \text{O}_2: \text{CH}_4: \text{H}_2\text{O} = 40: 13: 38: 9 \text{ Vol.}\%$). In der erst kürzlich erschienen Arbeit von Dang *et al.*¹⁵⁷ zum Einfluss des Vanadium-Precursors auf die Ausbildung von monomeren VO_x -Spezies in V-MCM-41 - die Katalysatorsynthese erfolgte mit einer Co-Fällungsmethode - konnte mit $5,3 \text{ kg}(\text{CH}_2\text{O}) \cdot \text{kg}(\text{Kat.})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ebenfalls eine sehr hohe Raum-Zeit-Ausbeute erzielt werden ($T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $X(\text{CH}_4) = 5,23\%$, $S(\text{CH}_2\text{O}) = 23,4\%$, $\text{CH}_4: \text{O}_2 = 9: 1$, $\text{GHSV} = 360000 \text{ l} \cdot \text{kg}(\text{Kat.})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, $m(\text{Kat.}) = 0,05 \text{ g}$). Eine leicht höhere CH_2O -Raum-Zeit-Ausbeute von $5,84 \text{ kg}(\text{CH}_2\text{O}) \cdot \text{kg}(\text{Kat.})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ erreichten Ruddy *et al.*¹⁶⁵ mit einem V/SBA-15-Katalysator bei einem etwa gleichem CH_4 -Umsatz (5,1%) und CH_2O -Selektivität (24,3%) bei einer höheren GHSV von $403000 \text{ l} \cdot \text{kg}(\text{Kat.})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ($T = 625 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4: \text{O}_2 = 9: 1$, $m(\text{Kat.}) = 0,05 \text{ g}$). Dieser wurde mithilfe einer Grafting-Methode von $\text{VO}[\text{O}^i\text{Bu}]_3$ auf SBA-15 hergestellt.

In den von Nguyen *et al.*¹⁵⁶, Dang *et al.*¹⁵⁷ bzw. Ruddy *et al.*¹⁶⁵ beschriebenen Systemen sind vor der durchgeführten CH_4 -Oxidation hauptsächlich die in Abbildung 3-3 als (a) gekennzeichneten monomeren VO_4 -Spezies ausgebildet. In diesen monomeren VO_4 -Spezies ist V über drei Sauerstoffbindungen zum SiO_2 gebunden und es wird eine terminale $\text{V}=\text{O}$ Gruppe ausgebildet. Die besten katalytischen Ergebnisse wurden unter Reaktionsbedingungen erzielt, bei denen H_2O zum Methan-Sauerstoff-Gemisch zugegeben wurde. Die Charakterisierung der VO_x -Zentren nach durchgeführten CH_4 -Oxidation ergab eine vermehrte Ausbildung der in Abbildung 3-3 als (b) gekennzeichnete Spezies.¹⁵⁶ Neben den Bindungen zum SiO_2 enthalten diese VO_x -Zentren zusätzlich eine $\text{V}-\text{OH}$ Gruppe.¹⁵⁶ Nguyen *et al.* schlussfolgerten, dass die besten katalytischen Ergebnisse mit VO_x -Katalysatoren erzielt werden, in denen die VO_x -Spezies (a) und (b) sowie ein erhöhter Anteil von Silanol-Gruppen vorhanden sind. Auch Vanadium-Spezies die zwei $\text{V}-\text{OH}$ Gruppen (Spezies (c)) oder eine Peroxo-Gruppe (Spezies (d)) enthalten, sind experimentell als mögliche VO_x -Strukturen nachgewiesen worden.^{182, 183} Aufgrund der extrem kurzen Lebensdauer der Peroxo-Spezies wird deren Einfluss auf die CH_4 -Oxidation im Temperaturbereich von $200\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$ als äußerst unwahrscheinlich eingeschätzt.¹⁸⁴

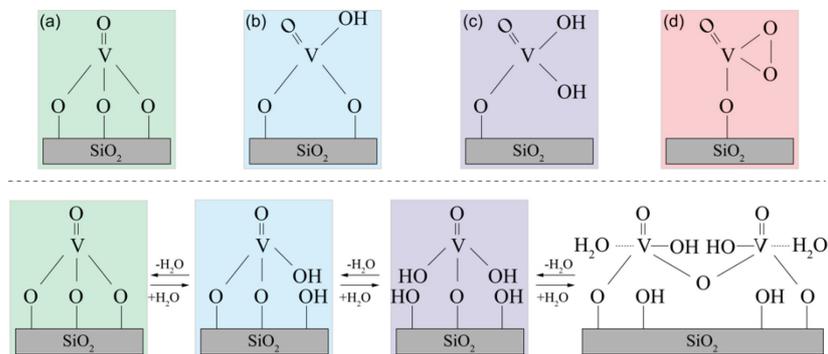


Abbildung 3-3: Mögliche Molekülstrukturen von monomeren VO_4 -Spezies die auf SiO_2 ausgebildet werden können (oben) und der schematische Dehydratisierungs- bzw. Hydratisierungsmechanismus von monomeren VO_x -Spezies auf SiO_2 in einer modifizierte Darstellung nach Keller *et al.*¹⁸⁵ (unten).

Da auch ohne externe H₂O-Zugabe während der CH₄-Oxidation H₂O als Produkt gebildet wird, stellt die Reaktion von H₂O mit den monomeren VO_x-Zentren des Katalysators eine wichtige Reaktion zur Bildung von weiteren Aktivzentren dar. In Untersuchungen zur CH₃OH-Oxidation an VO_x/SiO₂-Katalysatoren konnten Keller *et al.*¹⁸⁵ den Hydratisierungsmechanismus von monomeren VO_x-Spezies (Abbildung 3-3 (a)) näher beschreiben. In Abbildung 3-3 ist dieser nicht vollständig belegte Mechanismus dargestellt. Die farblich gekennzeichneten VO_x-Spezies (Abbildung 3-3 (a) und (c)) konnten durch spektroskopische Untersuchungen als Ausgangs- und Endzustand bzw. die Kondensation zweier Zentren der Spezies (c) (Abbildung 3-3) zu einem zweikernigen VO_x-Cluster bestimmt werden. Die VO_x-Spezies aus Abbildung 3-3 (b) konnte in der Studie von Keller *et al.*¹⁸⁵ nicht experimentell nachgewiesen werden und wurde als hypothetische Übergangsstruktur im Mechanismus postuliert.

Für die CH₃OH-Oxidation zu CH₂O ist die von Israel E. Wachs¹⁸⁶ beschriebene Abhängigkeit der Aktivierbarkeit der V-O-Trägerbindung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für die CH₃OH-Aktivierung an Metalloxid geträgerten VO_x-Katalysatoren definiert worden. Für die Metalloxide Al₂O₃, TiO₂, Nb₂O₅, ZrO₂ und CeO₂ sowie für SiO₂ konnte mit sinkender Elektronegativität des Trägers ein Anstieg der katalytischen Aktivität gefunden werden. Es wird angenommen, dass durch eine geringere Elektronegativität des Träger-Kations eine höhere Elektronendichte in der V-O-Träger-Bindung lokalisiert wird, welche eine verbesserte Reaktionsrate des aktiven Zentrums hervorruft. Auch in der CH₄-Oxidation hat die V-O-Trägerbindungsstärke offensichtlich einen entscheidenden Einfluss auf die katalytische Aktivität. So konnten Wallis *et al.*¹⁶⁴ in vergleichenden Untersuchungen an VO_x-Katalysatoren auf Basis von SBA-15 oder Ti-SBA-15 als Trägermaterial für VO_x-Spezies eine verbesserte Reduktionseigenschaft des Ti-haltigen Materials sowie eine verbesserte CH₂O-Selektivität im Vergleich zum V/SBA-15 feststellen. Mit dem V/Ti-SBA-15 konnte bei einem CH₄-Umsatz von 4,2% eine CH₂O-Selektivität von 24% und eine CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute von 4,4 kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹ erzielt werden (T = 662 °C, CH₄: O₂ = 9: 1, GHSV = 360000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, m(Kat.) = 0,05 g). Interessanterweise konnte durch die Ti-Dotierung bei gleicher Temperatur ein bis zu 1,5% höherer CH₄-Umsatz als beim V/SBA-15 beobachtet werden. Die Autoren führten die verbesserten katalytischen Eigenschaften auf die Ti-Dotierung zurück und wiesen darauf hin, dass wie bei der von Israel E. Wachs¹⁸⁶ beschriebenen Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der V-O-Träger-Bindungsstärke gleichermaßen denkbar ist. Die Aktivität von geträgerten VO_x-Katalysatoren in der CH₄-Oxidation zu CH₂O kann demnach durch Dotierung von SiO₂ mit Fremdatomen gesteigert werden.

Zusammenfassend werden die folgenden Aspekte identifiziert, die eine hohe CH₂O-Selektivität bei hoher Produktivität bewirken:

- In der heterogen katalysierten CH₄-Oxidation zu CH₂O zeigen VO_x-Katalysatoren auf SiO₂-Trägern mit hoher spezifischer Oberfläche die höchste Produktivität im Vergleich zu anderen Systemen.
- Als aktivste VO_x-Spezies konnten isolierte monomere VO₄-Zentren identifiziert werden. Diese zeigen im Vergleich zu polymeren oder kristallinen V₂O₅ Zentren eine erhöhte CH₂O-Selektivität und können durch verschiedene Methoden hergestellt werden.
- Es zeigte sich, dass übergangsmetallhaltige SiO₂-Träger einen starken Einfluss auf die Metall-Träger-Wechselwirkung ausüben und so die katalytischen Eigenschaften verbessern.
- Die Reaktionsbedingungen, unter denen die CH₄-Oxidation durchgeführt wird, beeinflussen ebenfalls die Aktivität und Selektivität. Barbo *et al.*¹⁷² konnten durch Zugabe von NO zum CH₄:O₂ Reaktionsgemisch eine Erhöhung der Aktivität feststellen. Die NO_x-Zugabe kann jedoch auch die Gasphasenoxidation von CH₄ initiieren. Eine Erhöhung der GHSV führt zu einer verbesserten CH₂O-Selektivität und Verminderung der CH₂O-Zersetzung unter CO-Bildung. Die Zugabe von

H₂O zum Reaktionsgasgemisch zeigte in den Untersuchungen von Nguyen *et al.*¹⁵⁶ eine deutliche Erhöhung der katalytischen Aktivität und Produktivität im Vergleich zu Untersuchungen ohne zusätzliche H₂O-Zugabe. H₂O übt demnach einen positiven Einfluss auf die Ausbildung von VO_x-Aktivzentren aus, indem es die CH₄-Aktivierung erleichtert. Weiterhin bewirkt die Zugabe von H₂O, wie bereits in der OCM-Reaktion beschrieben, eine Inhibierung der CO₂-Bildung.

3.1.3 Zielsetzung und Lösungsweg

Ziel der Untersuchungen dieser Arbeit zur Methanoxidation zu Formaldehyd war es neue Katalysatoren zu entwickeln, die im Vergleich zu bisher beschriebenen Systemen eine höhere CH₂O-Produktivität ermöglichen. Dazu wurde wie folgt vorgegangen: Anhand des im Kapitel 3.1.2 erarbeiteten Kenntnisstandes wurden die Arbeiten von Wachs *et al.*¹⁸⁶ und von Wallis *et al.*¹⁶⁴ als Ausgangspunkt genommen und die Beeinflussung der Vanadium-Träger-Wechselwirkung in den Fokus der Katalysatorentwicklung gestellt. Der Einfluss von SiO₂-basierten Trägern, bei denen Ti, Fe bzw. Zn im SiO₂-Netzwerk enthalten ist, wurde auf die katalytischen Eigenschaften von darauf geträgerten VO_x-Zentren eingehend untersucht. Die Trägermaterialien wurden in Anlehnung an eine von Igelsia *et al.*¹⁸⁷ beschriebenen Methode zur Synthese von Zr-SBA-15 hergestellt. Um hochdispersen VO_x-Spezies auf den jeweiligen Trägermaterialien zu erzeugen, wurde eine von Baltes *et al.*¹⁸¹ beschriebenen Grafting-Methode von Vanadylacetylacetonat (VO(acac)₂) auf SiO₂ genutzt. Zunächst wurden die Materialeigenschaften der neuen Katalysatoren untersucht, um diese später mit den Ergebnissen aus den Versuchen zur CH₄-Oxidation zu CH₂O zu korrelieren. Die Bestimmung der katalytischen Aktivität erfolgte zunächst mit dem von Wallis *et al.*¹⁶⁴ genutzten CH₄:O₂-Verhältnis von 9:1 im Temperaturbereich von 610 bis 650 °C. Durch Variation der Verweilzeit wurde dann unter isothermen Bedingungen die Selektivitäts-Umsatz-Beziehung der verschiedenen Katalysatoren bestimmt. Aus den erzielten Ergebnissen wurden Aussagen zum Reaktionsnetzwerk getroffen. Zusätzlich wurde der in der Literatur zur Erhöhung der CH₂O-Ausbeute beschriebene Effekt der Wasserzugabe zum Reaktionsgemisch untersucht. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde das Katalysatorsystem an dem die höchste CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute erzielt wurde in dessen Zusammensetzung und die Reaktionsbedingungen optimiert, um eine höchst mögliche Produktivität zu erzielen. Abschließend erfolgte eine Zusammenfassung der Erkenntnisse und die Einordnung der Ergebnisse in den Literaturkontext.

3.2 Synthese und Charakterisierung der SiO₂ basierenden Träger und der abgeleiteten VO_x-Katalysatoren

Die Darstellung von metallfreiem SBA-15 sowie von SiO₂-Strukturen in denen Ti, Fe oder Zn als Fremdkationen enthalten sind, erfolgte in Anlehnung an die von Igelsia *et al.*¹⁸⁷ beschriebenen Methode zur Herstellung von Zr-SBA-15. Um die ausgewählten Dotierungselemente in das SiO₂-Netzwerk zu integrieren, musste eine Modifizierung dieser Methode vorgenommen werden. Diese bestand in der Anhebung des pH-Werts der Syntheselösung von pH~0 auf pH~8 zur Bildung von Metalloxid- bzw. Metallhydroxiden. Als Metallpräkursoren wurden die jeweiligen Metallchloride verwendet. Die VO_x-Funktionalisierung der Trägermaterialien wurde mit einer oberflächensensitiven „Grafting-Methode“ durchgeführt. Genutzt wurde eine von Baltes *et al.*¹⁸¹ beschriebene Methode zum Grafting von VO(acac)₂ auf MCM-48. Eine ausführliche Beschreibung der Syntheseverfahren der Trägermaterialien sowie zur Darstellung der entsprechenden VO_x-Katalysatoren findet sich im Anhang A3.1 wiedergegeben.

Die hergestellten Materialien werden als SBA-15 (Referenzmaterial ohne Metall-Dotierung), Ti-SiO₂ (Ti-haltiges SiO₂), Fe-SiO₂ (Fe-haltiges SiO₂) und Zn-SiO₂ (Zn-haltiges SiO₂) sowie die VO_x

funktionalisierten Träger als V/Träger (Bsp. V/Ti-SiO₂) bezeichnet. Die Variation des Zn-Gehalts wird mit der Angabe der x,xx Gew.-%-Zn in Klammern, Zn_(x,xx)-SiO₂, angegeben.

Die zur Charakterisierung verwendeten Methoden und experimentellen Anordnungen sind im Anhang A1 beschrieben. Zur Charakterisierung der Materialeigenschaften der hergestellten Trägermaterialien und VO_x-Katalysatoren wurden Elementanalysen, N₂-Sorptionsexperimente, Röntgenbeugungsexperimente an Pulvern, Elektronenmikroskopie, UV-Vis- und Raman-Untersuchungen vorgenommen.

Für die Berechnung der Syntheseansätze der Me-SiO₂ wurde in Anlehnung an die Arbeit von Iglesias *et al.*¹⁸⁷ ein theoretisches molares Si/Metall Verhältnis von 34 angenommen. In den hergestellten Trägermaterialien konnten für Ti-SiO₂, Fe-SiO₂ bzw. Zn-SiO₂ molare Si/Metall-Verhältnisse von 36, 36 bzw. 34 mittels Elementanalyse festgestellt werden (siehe Tabelle 3-1). Die V/Me-SiO₂-Katalysatoren weisen ein Si/Me-Verhältnis von 37 (V/Ti-SiO₂), 35 (V/Fe-SiO₂) bzw. 34 (V/Zn-SiO₂) auf. In allen hergestellten Trägermaterialien konnte das angestrebte Si/Metall-Verhältnis nicht exakt erzeugt werden, was auf einen nicht vollständigen Einbau der in der Syntheselösung zur Verfügung stehenden Metallkationen in das SiO₂-Netzwerk hindeutet. Infolge der VO_x-Funktionalisierung kommt es zu keinem signifikanten Austrag von den jeweiligen Metallen, erkennbar an den beinahe gleichen Si/Metall-Verhältnissen. Diese Erkenntnisse deuten auf eine hohe chemische Stabilität der metallhaltigen Träger gegenüber organischen Verbindungen wie Toluol hin. Da die für die VO_x-Funktionalisierung verwendete Grafting-Methode hinsichtlich der Zahl der vorhandenen Hydroxylgruppen oberflächensensitiv ist, konnten 2,13 (V/SBA-15), 2,90 (V/Ti-SiO₂), 2,37 (V/Fe-SiO₂) bzw. 1,56 Gew.-% Vanadium (V/Zn-SiO₂) auf den Trägern abgeschieden werden. Die Untersuchung der Träger mittels Thermogravimetrie (TG), bei der die Probe mit synthetischer Luft überströmt wurde, ergab im Temperaturbereich von 200-600 °C einen relativen Masseverlust von 1,19, 1,65, 1,03 bzw. 0,81% für SBA-15, Ti-SiO₂, Fe-SiO₂ bzw. Zn-SiO₂. Unter der Annahme, dass der Masseverlust in diesem Temperaturbereich auf die Kondensation zweier SiOH-Gruppen unter Abgabe eines Wassermoleküls zurückzuführen ist, ergibt sich eine Hydroxylgruppen-Konzentration von 1,75, 2,34, 1,76 bzw. 2,38 μmol(OH)·m⁻² für SBA-15, Ti-SiO₂, Fe-SiO₂ bzw. Zn-SiO₂. Die Quotienten der Hydroxylgruppen-Konzentrationen durch die V-Konzentrationen (in mmol_(V oder OH)·g_(Träger)⁻¹) ergeben Werte von 3,2 (V/SBA-15), 3,2 (V/Ti-SiO₂), 2,5 (V/Fe-SiO₂) bzw. 2,9 (V/Zn-SiO₂), was auf eine V-Konzentration unterhalb der höchst möglichen Beladung hindeutet, die mit der verwendeten Grafting-Methode möglich wäre.

Die hergestellten Trägermaterialien wiesen spezifische Oberflächen zwischen 378 bis 783 m²·g⁻¹ und eine mittlere Porengrößenverteilung zwischen 9 bis 20 nm auf und sind somit als mesoporöse Materialien zu klassifizieren. Die Ergebnisse der N₂-Sorptionsexperimente an den einzelnen Materialien sind im Anhang in Abbildung A3- 2 bis Abbildung A3- 5 dargestellt. Die N₂-Sorptionisothermen der Trägermaterialien weisen zum Teil deutliche Unterschiede auf. So zeigt SBA-15 einen Typ IV (a) Verlauf der Adsorptionisotherme unter Ausbildung einer Typ H1-Hysterese in der Desorptionisotherme auf. Dieser Verlauf der Isotherme wird bei mesoporösen Materialien mit zylindrischen Poren ausgebildet und steht im Einklang mit dem in der Literatur beschriebenen Isothermen von SBA-15.^{180, 188, 189} Im Vergleich zum SBA-15 wird bei Ti-SiO₂ neben dem Typ IV (a) Verlauf der Isothermen eine Ausbildung einer Typ H5-Hysterese beobachtet, bei dem die Mesoporen zum Teil verschlossen und somit für eine Porenkondensation nicht zugänglich sind.¹²³ Ein weiterer Unterschied im Vergleich zum SBA-15 konnte beim Fe-SiO₂ beobachtet werden. Bei diesem Material ist der Verlauf der Typ IV (a) Isothermen ab einem relativen Druck von 0,8 deutlich steiler, was neben zylindrischen Poren auch auf größere (>5 nm) nicht-zylindrische Poren und die Füllung von Partikelzwischenräumen hindeutet.¹⁸⁸ Im Zn-SiO₂ konnte ein im Vergleich zu den anderen Materialien komplett verschiedenes N₂-Sorptionsverhalten beobachtet werden. Der Verlauf der Isothermen ist nach der IUPAC Klassifizierung als Typ V einzuordnen und deutet hierbei auf nicht zylindrische, große Poren (>20 nm) und Partikelzwischenräumen in ähnlicher

Größe hin. Die beobachtete Typ H2 (B) Hysterese tritt zum Beispiel bei mesozellularen Silikat-Schäumen mit zum Teil verschlossenen Poren und mesoporösen Materialien auf.^{123, 190} Als mesozellulare Schäume werden amorphe Materialien bezeichnet die Hohlraumstrukturen im Bereich von Mesoporen ausbilden. Diese Hohlraumstrukturen können in einer geschlossenen oder offenen Form vorliegen. Die Herstellung mesozellulärer Schäume kann durch Aufweitung der Mizellgröße z.B. bei der SBA-15 Synthese durch Zugabe von organischen Agenzien oder durch Erhöhung des pH-Werts der Syntheselösung erfolgen.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte nach der BET-Methode¹²². Eine Übersicht der ermittelten spezifischen Oberflächen ($SA_{O(BET)}$) befindet sich in Tabelle 3-1. Die zur Bestimmung der Porengrößenverteilung verwendete BJH-Methode¹²⁴ basiert auf der Annahme, dass im betrachteten Material offene zylindrische Poren vorliegen, in deren N_2 -Desorptionsisotherme eine Typ H1 Hysterese ausbildet wird. Bei den untersuchten Materialien trifft diese Annahme nur auf SBA-15, Ti-SiO₂ und Fe-SiO₂ zu. Im Zn-SiO₂ sind hingegen Poren ausgebildet die eine Typ H2 (B) Hysterese bei der N_2 -Desorption hervorrufen. Für Materialien die ein solches Porensystem besitzen, muss die Bestimmung der Porengrößenverteilung durch eine NLDFT-Methode (Abkürzung für: nicht lokale Dichtefunktionaltheorie) erfolgen.¹²³ Die Ergebnisse der N_2 -Sorptionsexperimenten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- i) Die $SA_{O(BET)}$ nimmt in der Reihe SBA-15 > Ti-SiO₂ > Fe-SiO₂ > Zn-SiO₂ ab und die bestimmte mittlere Porengröße weist einen inversen Trend auf.
- ii) Die Ausbildung von SBA-15 typischen Porenstrukturen nimmt von Ti-SiO₂ zum Fe-SiO₂ leicht ab, wohingegen beim Zn-SiO₂ keine SBA-15 typische Porenstruktur beobachtet werden kann.

Tabelle 3-1: Überblick der Ergebnisse aus den N_2 -Sorptionsexperimenten, der Elementanalyse und der berechneten V-Dichten als Maß für die V-Verteilung auf der Trägeroberfläche.

	$SA_{O(BET)}$ / $m^2 \cdot g^{-1}$	$d_{P(BJH)}$ / nm	Si / Gew. %	Metall / Gew. %	V / Gew. %	V-Dichte / $V_{Atome} \cdot nm^{-2}$
SBA-15	756	5,18	46,2	-	-	-
V/SBA-15	584	5,84	44,7	-	2,13	0,40
Ti-SiO ₂	783	3,92	44,5	2,09	-	-
V/Ti-SiO ₂	598	4,33	42,9	2,00	2,90	0,44
Fe-SiO ₂	649	9,78	44,3	2,47	-	-
V/Fe-SiO ₂	518	11,2	42,9	2,46	2,37	0,43
Zn-SiO ₂	378	22,1*	44,6	3,10	-	-
V/Zn-SiO ₂	352	19,9*	43,8	3,04	1,56	0,49

* - Die Berechnung der mittleren Porengröße erfolgte über eine NLDFT-Methode des Herstellers der N_2 -Physisorptionsanlage

Die N_2 -Sorptionseigenschaften der mit VO_x -funktionalisierten Trägermaterialien unterscheiden sich von den Trägermaterialien lediglich in der adsorbierten Menge N_2 , was auf eine geringere spezifische Oberfläche zurückzuführen ist (siehe Abbildung A3- 2 bis Abbildung A3- 5). Da sich der Verlauf der Desorptionshysterese der VO_x -haltigen Materialien von den Trägern nicht unterscheidet, kann geschlussfolgert werden, dass es zu keinem Verschluss der Poren durch die VO_x -Funktionalisierung gekommen ist. Im Vergleich mit den reinen Trägermaterialien konnten für V/SBA-15 eine Abnahme der $SA_{O(BET)}$ um $172 m^2 \cdot g^{-1}$, für V/Ti-SiO₂ um $190 m^2 \cdot g^{-1}$, für V/Fe-SiO₂ um $131 m^2 \cdot g^{-1}$ und für V/Zn-SiO₂ um $26 m^2 \cdot g^{-1}$ beobachtet werden (siehe Tabelle 3-1). Durch die VO_x -Funktionalisierung wird das Porenvolumen verringert und dadurch nimmt die spezifische Oberfläche ab. Die nach Gleichung A3-1 berechneten V-Oberflächendichten lagen zwischen $0,40-0,49 V_{Atome} \cdot nm^{-2}$ und somit deutlich unterhalb des Werts für die Bedeckung mit einer monolage Vanadium ($\sim 8 V_{Atome} \cdot nm^{-2}$)¹⁹¹.

In Röntgenbeugungsexperimenten (XRD) bei kleinen Winkeln konnte für SBA-15, Ti-SiO₂ und Fe-SiO₂ als auch für die korrespondierenden V-haltigen Materialien eine hexagonale Nahordnung der Poren festgestellt werden (siehe Abbildung 3-4 (a) und (b)). Im Gegensatz dazu weisen die XRD-Diffraktogramme von Zn-SiO₂ und V/Zn-SiO₂ keine Reflexe auf, somit wurden keine hexagonalen Porenstruktur wie im SBA-15 gebildet. Die Verschiebung des (100)-Reflexes in den XRD-Diffraktogrammen von Ti-SiO₂ und Fe-SiO₂ zu größeren d-Werten steht hierbei im Einklang mit den aus der N₂-Sorption ermittelten Porengrößen (Fe-SiO₂ (d= 106 Å) > SBA-15 (d= 92 Å) > Ti-SiO₂ (d= 87 Å)). Die Abhängigkeit der Position der (100)-, (110)- und (200)-Reflexe von der Porengröße ist in der Literatur beschrieben.^{188, 190, 192} Aus den XRD-Experimenten im Bereich zwischen 5-80° 2 θ geht hervor, dass keine signifikanten Anteile kristalliner Phasen der jeweiligen Metalloxide in den Trägermaterialien und kein kristallines V₂O₅ in den VO_x-haltigen Materialien ausgebildet wurden (siehe Abbildung A3- 6).

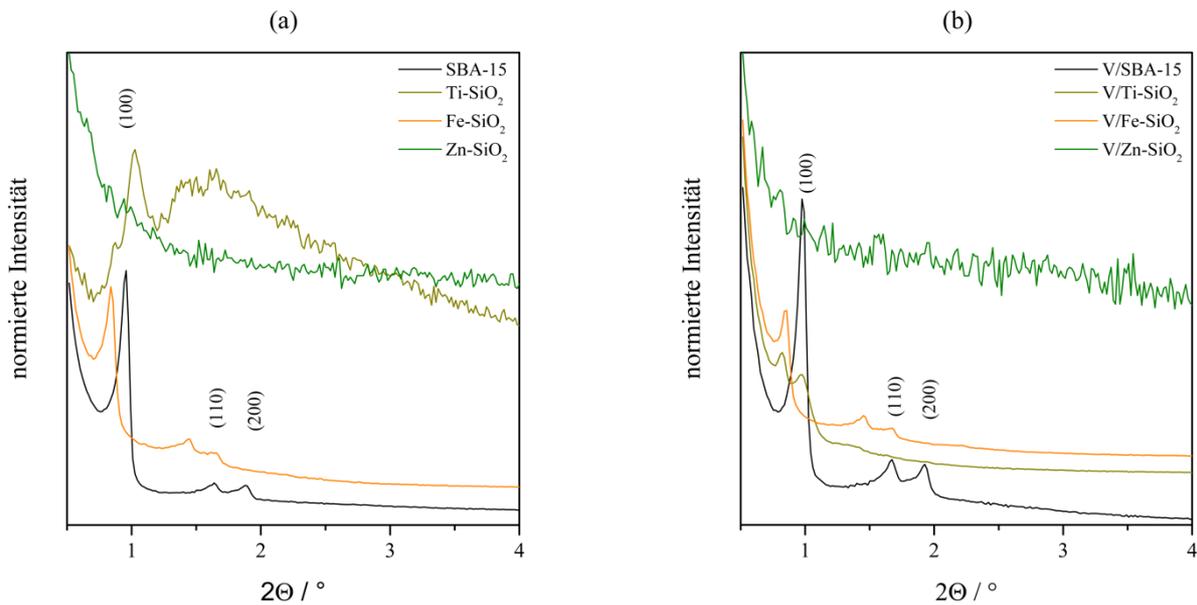


Abbildung 3-4: XRD im Bereich von 0,5 bis 10° 2 θ der Trägermaterialien (a) und VO_x-Katalysatoren (b). Die Indizierung der Reflexe der hexagonalen Zelle ist für SBA-15 nach Referenz 180 dargestellt.

Aus transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen (TEM) am SBA-15 geht hervor, dass hauptsächlich zylindrische SBA-15 Partikel mit einer Länge von ca. 1 μ m und einer Breite von 0,5 μ m ausgebildet wurden (siehe Abbildung 3-5 (links)). Neben den zylindrischen Partikeln konnten auch im geringeren Maße kugelförmige SBA-15 Partikel beobachtet werden. Eine Analyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) an einem zylindrischen und einem kugelförmigen Partikel zeigte keine Unterschiede in deren chemischer Zusammensetzung (siehe Abbildung A3- 7). Die Abbildung 3-5 (Mitte und rechts) zeigt die ausgebildeten Kanäle und hexagonalen Poren des SBA-15.

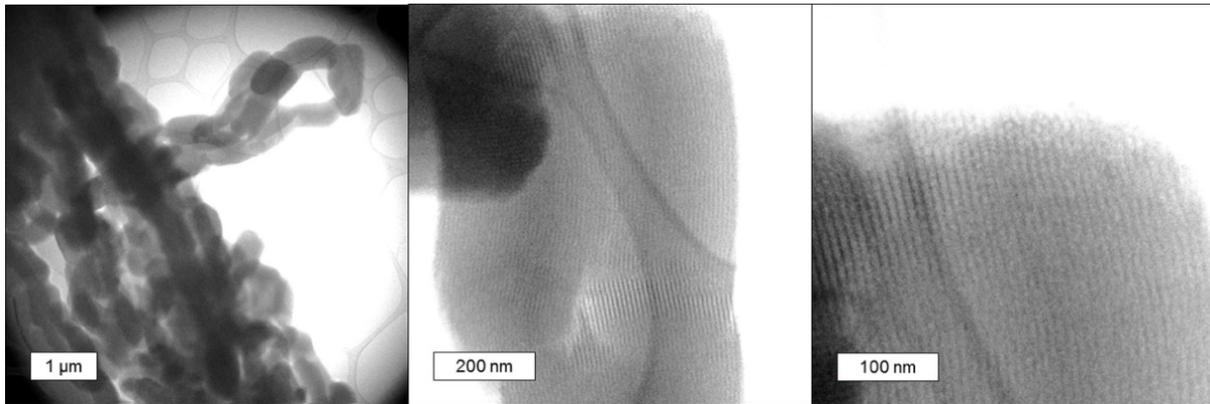


Abbildung 3-5: TEM-Aufnahmen vom SBA-15: Übersichtsaufnahme der Partikelformen (links), Kanalstruktur (Mitte) und Ansicht der hexagonalen Poreneingänge (rechts).

Die TEM-Untersuchung an Ti-SiO₂ ergab, dass in diesem Material größere Partikel, die u.a. eine ringförmige Struktur (1-2 µm) aufweisen, ausgebildet wurden (siehe Abbildung 3-6). Neben den ringförmigen Partikeln, die mit Kanälen aus hexagonalen Poren durchzogen sind, konnten häufig ungeordnete Anordnungen, die ebenfalls aus hexagonalen Strukturen aufgebaut sind, beobachtet werden (siehe Abbildung A3- 8 und Abbildung A3- 9).

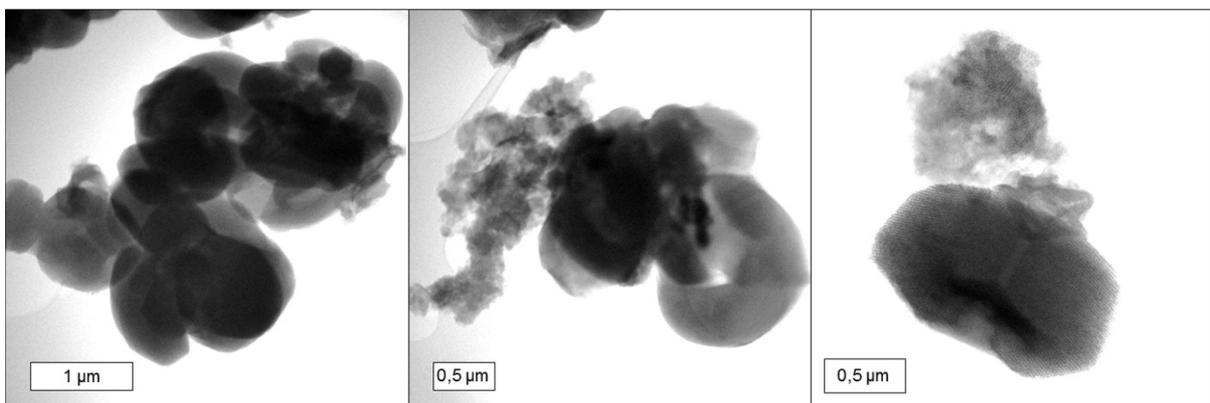


Abbildung 3-6: TEM-Aufnahmen von Ti-SiO₂.

Im geringeren Maße konnten Strukturen mit einer Größe < 20 nm beobachtet werden, die vollständig ungeordnet an mesoskopisch geordneten Materialien angelagert sind (siehe Abbildung A3- 8 und Abbildung A3- 9). Mittels EDX-Untersuchungen an verschiedenen Bereichen konnte gezeigt werden, dass in den geordneten Strukturen ein geringerer Ti-Anteil als in den ungeordneten Strukturen vorhanden ist (siehe Abbildung A3- 10 und Abbildung A3- 11). Die Ausbildung von reinen TiO₂-Partikeln konnte nicht nachgewiesen werden. Offensichtlich ist der Einbau von größeren Mengen Titan in die SBA-15-Netzwerkstruktur nicht ohne weiteres möglich, so dass keine gleichmäßige Ti-Verteilung im SiO₂ erreicht wurde. Weiterhin führt ein hoher Ti-Anteil im SiO₂-Netzwerk zu ungeordneten Strukturen. Möglicherweise kann eine Reduktion der Ti-Menge, die für die Synthese verwendet wurde, zu einer homogenen Verteilung und besseren Ausbildung von geordneten titanhaltigen SBA-15-Strukturen führen. Von Dang *et al.*¹⁵⁷ wurde berichtet, dass die Verwendung von organischen Vanadium-Verbindungen im Vergleich zu anorganischen Vanadium-Verbindungen zu einer verbesserten Ausbildung von V-MCM-41 und einer gleichmäßigen V-Verteilung führt. Für Titan ist dies ebenfalls denkbar. Da TiCl₄ eine sehr reaktive Substanz ist, könnte die Verwendung von Titanylacetylacetonat als Titan-Präkursor möglicherweise zu einer besseren Ti-Verteilung im SiO₂-Netzwerk führen, weil die organische Ti-Verbindung im Vergleich zu TiCl₄ im wässrigen länger stabil

ist und erst bei der hydrothermalen Behandlung bei 100 °C zu $\text{Ti}(\text{OH})_4$ reagiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur Me-SiO_2 hergestellt bei denen das jeweilige Metallchlorid eingesetzt wurde, um so einen zusätzlichen Anionen-Einfluss auf die SiO_2 -Netzwerkbildung zu vermeiden.

Im Fe-SiO_2 konnte in den TEM-Untersuchungen ein hoher Anteil an ungeordneten Partikeln beobachtet werden. Diese wiesen eine teilweise ringförmige Anordnung und in kleineren Bereichen geordnete hexagonale Poren auf (siehe Abbildung 3-7 und Abbildung A3- 12). Weiterhin konnten Schichtsilikate (Phyllosilikate) an den Kanten der Partikel beobachtet werden (gekennzeichnet durch Pfeile in Abbildung 3-8 sowie in Abbildung A3- 13 und Abbildung A3- 14). Phyllosilikate bestehen aus Schichten eckenverknüpfter SiO_4 -Tetraeder, die keine weitere Querverknüpfung von Si-O-Bindungen zwischen den Schichten ausbilden. Diese Schichtsilikate wiesen in der EDX-Analyse einen höheren Fe-Anteil auf (siehe Abbildung A3- 15). Weitere EDX-Untersuchungen an verschiedenen Partikeln und an verschiedenen Bereichen ergaben, dass Fe an allen untersuchten Stellen in ähnlichen Konzentrationen enthalten ist (siehe Abbildung A3- 16 und Abbildung A3- 17). Die Ausbildung von einzelnen Eisenoxidpartikeln konnte in den TEM-Untersuchungen nicht beobachtet werden.

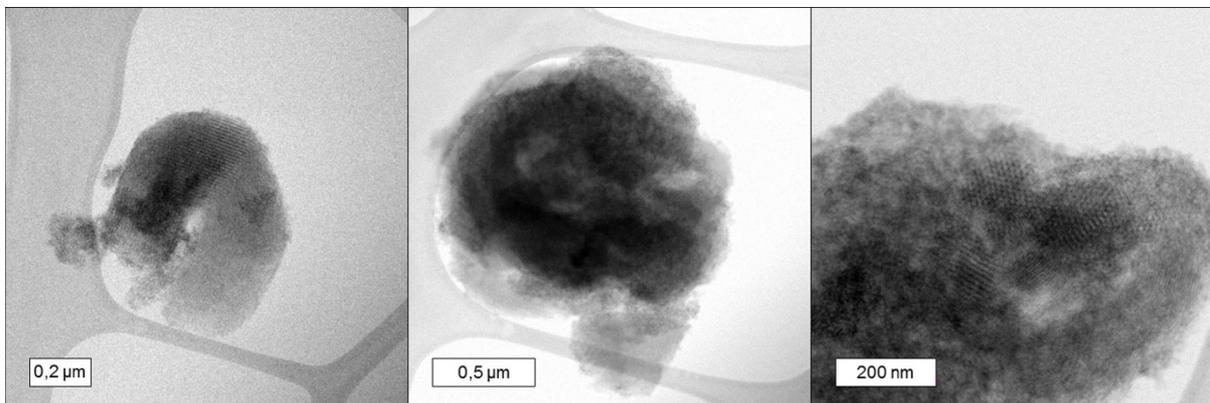


Abbildung 3-7: TEM-Aufnahmen von Fe-SiO_2 .

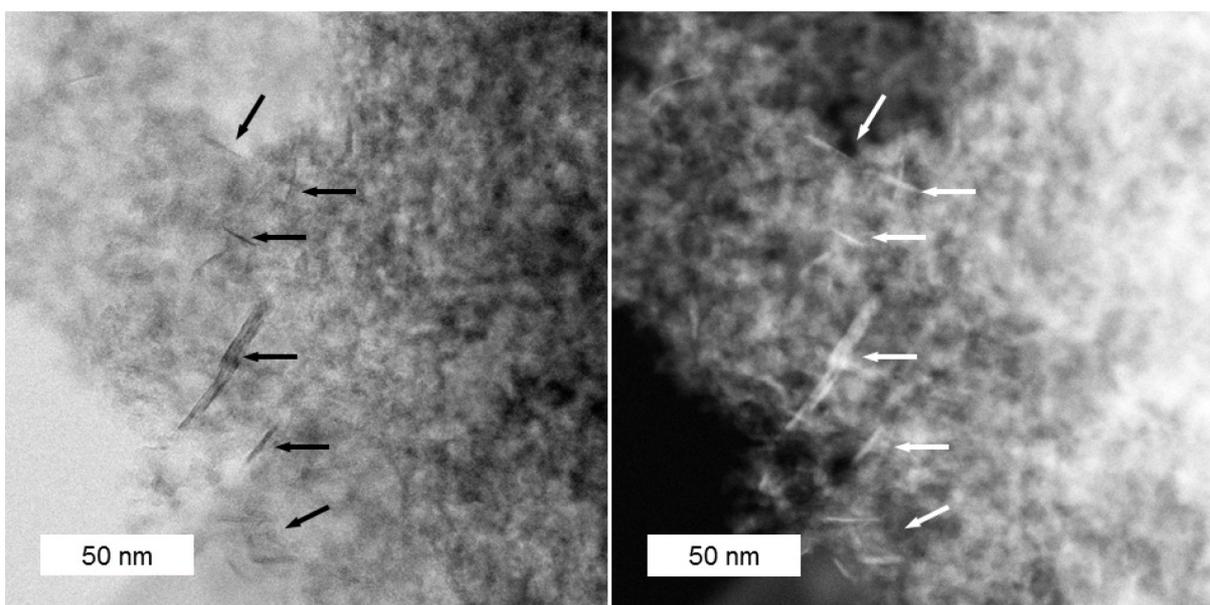


Abbildung 3-8: TEM-Aufnahme von Schichtsilikat-Strukturen im Fe-SiO_2 , links Hellfeld- und rechts Dunkelfeldaufnahme.

Zn-SiO₂ bildet im Gegensatz zu den anderen untersuchten Trägermaterialien kugelförmige Hohlraumstrukturen, mesozellulare Schäume, mit Durchmessern von ca. 100 nm aus (Abbildung 3-9 (links)). Diese kugelförmigen Strukturen sind zum Teil offen und miteinander verbunden (Abbildung 3-9 (Mitte und rechts)). Agglomerate dieser Strukturen bilden Partikel mit einer Größe von mehreren µm aus (siehe Abbildung A3- 18). Eine offene Struktur ist in der Abbildung A3- 19 gezeigt. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, hat diese Pore einen Durchmesser von ca. 20 nm. Mittels EDX-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass Zn neben Si in den kugelförmigen Strukturen verteilt vorliegt (siehe Abbildung A3- 20). Die Ausbildung von Zinkpartikeln konnte nicht beobachtet werden.

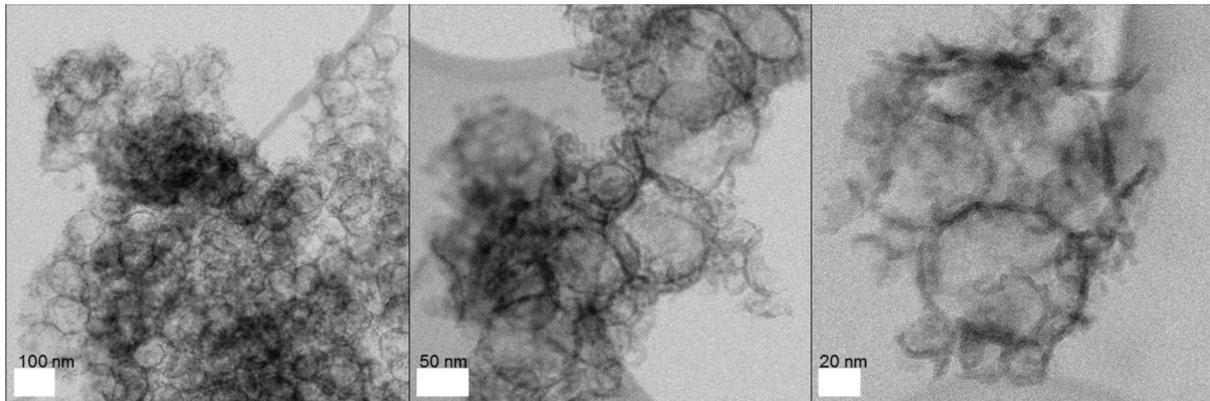


Abbildung 3-9: TEM-Aufnahmen von Zn-SiO₂.

Untersuchungen der Trägermaterialien mittels UV-Vis-Spektroskopie in diffuser Reflexion (DR) ergaben, dass SBA-15 im untersuchten Bereich keine Absorption aufweist. An den metallhaltigen Träger wurden jedoch Absorptionsmaxima (λ_{\max}) für Ti-SiO₂ bei 263 nm, Fe-SiO₂ bei 266, 369 bzw. 500 nm und Zn-SiO₂ bei 208 nm (siehe Abbildung 3-10 und Tabelle 3-2) festgestellt.

Die Lage vom Absorptionsmaxima (λ_{\max}) sowie der Absorptionskante (E_g) der jeweiligen Metalloxidverbindungen gibt Aufschluss über die Koordination der Metallatome mit Sauerstoff sowie der Anzahl von Metalloxidzentren, die in direkter Nachbarschaft zueinanderstehen. Es findet hierbei die Anregung von Elektronenübergängen durch die Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung mit dem entsprechenden Energiegehalt vom π -Orbital des Sauerstoffliganden auf das d-Orbital vom Metallzentrum, dem sogenannten Ligand-zu-Metall-Ladungstransfer (engl.: ligand to metal charge transfer - LMCT), statt.

Im Ti-SiO₂ wird die LMCT-Bande von isolierten oktaedrisch koordinierten Ti-Spezies in den Porenwänden hervorgerufen.¹⁹³⁻¹⁹⁵ TiO₂ (Anatas) würde eine Absorptionskante bei ca. 430 nm (2,88 eV) hervorrufen. Da diese von der Größe der Kristallite abhängig ist, wird bei Verringerung der Kristallitgröße eine Blauverschiebung induziert.¹⁹⁶ Das untersuchte Ti-SiO₂ weist jedoch keine Absorption im Bereich zwischen 380-430 nm auf. Da ein LMCT von oktaedrisch koordinierten Ti in Ti-O-Ti-Bindungen eines kristallinen TiO₂ mittels UV-Vis-Spektroskopie nicht beobachtet werden konnte, deuten die Ergebnisse darauf hin, dass im Ti-SiO₂ keine rein kristallinen TiO₂-Strukturen enthalten sind. Dies stimmt auch mit den TEM-Untersuchungen überein.

Im Fe-SiO₂ konnte ein Absorptionsmaxima bei 266 nm beobachtet werden. Diese Bande wird von isolierten oktaedrisch koordinierten Fe-Spezies hervorgerufen.^{197, 198} Neben der Hauptbande konnten weniger intensive Banden bei ca. 400 und 500 nm beobachtet werden. Diese werden von weiteren molekularen Eisenoxid-Spezies, zusätzlichen Netzwerkverbindungen (aus Fe-O-Si Einheiten bzw. Schichtsilikat-Strukturen) oder mehrkernigen Fe-O-Fe Ketten, hervorgerufen.¹⁹⁷ Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den in den TEM-Untersuchungen, in denen Schichtsilikat-Strukturen

bereits identifizierten wurden (Abbildung A3- 13 und Abbildung A3- 14). Dagegen konnten die charakteristischen Banden von kristallinen Fe_2O_3 ($\lambda_{\text{max}} = 587$ und 709 nm) und FeO ($\lambda_{\text{max}} = 885$ nm), die von d-d Übergängen hervorgerufen werden, nicht beobachtet werden.¹⁹⁸

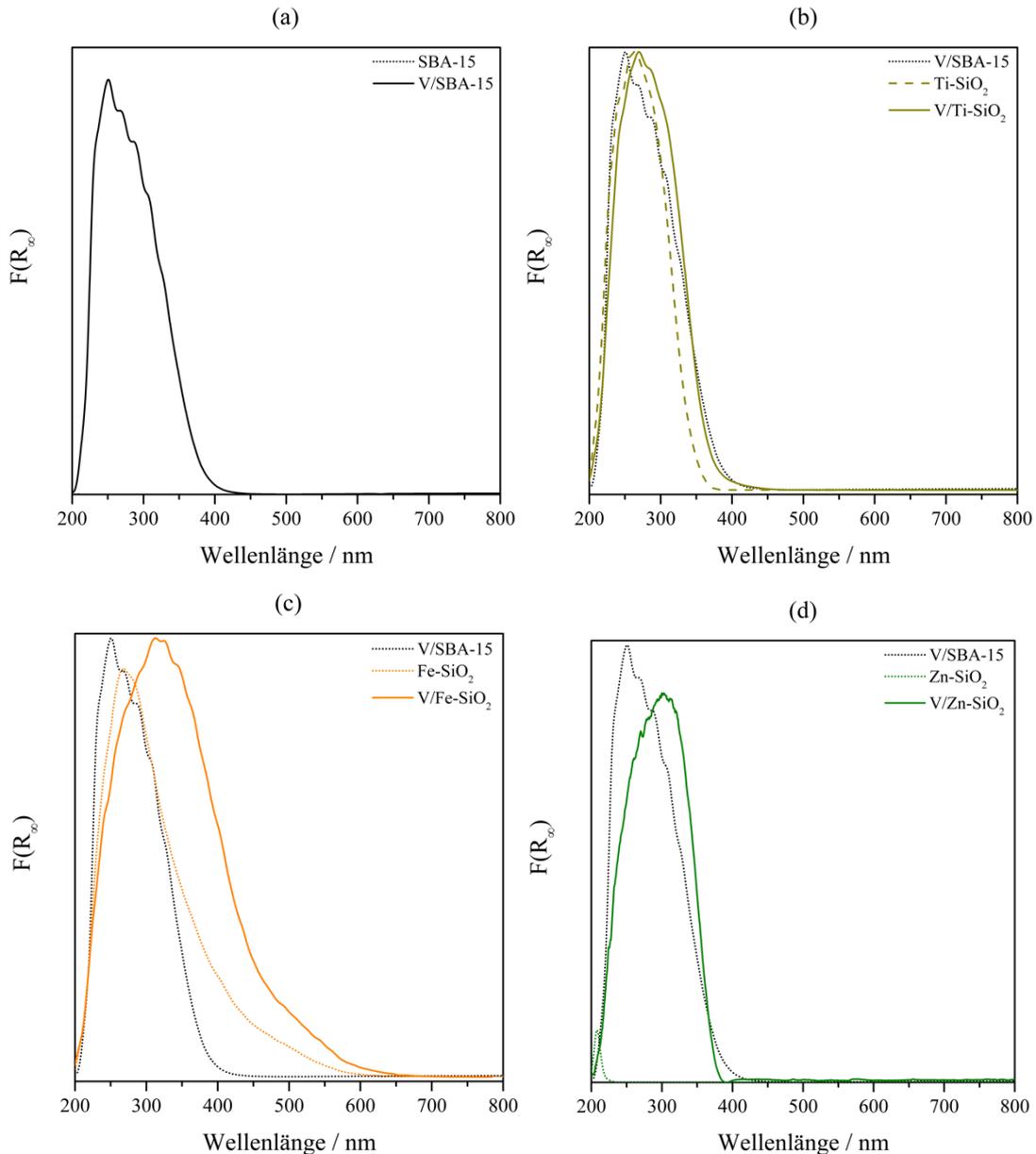


Abbildung 3-10: UV-Vis-DR-Spektren der hergestellten Träger sowie der V/Träger unter dehydratisierten Bedingungen (nach 1 h bei 350 °C, 200 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ syn. Luft) bei Raumtemperatur.

Die Untersuchungen des Zn-SiO_2 ergaben, dass die für amorphes bzw. nanokristallines ZnO charakteristischen Absorptionsbanden bei 240 bzw. $270\text{-}370$ nm nicht beobachtet werden können.¹⁹⁹ Die auftretende Bande mit einem Absorptionsmaximum bei 208 nm konnte anhand der Literatur nicht identifiziert werden. Da isolierte tetraedrisch koordinierte Übergangsmetalloxidzentren Absorptionsmaxima der LMCT-Banden im Bereich zwischen $200\text{-}250$ nm aufweisen²⁰⁰, ist es denkbar, dass isolierte tetraedrisch mit Sauerstoffatomen koordinierte Zn-Zentren im Zn-SiO_2 vorliegen.

Tabelle 3-2: Spektroskopische Daten der Träger und VO_x-Katalysatoren: UV-Vis-Absorptionskante, Absorptionsmaxima, Lage der Si-O(H), V-O-Si und V=O Schwingungen.

	E _g / eV	λ _{max} / nm	ν(Si-O(H)) / cm ⁻¹	ν(V-O-Si) / cm ⁻¹	ν (V=O) / cm ⁻¹
SBA-15	-	-	974	-	-
V/SBA-15	3,55	250	973	924	1036
Ti-SiO ₂	3,76	264	974	-	-
V/Ti-SiO ₂	3,55	270	975	936	1035
Fe-SiO ₂	3,57	269	976	-	-
V/Fe-SiO ₂	2,91	320	982	939	1030
Zn-SiO ₂	5,58	208	976	-	-
V/Zn-SiO ₂	3,44	302	983	943	1035

Die UV-Vis-DR-Spektren der VO_x-Katalysatoren sind in Abbildung 3-10 dargestellt. Zum Vergleich ist das Spektrum von V/SBA-15 als Referenzspektrum in den Spektren der V/Me-SiO₂ dargestellt. V/SBA-15 weist einen asymmetrischen Verlauf der Absorptionsbande mit einem λ_{max} bei 250 nm auf. Im Vergleich zum V/SBA-15 weisen alle V/Me-SiO₂ eine Rotverschiebung von λ_{max} auf. Die deutlichste Verschiebung konnte bei V/Fe-SiO₂ beobachtet werden. Im Allgemeinen gilt, dass mit zunehmendem Anteil von isolierten monomeren VO_x-Spezies die Energie für den LMCT von O²⁻ → V⁵⁺ (d⁰) in den UV-Bereich verschoben wird.^{185, 201} Da das Spektrum einer VO_x-haltigen Probe unter anderem aus den Beiträgen der einzelnen VO_x-Spezies zusammengesetzt ist, verschiebt sich das Absorptionsmaxima bei Proben mit einem hohen Anteil isolierter monomere VO_x-Spezies in den UV-Bereich. Im Vergleich dazu ist das Spektrum einer Probe mit einem hohen Anteil an polymeren VO_x-Spezies rotverschoben. Die Ursache hierfür ist mit der Lage der jeweiligen LMCT-Bande von isolierten monomeren (UV-Bereich) und polymeren VO_x-Spezies (VIS-Bereich) begründet.

Zur Bestimmung des Polymerisationsgrades von VO_x-Strukturen wurde von Gao *et al.*²⁰¹ eine lineare Beziehung zwischen der UV-Vis-DR-Absorptionskante (E_g) und der Anzahl von V-O-V Bindungen in verschiedenen Bulk-Vanadatstrukturen beschrieben. In einer Folgeveröffentlichung konnte eine quantitative Abschätzung vom Verhältnis monomere/polymerer VO_x-Spezies (X_m) nach Gleichung (3.2.1) beschrieben werden.¹⁹¹ Die Bestimmung der Absorptionskante der einzelnen VO_x-haltigen Materialien wurde nach der von Davis und Mott²⁰² beschriebenen Methode vorgenommen. Hierzu wurden nach Gao *et al.*²⁰¹ die Kubelak-Munk-Funktionen der gemessenen Spektren gegen die Photonenenergie aufgetragen. Durch Linearisierung konnte der Wert von E_g bei [F(R_∞)hv]² = 0 bestimmt (siehe Abbildung A3- 21) werden. Die ermittelten Energien sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst.

$$E_g = 3,02 \text{ eV} + 0,53 X_m \quad (3.2.1)$$

Die nach Gleichung 3.2.1 bestimmten Anteile monomere VO_x-Spezies ergaben für V/SBA-15 und V/Ti-SiO₂ einen Wert von 100%, für V/Zn-SiO₂ von 78% und für V/Fe-SiO₂ von 0%. Den Ergebnissen der berechneten monomeren VO_x-Anteile folgend sind im V/Fe-SiO₂ 100% polymere VO_x-Spezies ausgebildet.

Mithilfe von raman-spektroskopischen Untersuchungen der Trägermaterialien konnten neben den Si-O-Si und Si-OH (427, 445-479, 485, 602-607 und 795-810 cm⁻¹ sowie 969 cm⁻¹)^{185, 203-205} und den jeweiligen Me-O-Si-Schwingungen (Me= Ti: 510-520, 960 und 1125 cm⁻¹^{206, 207}, Fe: 510 und 1090 cm⁻¹^{208, 209}) nur im Ti-SiO₂ typische Metall-Sauerstoff-Metall-Schwingungen (396, 514 und 637 cm⁻¹)^{210, 211} von TiO₂ festgestellt werden (siehe Abbildung 3-11 und Abbildung A3- 22). Das Auftreten von Schwingungen für TiO₂ steht im Gegensatz zu den XRD-, UV-Vis- und TEM-Ergebnissen. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass in den titanreicheren ungeordneten Strukturen sehr geringe Anteil

von Ti-O-Ti-Einheiten ausgebildet sind, die mittels der sehr empfindlichen Ramanspektroskopie besser nachweisbar sind als mit den vorher beschriebenen Charakterisierungsmethoden, weil diese nicht Sensitive genug sind, um eine geringe Anzahl an Ti-O-Ti-Einheiten nachzuweisen.

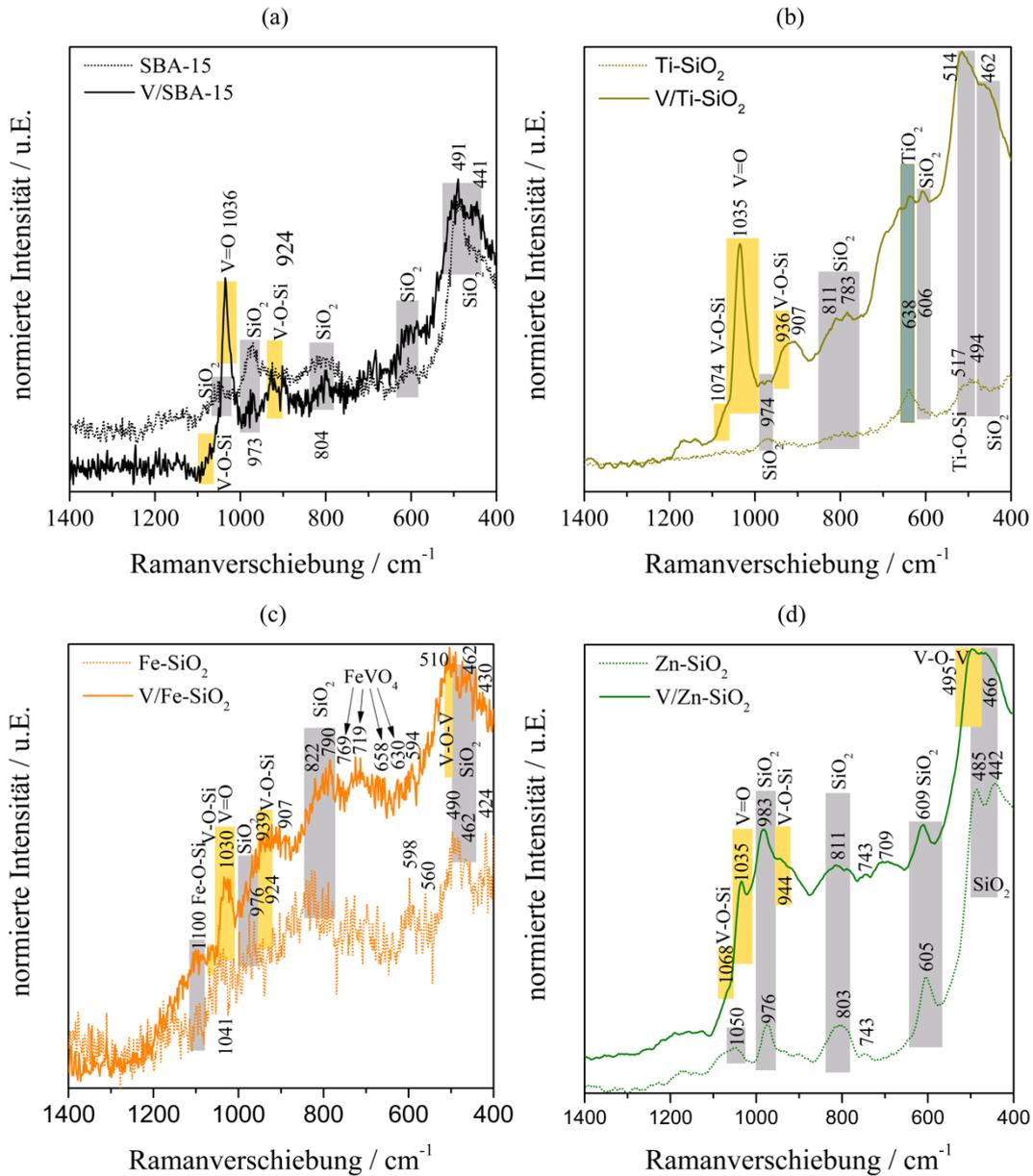


Abbildung 3-11: Raman-Spektren der hydratisierten Trägermaterialien (SBA-15, Ti-SiO₂, Fe-SiO₂ und Zn-SiO₂) und der jeweiligen VO_x-Katalysatoren (Anregungswellenlänge = 532 nm).

Die beobachteten Si-O-Si-Schwingungen im Bereich von 445-479 cm⁻¹ werden von nicht symmetrischen Deformationsschwingungen von dreifach vernetzten [SiO₃]-Einheiten hervorgerufen.²⁰³ Eine Bande bei 485 cm⁻¹ wird von lokalen viergliedrigen Si-O-Si Ringen (D1) verursacht.²⁰³ Weitere Banden im Bereich 602-607 cm⁻¹ bzw. 795-810 cm⁻¹ werden von vierfach verknüpften [SiO₄]-Einheiten (D2) bzw. von symmetrischen Streckschwingungen von Si-O-Si-Einheiten hervorgerufen.^{183, 203} Die Bande bei ca. 969 cm⁻¹ zeigt die symmetrische Streckschwingung von Si-O in Si-OH-Gruppen, an denen über eine Wasserstoffbrückenbindung H₂O adsorbiert ist, an.²⁰³ Bei Si-OH-Gruppen, bei denen weniger H₂O adsorbiert ist, wird eine Verschiebung der Si-O-Schwingung zu höheren Wellenzahlen beobachtet.¹⁸³

In allen Me-SiO₂ konnten die beschriebenen Si-O-Si- und Si-O-Schwingungen nachgewiesen werden. Dies lässt den Schluss zu, dass die Me-SiO₂ aus dreifach und vierfach vernetzten Phyllo- und Tectosilikaten aufgebaut sind und diese zusätzlich Si-O-Me-O-Si-Einheiten besitzen.

Die Ramanspektroskopie eignet sich ebenfalls als Methode zur Beschreibung der Struktur von VO_x-Spezies, die auf Trägermaterialien ausgebildet werden.²⁰⁰ V₂O₅-Nanopartikel auf SiO₂-Träger rufen eine ausgeprägte und starke Bande bei 995 cm⁻¹ zusammen mit weiteren Banden bei 705, 405, 305 und 285 cm⁻¹ hervor.^{185, 191} Neben den Nanopartikeln können bei hochdispersierten VO_x-Spezies breite Raman-Banden bei ~1070 und ~920 cm⁻¹ beobachtet werden. Diese Banden werden durch das Aufbrechen einer Si-O-Bindung in Si-O-Si-Strukturen während der VO_x-Funktionalisierung (speziell bei dem Grafting von V-OR (OR- Organischer Rest)) unter Bildung eines V-O-Si-Motivs in VO_x/SiO₂ hervorgerufen.^{205, 212} Eine scharfe Raman-Bande bei ~1035 cm⁻¹ wird von Streckschwingungen dehydratisierter terminaler V=O-Bindungen tetraedrisch koordinierter, isolierter VO₄-Spezies, gebunden an SiO₂ (O=V(-O-Si)₃), hervorgerufen.^{191, 205, 213-216} In polymeren zweidimensionalen VO_x-Ketten werden V-O-V-Streckschwingungen bei ~490-500 und ~700 cm⁻¹ breite Bande beobachtet.²¹⁶

An den untersuchten Materialien konnte eine Verschiebung der Si-O-Schwingung der Si-OH-Gruppen zu höheren Wellenzahlen, mit dem Trend V/SBA-15 < V/Ti-SiO₂ < V/Fe-SiO₂ < V/Zn-SiO₂, beobachtet werden (siehe Tabelle 3-2). Wie bereits beschrieben, verschiebt sich die Energie, die zur Anregung der Si-O-Schwingung der Si-OH-Gruppen benötigt wird, zu kleineren Wellenzahlen, wenn an diesen H₂O über Wasserstoffbrückenbindungen koordiniert ist. Dies deutet auf eine schlechtere H₂O-Adsorptionseigenschaft an Si-O-Si-Gruppen der V/Ti-SiO₂, V/Fe-SiO₂ und V/Zn-SiO₂ im Vergleich zu V/SBA-15 hin.

In den untersuchten VO_x-haltigen Materialien konnte mittels Raman-Spektroskopie kein Nachweis für die Ausbildung von V₂O₅-Nanopartikeln erbracht werden (siehe Abbildung 3-11). Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit den UV-Vis-Untersuchungen, bei denen dieser Nachweis ebenfalls nicht gelang.

Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus den UV-Vis-DR-Untersuchungen sollten in den Raman-Spektren von V/SBA-15 und V/Ti-SiO₂ keine ν_s(V-O-V)-Banden beobachtet werden. Die Ergebnisse der Raman-Untersuchungen an V/SBA-15 und V/Ti-SiO₂ bestätigen die UV-Vis-Resultate, da an den beiden Materialien nur die Schwingungen von ν_s(V=O) bei 1036 bzw. 1035 cm⁻¹ sowie ν_s(V-O-Si) bei 1063 und 924 cm⁻¹ bzw. 1074 und 936 cm⁻¹ beobachtet werden konnten (siehe Abbildung 3-11 (a) und (b)). Die Untersuchungen mittels UV-Vis- und Ramanspektroskopie ergaben demnach, dass in V/SBA-15 und V/Ti-SiO₂ ausschließlich monomere VO_x-Spezies ausgebildet wurden.

Im V/Fe-SiO₂ treten neben den Schwingungen von ν_s(V=O) bei 1030 cm⁻¹ und ν_s(V-O-Si) bei 1041 bzw. 939 cm⁻¹ zusätzlich eine breite Bande der ν_s(V-O-V) bei 490-510 cm⁻¹ sowie für FeVO₄ charakteristische Banden²¹⁷ mit sehr geringer Intensität bei 630, 658, 719 und 769 cm⁻¹ auf. Die geringe Intensität der FeVO₄-Schwingungen deutet daraufhin, dass FeVO₄ nur in sehr geringen Konzentrationen ausgebildet wird. Die Verschiebung der ν_s(V=O) Bande zu kleineren Energien und deren geringe Intensität weisen auf einen geringen Anteil von monomeren VO_x-Spezies im Material hin. Die Ausbildung einer breiten und intensiven ν_s(V-O-V)-Bande deutet auf einen hohen Grad an vorliegenden polymeren VO_x-Spezies hin. Wie aus den UV-Vis-Untersuchung hervorgegangen ist, liegt der E_g-Wert bei 2,9 eV und entspricht damit einer 100%igen Ausbildung von polymeren VO_x-Spezies entspricht. Da geringe Mengen von FeVO₄-Spezies auf der Trägeroberfläche ausgebildet werden, können diese ebenfalls eine Rotverschiebung der Absorptionskante (E_g(FeVO₄)= 2,06 eV²¹⁸) bewirken. Der berechnete Grad der vorliegenden polymeren VO_x-Spezies ist nicht gesichert.

Aus den UV-Vis-DR-Untersuchungen konnte für V/Zn-SiO₂ ein Anteil monomerer VO_x-Spezies von 78% ermittelt werden. Die Ergebnisse aus den Raman-Untersuchungen belegen ebenfalls, dass isolierte monomere VO_x-Spezies nicht exklusiv vorliegen. Die ausgebildeten $\nu_s(\text{V}=\text{O})$ -Bande bei 1035 cm⁻¹ und $\nu_s(\text{V}-\text{O}-\text{Si})$ -Bande bei 1068 bzw. 944 cm⁻¹ deuten aufgrund der Bandenlage und deren Intensitäten auf einen hohen Anteil monomerer VO_x-Spezies hin. Da neben diesen Banden zusätzlich Banden von $\nu_s(\text{V}-\text{O}-\text{V})$ bei 495 cm⁻¹ sowie 709 cm⁻¹ auftreten, liegen im V/Zn-SiO₂ neben monomere auch polymere VO_x-Spezies vor.

Zusammenfassend konnten die folgenden Eigenschaften der hergestellten Trägermaterialien und V-Katalysatoren festgestellt werden:

- Die Ausbildung von geordneten hexagonalen Porenstrukturen nimmt in der Reihenfolge SBA-15 > Ti-SiO₂ > Fe-SiO₂ > Zn-SiO₂ ab. Alle Materialien haben Poren im Bereich von Mesoporen beim Zn-SiO₂ sind zusätzlich makroporöse Anteil enthalten.
- Im Ti-SiO₂ konnte die Bildung von isolierten Ti-Zentren in der SiO₂-Matrix nachgewiesen werden. Zusätzlich wurden mittels Ramanspektroskopie in geringem Maße Ti-O-Ti-Strukturen identifiziert, die aufgrund ihrer geringen Anzahl und Größe jedoch nicht mittels XRD, TEM und UV-Vis bestätigt werden konnten.
- Fe-SiO₂ besteht neben den in geringen Anteilen nachgewiesenen eisenhaltigen Schichtsilikaten aus einer SiO₂-Matrix mit isolierten monomeren Fe-Zentren. Mit den verwendeten Charakterisierungsmethoden konnte kein reines Eisenoxid nachgewiesen werden.
- Im Gegensatz zu SBA-15, Ti-SiO₂ und Fe-SiO₂ hat Zn-SiO₂ keine hexagonale Porenstruktur, sondern kugelförmige Poren. Die Bildung von ZnO-Kristallen konnte mit den durchgeführten Untersuchungen nicht nachgewiesen werden. Anhand der Resultate ist die Bildung von isolierten monomeren Zn-Zentren in der SiO₂-Matrix in diesem neuartigen Material sehr wahrscheinlich, konnte aber nicht direkt nachgewiesen werden.
- Die VO_x-funktionalisierten Materialien enthalten auf der Oberfläche hochdisperse mono- und polymere VO_x-Spezies und kein kristallines V₂O₅. Der Anteil an ausgebildeten monomeren VO_x-Spezies auf den jeweiligen Trägern konnte in der Reihenfolge SBA-15 ≈ Ti-SiO₂ > Zn-SiO₂ >> Fe-SiO₂ bestimmt werden.

3.3 Methanoxidation zu CH₂O an VO_x/Träger-Katalysatoren

Zur Bestimmung der katalytischen Eigenschaften der hergestellten VO_x/Träger-Katalysatoren wurde der im Abschnitt A1.2.2 beschriebene Versuchsaufbau verwendet. Die Berechnung des CH₄-Umsatzes, der jeweiligen Produktselektivität bzw. -ausbeute sowie die CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute wurden nach den Gleichungen A3.2.1 bis A3.2.6 durchgeführt. Weiterhin sind die Ergebnisse der Versuche in Tabelle A3- 2 bis Tabelle A3- 34 dokumentiert.

3.3.1 Bestimmung der katalytischen Eigenschaften von V/SBA-15, V/Ti-SiO₂, V/Fe-SiO₂ und V/Zn-SiO₂

Die Untersuchungen zur CH₄-Oxidation zu CH₂O wurden ohne und mit Wasser im Reaktionsgemisch durchgeführt, um zu prüfen, ob Wasser einen positiven Effekt auf diese Reaktion hat. Die Untersuchungen ohne Wasser wurden unter den Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, p(Gesamt) = 1,1 bar, F(Gesamt) = 50-300 ml·min⁻¹, GHSV = 120000-720000 l·kg(Katalysator)⁻¹·h⁻¹ bei CH₄:O₂ = 9:1, im Temperaturbereich von 610 bis 650 °C bestimmt. Diese Reaktionsbedingungen wurden in Anlehnung an die Experimente von Ruddy *et al.*¹⁶⁵ und Wallis *et al.*¹⁶⁴ gewählt. Die katalytischen Tests zum H₂O-Effekt wurden bei 610 °C unter den Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, p(Gesamt) =

1,1 bar, $F(\text{Gesamt}) = 300 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{GHSV} = 720000 \text{ l}\cdot\text{kg}(\text{Kat.})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ bei $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 9:1$ und einem H_2O -Gehalt von 0, 2,2, 5,2, 10,2 und 14,5 Vol.% durchgeführt.

3.3.1.1 Katalytische Eigenschaften im wasserfreien Reaktionsgemisch

Die für eine hohe CH_2O -Selektivität von Katalysatoren mit hochdispersen VO_x -Aktivzentren notwendigen kurzen Kontaktzeiten in der Methanoxidation erfordern Reaktionstemperaturen zwischen 600 bis 650 °C.^{156, 165} Die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen bei einem $\text{CH}_4:\text{O}_2$ -Verhältnis von 9:1 bei 610, 630 und 650 °C sind in Abbildung 3-12 dargestellt (die Daten sind in den Tabelle A3- 2 bis A3- 3 dokumentiert).

Um zu prüfen, ob die reinen Trägermaterialien die CH_4 -Oxidation zu CH_2O katalysieren, wurden diese bei 650 °C getestet (siehe Abbildung 3-12 und Tabelle 3-3). Für die Träger SBA-15, Ti-SiO₂ und Zn-SiO₂ konnte ein sehr geringer CH_4 -Umsatz von 0,2 bzw. 0,1% beobachtet werden. Am Fe-SiO₂ stellte sich ein mäßiger CH_4 -Umsatz von 1,0% ein. An den Trägern SBA-15 und Ti-SiO₂ konnte die Bildung von CH_2O und CO_2 als Hauptprodukte und CO als Nebenprodukt festgestellt werden. Eine deutlich erhöhte CO-Selektivität wurde mit 25 bzw. 23% am Fe-SiO₂ bzw. Zn-SiO₂ beobachtet. Bei Fe-SiO₂ und Zn-SiO₂ lag die CH_2O -Selektivität deutlich unter 50% und die CO_2 -Selektivität über 30%. Im Vergleich zu den reinen Trägern zeigen die VO_x -Katalysatoren einen deutlich höheren CH_4 -Umsatz (Tabelle 3-3). Da nur am Fe-SiO₂ ein CH_4 -Umsatz größer als 0,25% festgestellt wurde, kann der Einfluss von SBA-15, Ti-SiO₂ und Zn-SiO₂ für die weitere Betrachtung der CH_4 -Aktivierung an den entsprechenden VO_x -Katalysatoren vernachlässigt werden. Vergleicht man den CH_4 -Umsatz und die CH_2O -Raum-Zeit-Ausbeute mit dem aktivsten Fe/SiO₂-Katalysator aus der Literatur (0,5 Gew.%Fe/SiO₂ von Fajardo *et al.*¹⁷⁰) bei 650 °C, zeigt es sich, dass das Fe-SiO₂ bei einer neunmal höheren GHSV einen achtfach kleineren CH_4 -Umsatz und mit $3,3 \text{ kg}(\text{CH}_2\text{O})\cdot\text{kg}(\text{Kat.})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ eine doppelt so große CH_2O -Raum-Zeit-Ausbeute (Fajardo *et al.*: $X = 8,6\%$ und $\text{RZA} = 1,5 \text{ kg}(\text{CH}_2\text{O})\cdot\text{kg}(\text{Kat.})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) aufweist. Der geringere CH_4 -Umsatz kann durch die kürzere Verweilzeit am Fe-SiO₂ erklärt werden. Allerdings hat der von Fajardo *et al.*¹⁷⁰ beschriebene Fe/SiO₂-Katalysator bei 8,6% CH_4 -Umsatz eine deutlich höhere CH_2O -Selektivität von 50,6% (CH_2O -Aubeute von 4,35%) als das Fe-SiO₂ ($X(\text{CH}_4) = 1,0\%$, $S(\text{CH}_2\text{O}) = 39,7\%$, $Y(\text{CH}_2\text{O}) = 0,40\%$), woraus man schlussfolgern kann, dass die FeO_x -Spezies im Fe-SiO₂ im Vergleich zu denen im Fe/SiO₂-Katalysator¹⁷⁰ zu einer stärkeren Bildung von CO und CO_2 führen.

Tabelle 3-3: Vergleich der katalytischen Ergebnisse der Methanoxidation an den Trägern und den VO_x /Trägerkatalysatoren bei 650 °C, $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 9:1$, $m(\text{Kat.}) = 25 \text{ mg}$, $F(\text{Gesamt}) = 300 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{GHSV} = 720000 \text{ l}\cdot\text{kg}(\text{Kat.})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

Katalysator	$X(\text{CH}_4) / \%$	$S(\text{CH}_2\text{O}) / \%$	$S(\text{CO}) / \%$	$S(\text{CO}_2) / \%$	$\text{RZA}(\text{CH}_2\text{O}) / \text{kg}(\text{CH}_2\text{O})\cdot\text{kg}(\text{Kat.})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
SBA-15	0,2	56,2	0,7	30,9	0,11
Ti-SiO ₂	0,2	67,4	1,6	23,5	0,09
Fe-SiO ₂	1,0	39,7	25,0	35,1	3,34
Zn-SiO ₂	0,1	16,6	23,4	48,0	0,01
V/SBA-15	7,1	12,3	77,2	8,9	7,64
V/Ti-SiO ₂	1,5	17,9	67,0	14,4	2,38
V/Fe-SiO ₂	7,8	9,7	78,0	10,6	6,55
V/Zn-SiO ₂	6,8	12,4	77,0	8,2	7,02

Wie aus Abbildung 3-12 (a und b) ersichtlich wird, steigt bei allen VO_x -Katalysatoren der O_2 - und CH_4 -Umsatz (die Summe der Ausbeuten entspricht dem CH_4 -Umsatz) mit steigender Temperatur.

Hierbei können abhängig vom Katalysator verschieden starke Anstiege der Umsätze festgestellt werden. So setzen die VO_x -Katalysatoren, bis auf $\text{V}/\text{Ti-SiO}_2$, bei $610\text{ }^\circ\text{C}$ ca. 4% O_2 und ca. 0,4% CH_4 um. Unterschiede in der Produktverteilung werden bereits bei diesen geringen CH_4 -Umsätzen deutlich (siehe Abbildung 3-12 (b)). CH_2O wird demnach am $\text{V}/\text{SBA-15}$, $\text{V}/\text{Ti-SiO}_2$ und $\text{V}/\text{Zn-SiO}_2$ mit einer Selektivität von 73, 60 bzw. 75% gebildet (siehe Tabelle A3- 2). Bei einem CH_4 -Umsatz von 0,5% liegt die CH_2O -Selektivität hingegen am $\text{V}/\text{Fe-SiO}_2$ bei nur 34%. Das Hauptprodukt am $\text{V}/\text{Fe-SiO}_2$ -Katalysator ist, mit einer Selektivität von 54%, CO (siehe Tabelle A3- 2). Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 630 bzw. $650\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht sich der CH_4 -Umsatz und die CO - und CO_2 -Ausbeuten steigen deutlich an (siehe Abbildung 3-12 (b)). Ein moderater Anstieg kann hingegen in den CH_2O -Ausbeuten beobachtet werden. Dies kann daraufhin deuten, dass CH_2O zu CO oder CO_2 oxidiert wird. Bei Erhöhung der Temperatur von 630 auf $650\text{ }^\circ\text{C}$ findet am $\text{V}/\text{Zn-SiO}_2$ -Katalysator ein sprunghafter Anstieg (13-fach höherer Wert) des O_2 - und CH_4 -Umsatzes statt. An den $\text{V}/\text{SBA-15}$, $\text{V}/\text{Ti-SiO}_2$ - und $\text{V}/\text{Fe-SiO}_2$ -Katalysatoren kann ein dreifach, vierfach bzw. siebenfach höherer O_2 - und CH_4 -Umsatz beobachtet werden. Die verschieden starken Anstiege des CH_4 -Umsatzes sind auf die unterschiedliche Aktivierungsenergie von CH_4 an den jeweiligen Katalysatoren zurückzuführen. Je stärker der Anstieg des CH_4 -Umsatzes, um so größer ist die Aktivierungsenergie. Dies bedeutet, dass die Methanoxidation an Katalysatoren mit einer hohen Aktivierungsenergie bevorzugt bei hohen Temperaturen abläuft.

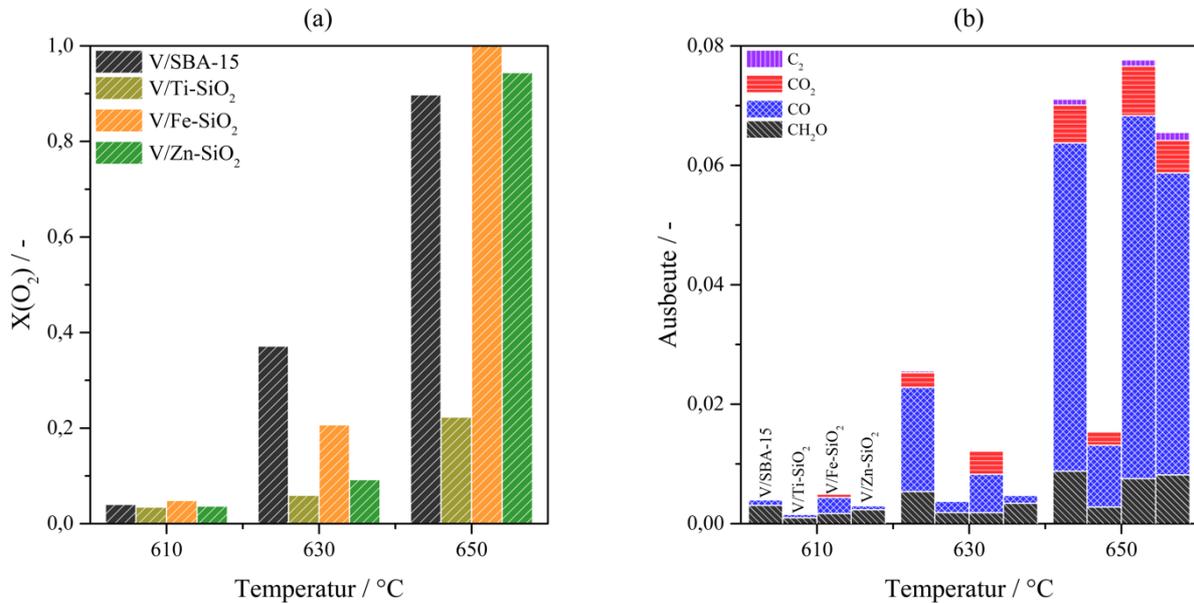


Abbildung 3-12: Temperatureinfluss der Methanoxidation an $\text{V}/\text{SBA-15}$, $\text{V}/\text{Ti-SiO}_2$, $\text{V}/\text{Fe-SiO}_2$ und $\text{V}/\text{Zn-SiO}_2$ auf (a) den O_2 -Umsatz und (b) den CH_4 -Umsatz sowie die zugehörigen Produktausbeuten unter den Reaktionsbedingungen: 610 , 630 und $650\text{ }^\circ\text{C}$, $m(\text{Kat.}) = 25\text{ mg}$, $F(\text{Gesamt}) = 300\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{GHSV} = 720000\text{ l}\cdot\text{kg}(\text{Kat.})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ bei $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 9 : 1$.

Neben der Bildung von CH_2O , CO und CO_2 konnten bei $650\text{ }^\circ\text{C}$ auch geringe Ausbeuten (0,10 bis 0,14%) von Ethan und Ethen beobachtet werden. Die C_2 -Bildung kann aufgrund der von Kartheuser *et al.*¹⁴⁸ beschriebenen Methanaktivierung an VO_x -Katalysatoren erklärt werden. Methan reagiert hierbei mit der Katalysatoroberfläche unter Bildung von Methylradikalen, diese wiederum Ethan bilden können. Die Ethanbildung wurde von Dang *et al.*¹⁵⁷ an VMCM-41 ebenfalls beschrieben. Die Autoren schlussfolgerten, dass die Ethanbildung durch die OCM-Reaktion erfolgt und dass dies für einen radikalischen Reaktionspfad der Methanaktivierung an VO_x -Spezies spricht.

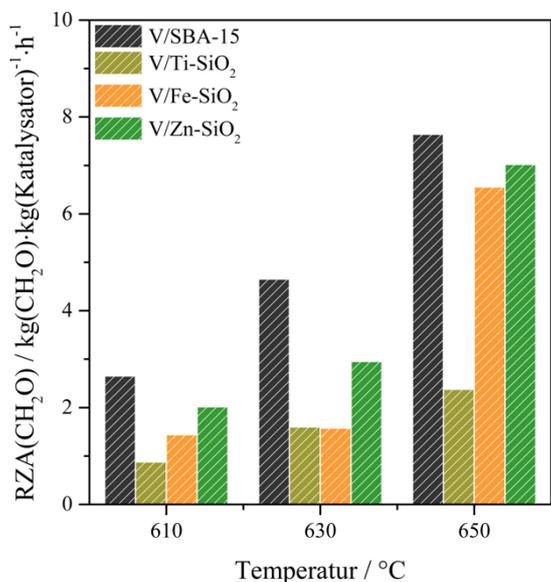


Abbildung 3-13: Temperatureinfluss auf die CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute bei der Methanoxidation an V/SBA-15, V/Ti-SiO₂, V/Fe-SiO₂ und V/Zn-SiO₂ unter den Reaktionsbedingungen: 610, 630 und 650 °C, m(Kat.) = 25 mg, F(Gesamt) = 300 ml·min⁻¹, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹ bei CH₄: O₂ = 9: 1.

VO_x-Katalysatoren sowie am Fe-SiO₂ bei 610 °C durch Variation der Kontaktzeit bestimmt (Abbildung 3-14 und Tabelle A3- 4 bis Tabelle A3- 8). Die weiteren Träger zeigten unter den Reaktionsbedingungen keinen bzw. CH₄-Umsätze kleiner 0,01%.

Am V/SBA-15-Katalysator sinkt mit steigendem CH₄-Umsatz die CH₂O-Selektivität, gleichzeitig steigt die CO-Selektivität um etwa den gleichen Betrag an (Abbildung 3-14 (a)). Bei Extrapolation der CH₂O- und CO-Selektivität für einen CH₄-Umsatz gegen Null, erhält man einen Wert von 90 bzw. 10%. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass sowohl CO als auch CH₂O direkt aus CH₄ gebildet werden. Aus der mit steigendem CH₄-Umsatz beobachteten Abnahme der CH₂O-Selektivität und der im gleichen Maße ansteigenden CO-Selektivität kann geschlossen werden, dass CO hauptsächlich aus CH₂O gebildet wird. Da die CO₂-Selektivität bei einem CH₄-Umsatz gegen Null ebenfalls gegen Null geht und die CO₂-Selektivität mit steigendem CH₄-Umsatz nur geringfügig ansteigt, kann festgehalten werden, dass CO₂ aus der Oxidation von CO oder CH₂O entsteht. Die Methanoxidation am V/SBA-15-Katalysator lässt sich durch das Abbildung 3-15 (a) dargestellte Reaktionsschema beschreiben.

Im Gegensatz zum V/SBA-15 werden am V/Ti-SiO₂ und V/Fe-SiO₂ bei einem CH₄-Umsatz gegen Null deutlich geringere Mengen CH₂O, aber größere Mengen CO und CO₂ gebildet (Abbildung 3-14 (b) und (c)). Diese Beobachtung deutet daraufhin, dass an V/Ti-SiO₂ und V/Fe-SiO₂ CH₂O, CO und CO₂ direkt aus CH₄ gebildet werden. Wie am V/SBA-15 beobachtet, nimmt mit steigendem CH₄-Umsatz die CH₂O-Selektivität ab und ungefähr im gleichen Maße die CO-Selektivität zu. Aus diesem Sachverhalt lässt sich schließen, dass die Zunahme des CO-Anteils hauptsächlich aus der CH₂O-Oxidation stammt. Da die CO₂-Selektivität mit steigendem CH₄-Umsatz nur geringfügig größer wird, kann dieser zusätzlicher Beitrag zur CO₂-Bildung durch die Oxidation von CO oder CH₂O zu CO₂ erklärt werden. Die Methanoxidation am V/Ti-SiO₂ und V/Fe-SiO₂-Katalysator lässt durch das in Abbildung 3-15 (b) dargestellte Reaktionsschema beschreiben. Im Vergleich zu V/SBA-15 ist die direkte CH₄-Oxidation zu CO (Reaktion 1) dominanter und dies wird offensichtlich durch die Ti- bzw. Fe-haltigen Träger hervorgerufen. Am Fe-SiO₂ wird im Vergleich zum V/Fe-SiO₂ ein weiterer Reaktionspfad festgestellt (siehe Abbildung 3-14 (c)). Die CH₂O-Selektivität bei einem CH₄-Umsatz gegen Null liegt bei ca. 75% und

Zur Bewertung der Produktivität der VO_x-Katalysatoren sind die erzielten CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeuten in Abbildung 3-13 dargestellt. V/SBA-15 hat unter den Katalysatoren die höchste Produktivität, wobei die Unterschiede bei 610 und 630 °C im Vergleich zu den V/Me-SiO₂-Katalysatoren deutlich größer sind als bei 650 °C. Im Vergleich zum höchsten literaturbekannten Wert von 6,5 kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹ (X(CH₄)= 1,9%, S(CH₂O)= 93%), der von Nguyen *et al.*¹⁵⁶ an einen VMCM-41-Katalysator berichtet wurde, haben V/SBA-15 und V/Zn-SiO₂ mit 7,6 bzw. 7,0 kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹ eine leicht höhere Produktivität (Tabelle 3-3).

Zur detaillierten Beschreibung der unterschiedlichen katalytischen Verhalten in der CH₄-Oxidation zu CH₂O wurde die Selektivitäts-Umsatz-Beziehung an den

somit bei einem 20% höheren Wert als am V/Fe-SiO₂. Die CO- und CO₂-Selektivität liegt bei einem CH₄-Umsatz gegen Null bei ca. 5 bzw. 20%. Im Gegensatz zum V/Fe-SiO₂ steigt die CO₂-Selektivität im Vergleich zur CO-Selektivität mit steigendem CH₄-Umsatz stärker an, gleichzeitig nimmt die CH₂O-Selektivität sehr stark ab. Dies deutet darauf hin, dass neben der direkten CO₂-Bildung aus CH₄ in einem neuen Reaktionspfad die Hauptmenge CO₂ aus CH₂O und CO gebildet. Demnach verläuft die Methanoxidation an Fe-SiO₂ nach dem in Abbildung 3-15 (c) dargestellten Reaktionsschema.

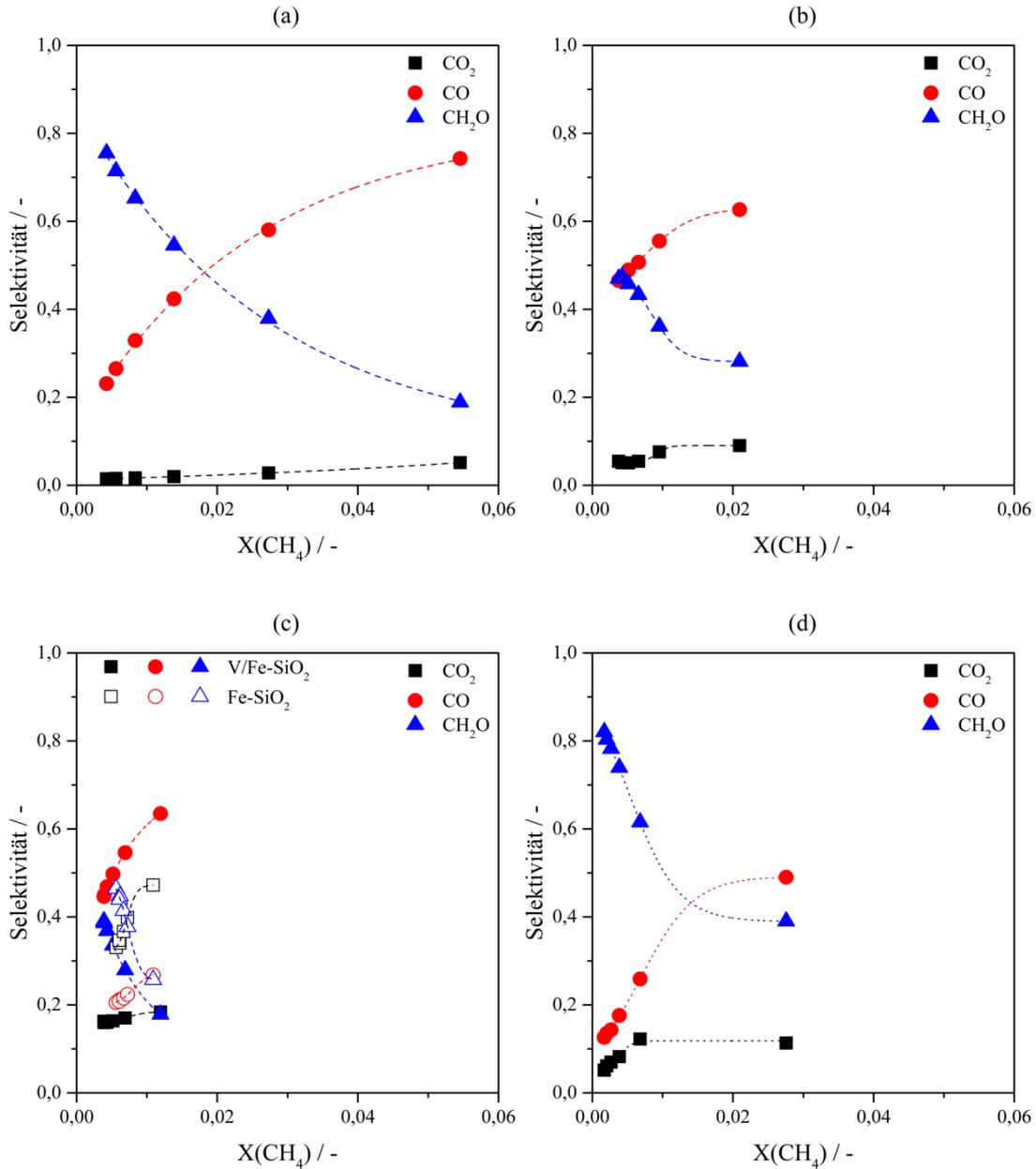


Abbildung 3-14: Selektivitäts-Umsatz-Beziehung der VO_x-Katalysatoren und Fe-SiO₂ bei 610 °C, CH₄: O₂ = 9: 1, m(Kat.) = 25 mg, TOS = 3 h, GHSV = 120000-720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹. Darstellung der Abhängigkeit an (a) V/SBA-15, (b) V/Ti-SiO₂, (c) V/Fe-SiO₂ und Fe-SiO₂ und (d) V/Zn-SiO₂.

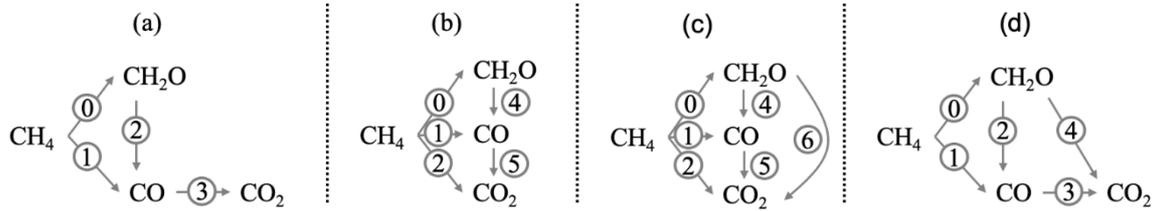


Abbildung 3-15: Reaktionsschema für (a) V/SBA-15, (b) V/Ti-SiO₂ und V/Fe-SiO₂, (c) Fe-SiO₂ sowie (d) V/Zn-SiO₂.

Die Methanoxidation an V/Zn-SiO₂ verläuft ähnlich dem am V/SBA-15 beobachteten Reaktionsschema (Abbildung 3-15 (d)). Aus CH₄ werden direkt CH₂O und CO gebildet, wobei bei einem CH₄-Umsatz gegen Null die CH₂O-Bildung deutlich stärker ausgeprägt ist als die CO-Bildung (siehe Abbildung 3-14 (d)). Mit steigendem CH₄-Umsatz können eine Abnahme der CH₂O-Selektivität und einen jeweils gleichmäßig starken Anstieg der CO- und CO₂-Selektivität beobachtet werden. Diese Veränderung der Produktverteilung bedeutet, dass das gebildete CH₂O zu CO und CO₂ weiterreagiert. Ab CH₄-Umsätzen größer als 1% steigt die CO₂-Selektivität nicht signifikant an. Der Wasseranteil im Off-Gas lag bei einem CH₄-Umsatz von 0,7 % bei 0,6 Vol.% und war etwa genauso groß wie die Summe aus den Produkten CH₂O, CO und CO₂. Bei einem CH₄-Umsatz von 2,8% sind 3,1 Vol.% Wasser im Off-Gas enthalten, was einem 1,3-mal höher Anteil als die Summe der kohlenstoffhaltigen Produkte entspricht. Die CO-Selektivität steigt entsprechend der Abnahme der CH₂O-Selektivität an. Dies deutet darauf hin, dass durch das gebildete Produktwasser die Reaktionen, die zur CO₂-Bildung führen, inhibiert werden. Betrachtet man die Veränderungen der jeweiligen Produktselektivität, so findet eine Abschwächung der Abnahme der CH₂O-Selektivität und eine Zunahme der CO-Selektivität bei höheren CH₄-Umsätzen statt. Neben der CO₂-Bildung wird die CO-Bildung aus CH₂O durch das gebildete Produktwasser ebenfalls beeinflusst. Dieser Effekt wurde ebenfalls am V/Ti-SiO₂-Katalysator beobachtet, jedoch nicht am V/SBA-15. Auch am V/Fe-SiO₂ wurde dieser Effekt nicht festgestellt. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die zu geringe Wasserkonzentration infolge des kleineren CH₄-Umsatzes im untersuchten Kontaktzeitbereich zurückzuführen.

Um einen möglichen Einfluss von Brønsted- oder Lewis-sauren-Zentren auf die CH₄-Oxidation bzw. die CH₂O-Zersetzung zu identifizieren, wurden Pyridin-Adsorptionsexperimente an SBA-15, Zn-SiO₂ sowie an den jeweiligen VO_x-Katalysatoren durchgeführt. Eine Beschreibung des experimentellen Vorgehens befindet sich im Anhang A1. Abbildung A3- 23 zeigt den Vergleich der Spektren nach der Pyridin-Adsorption an den jeweiligen Oberflächen bei 200 °C. Wie aus den Untersuchungen hervorgeht, haben die Zn-haltigen Materialien einen deutlich höheren Anteil Lewis-saurer-Zentren (Banden bei 1610 und 1452 cm⁻¹) als SBA-15 bzw. V/SBA-15. Im Gegensatz dazu hat V/SBA-15 eine höhere Konzentration von Brønsted-Säure-Zentren (Bande bei 1541 cm⁻¹) als V/Zn-SiO₂. Die Bande bei 1541 cm⁻¹ wird von der Pyridin-Adsorption an V-OH-Gruppen hervorgerufen.¹⁷⁴ Die Lewis-sauren Zn-Zentren können unter anderem für die Weiterreaktion von CH₂O zu CO₂ verantwortlich sein. CH₂O kann an den Zn-Zentren zu Dioxymethylen-Spezies bilden, welche in einer Disproportionierung zu Formiat-Gruppen reagieren, aus denen sich in der Folge CO₂ bildet.²¹⁹⁻²²¹ Die höhere Aktivität von V/SBA-15 gegenüber V/Zn-SiO₂ ist mit der größeren Anzahl von V-OH-Gruppen erklärbar. In der Literatur werden V-OH-Gruppen als besonders aktive Spezies zur Methanoxidation zu CH₂O beschrieben.^{156, 174, 183}

Generell weisen die V/Me-SiO₂-Katalysatoren gegenüber dem V/SBA-15 eine deutlich geringere Aktivität auf. Da die reinen Träger Ti-SiO₂ und Zn-SiO₂ keine Aktivität in der CH₄-Oxidation zeigten, verändern sie im Vergleich zum SBA-15 die katalytischen Eigenschaften der auf ihnen geträgerten VO_x-Spezies. Dadurch wird die Fähigkeit CH₄ zu aktivieren negativ und die Fähigkeit CH₂O zu oxidieren positiv beeinflusst. Weiterhin zeigte sich, dass der Katalysator mit dem im Vergleich zum V/Ti-SiO₂ stärkeren Lewis-Sauren Zn-haltigen Träger CH₂O vermehrt zu CO₂ oxidiert. Am V/Zn-SiO₂ konnte mit

1,1% die höchste CH_2O -Ausbeute ($X(\text{CH}_4) = 2,8\%$, $S(\text{CH}_2\text{O}) = 39\%$) der untersuchten Katalysatoren erzielt werden. Das reine Fe-SiO_2 zeigte eine Aktivität in der Methanoxidation, im Vergleich zu den VO_x -Spezies im V/SBA-15 haben die FeO_x -Spezies im Fe-SiO_2 jedoch eine geringere Aktivität und führen zu einer höheren CO_x -Selektivität. Die VO_x -Funktionalisierung von Fe-SiO_2 rief eine geringe Bildung von CH_2O und CO_2 aber eine verstärkte Bildung von CO hervorgerufen wird.

Zur Bewertung der Stabilität bzw. zur Identifizierung von Änderungen gegenüber dem Ausgangszustand der verwendeten VO_x -Katalysatoren wurden die in den Experimenten zur Ermittlung der Selektivitäts-Umsatz-Beziehung genutzten Katalysatoren direkt nach Abkühlen auf $300\text{ }^\circ\text{C}$ im Reaktionsgasgemisch mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht (siehe Abbildung A3-31). Hierzu wurde der Reaktor an beiden Enden verschlossen und die UV-Vis-Messung mit einer Sonde am Quarz-Reaktor in Diffuser-Reflexion durchgeführt. Aus den gemessenen UV-Vis-Spektren wird erkennbar, dass keine Reduktion von V^{5+} -Zentren zu V^{4+} oder V^{3+} in den gebrauchten Katalysatoren unter den katalytischen Reaktionsbedingungen stattgefunden hat. Im Vergleich der dehydratisierten Spektren der Katalysatoren vor und nach der CH_4 -Oxidation wurde bei V/SBA-15 und V/Zn-SiO₂ eine Blauverschiebung der Absorptionskante um 0,30 bzw. 0,24 eV und eine Rotverschiebung bei V/Ti-SiO₂ und V/Fe-SiO₂ um 0,04 bzw. 0,15 eV festgestellt. Die Blauverschiebung im V/SBA-15 und V/Zn-SiO₂ deutet auf eine verstärkte Bildung von tetraedrisch koordinierten monomeren VO_x -Spezies hin, was einer verbesserten Dispersion der VO_x -Spezies auf dem jeweiligen Träger entspricht. Diese Beobachtung wurde bereits von Berndt *et al.*¹⁷⁴ beschrieben. Ihre Untersuchungen zum Einfluss von H_2O auf die VO_x -Spezies an einem VMCM-41-Katalysator ergaben, dass die Behandlung mit einem wasser- und sauerstoffhaltigen Gemisch gegenüber der Behandlung mit einem wasserfreien sauerstoffhaltigen Gemisch die Dispersität der VO_x -Spezies erhöhte. Im folgenden Abschnitt wird der mögliche positive Einfluss von Wasser auf die CH_4 -Oxidation zu CH_2O an den VO_x -Träger-Katalysatoren untersucht.

3.3.1.2 Einfluss von H_2O auf die katalytischen Eigenschaften der VO_x -Träger-Katalysatoren

Der Einfluss von H_2O auf die CH_4 -Oxidation zu CH_2O wurde unter isothermen Bedingungen bei $610\text{ }^\circ\text{C}$, einem $\text{CH}_4:\text{O}_2$ -Verhältnis von 9:1, $p(\text{Gesamt}) = 1,1\text{ bar}$ und einer konstanten GHSV von $720000\text{ l}\cdot\text{kg}(\text{Kat.})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ an den VO_x -Träger-Katalysatoren untersucht. Hierzu wurde eine entsprechende Menge H_2O (0; 2,2; 5,2; 10,2 und 14,5 Vol.%) nach Verdampfung bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ zum $\text{CH}_4:\text{O}_2$ -Gemisch gegeben und der $\text{CH}_4\text{-O}_2$ -Fluss angepasst. (siehe Abbildung 3-16 und Tabelle A3-9 bis Tabelle A3-12).

Am V/Fe-SiO₂-Katalysator konnte ein negativer Effekt von H_2O auf die CH_4 -Oxidation beobachtet werden, da mit steigendem Wassergehalt der CH_4 -Umsatz abnimmt (siehe Abbildung 3-16 (a)). Die Wasserzugabe zum Feed führte offenbar zu einer Veränderung der FeO_x - und VO_x -Spezies, wodurch diese CH_4 nicht oxidieren können. Im Vergleich dazu führte die Zugabe von Wasser zum Feed an V/SBA-15, V/Ti-SiO₂ und V/Zn-SiO₂ zu einer deutliche Erhöhung der katalytischen Aktivität (siehe Abbildung 3-16 (a)). In Abhängigkeit vom Wassergehalt wurde an diesen Katalysatoren ein maximaler CH_4 -Umsatz ($X(\text{CH}_4)$ entspricht der Summe der Ausbeuten) beobachtet. Für V/SBA-15 und V/Ti-SiO₂ lag dieser bei einem H_2O -Anteil von 5,2 Vol.%. Es wurden bei diesem Wassergehalt 5,3 bzw. 4,7% CH_4 umgesetzt, die CH_2O -Selektivität lag bei 17,6 bzw. 10,8%. Unter den gleichen Bedingungen lag der CH_4 -Umsatz an V/Zn-SiO₂ bei 1,2%, während eine CH_2O -Selektivität von 65,7% erzielt wurde. Die Produktivität der Katalysatoren konnte ebenfalls gesteigert werden, so dass gegenüber den wasserfreien Bedingungen an V/SBA-15, V/Ti-SiO₂ und V/Zn-SiO₂ eine Erhöhung der CH_2O -Raum-Zeit-Ausbeute um 5,0, 3,2 bzw. 4,5 $\text{kg}(\text{CH}_2\text{O})\cdot\text{kg}(\text{Kat.})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ erzielt wurde (siehe Abbildung 3-16 (b)). Am V/Ti-SiO₂ ging der CH_4 -Umsatz bei Zugabe von 10,2 bzw. 14,5 Vol.% H_2O zum Feed auf Werte unter 0,1% zurück. Im Gegensatz zum V/Ti-SiO₂ konnten unter diesen Bedingungen am V/SBA-15 CH_4 -Umsätze von ca.

1% festgestellt werden. Bei 10,2 und 14,5 Vol.-%-H₂O im Feed konnte eine Zunahme der C₂- und CH₃OH-Selektivität auf je 5 bzw. 8% beobachtet werden (siehe Abbildung 3-16 (a)). Am V/Zn-SiO₂-Katalysator konnten bei diesen Wassergehalten im Feed ebenfalls die vermehrte Bildung von C₂ und CH₃OH festgestellt werden. Der maximale CH₄-Umsatz von 6,6% (S(CH₂O) = 17,6%) am V/Zn-SiO₂ wurde durch die Zugabe von H₂O von 10,2 Vol.% zum Feed erreicht. Die CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute unter diesen Bedingungen lag bei 9,0 kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, was dem 4,5-fachen Wert ohne Wasserzugabe entspricht (siehe Abbildung 3-16 (b)).

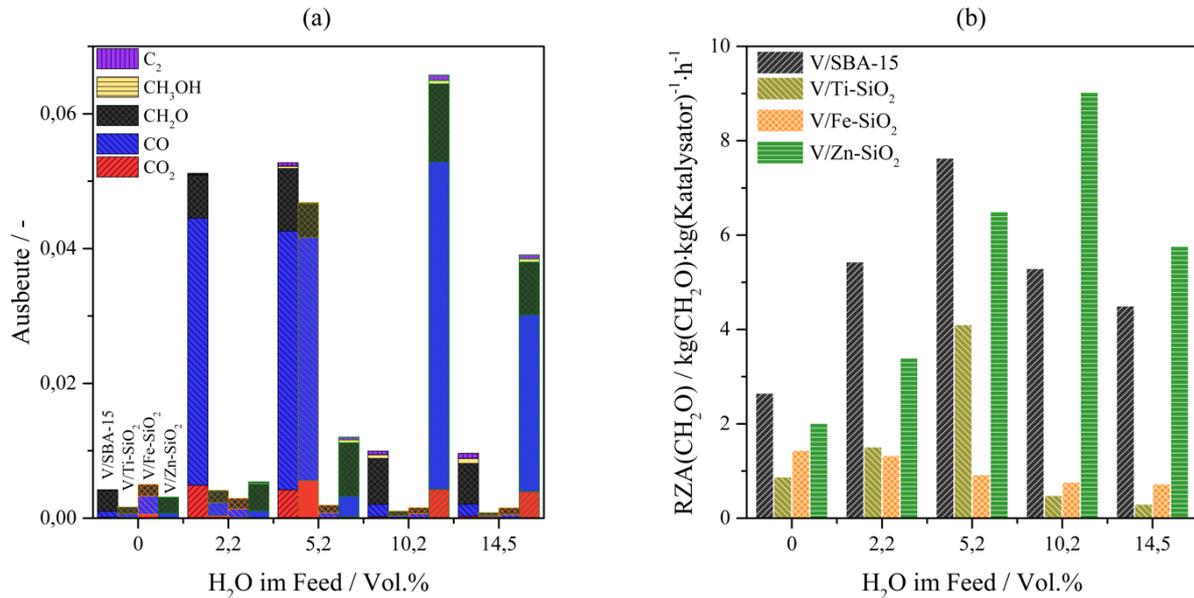


Abbildung 3-16: Einfluss von H₂O auf die CH₄-Oxidation zu CH₂O bei 610 °C. (a) Darstellung der Abhängigkeit des CH₄-Umsatzes bzw. der einzelnen Produktausbeuten vom H₂O-Anteil im Feed und (b) CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute bei den jeweiligen H₂O-Anteilen. Reaktionsbedingungen: 610 °C, m(Kat.) = 25 mg, F(Gesamt) = 300 ml·min⁻¹, GHSV = 72000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, CH₄: O₂ = 9: 1 bei H₂O-Zugabe von 0, 2,2, 5,2, 10,2 und 14,5 Vol.%.

Wie aus der Beschreibung der Ergebnisse ersichtlich wird, erhöht sich bis zu einem Wassergehalt von 5,2 bzw. 10,2 Vol.% der CH₄-Umsatz und verringert sich bei höheren Wassergehalten. Außerdem verursacht H₂O eine Hemmung der Reaktionen, die zur CO- und CO₂-Bildung führen, wodurch die CH₂O-Ausbeute steigt. Beispielhaft kann der zuletzt genannte Effekt am V/SBA-15 erklärt werden. Bei Zugabe von 2,2 und 5,2 Vol.-%-H₂O zum Feed wurde ein vergleichbarer CH₄-Umsatz von 5,1 bzw. 5,3% erzielt. Im Vergleich zur Zugabe von 2,2 Vol.-%-H₂O erhöhte sich die CH₂O-Selektivität bei Zugabe von 5,2 Vol.-%-H₂O von 12,5 auf 17,6% bei einer gleichzeitigen Abnahme der CO₂- und CO-Selektivität von 9,5 auf 8,0% bzw. 77,5 auf 72,8%. Weiterhin erhöhte sich die CH₃OH- und C₂-Selektivität von 0,3 auf 0,7% bzw. von 0,2 auf 0,9%. Wie aus den Werten erkennbar ist, unterdrückt H₂O am V/SBA-15 hauptsächlich die Reaktionen, die zur Bildung von CO führen.

In der Literatur wird diskutiert, dass die in Abbildung 3-3 (b) dargestellten VO_x-Spezies die höchste Aktivität zur CH₄-Aktivierung haben.^{156, 174, 183} Weiterhin wird berichtet, dass durch die Reaktion von H₂O mit V-O-Si-Gruppen eine signifikante Erhöhung des Anteils von V-OH Gruppen in VO_x/SiO₂-Katalysatoren erzielt werden kann.^{156, 174, 183, 185} Hierbei findet eine Hydrolyse einer V-O-Si-Bindung unter Bildung von V-OH und Si-OH statt. Die H₂O-Zugabe zum Reaktionsgasgemisch führt folglich zur Konzentrationserhöhung der V-OH-Gruppen, wodurch die Aktivität des VO_x-Katalysators gesteigert werden kann.¹⁷⁴ Offensichtlich gibt es für jeden der untersuchten Katalysatoren einen unterschiedlichen optimalen Bereich des H₂O-Anteils im Feed, bei dem eine maximaler Umsatz erzielt werden kann. Dies kann folglich auf eine unterschiedliche Fähigkeit zur Ausbildung von V-OH-Gruppen zurückgeführt werden kann. Die erhöhte Aktivität von V/SBA-15 und V/Ti-SiO₂ im Vergleich zum V/Zn-

SiO₂ bei einen Wasseranteil von 5,2 Vol.%, kann durch die schwächere Bindungsenergie der durch H₂O aufbrechenden V-O-Si-Bindungen erklärt werden. Wie bereits im Abschnitt 3.2 erläutert, liegt die Streckschwingung der V-O-Si-Bindung im V/SBA-15 bei 924 cm⁻¹, im V/Ti-SiO₂ bei 936 cm⁻¹ und im V/Zn-SiO₂ bei 943 cm⁻¹ (Tabelle 3-2). Eine höhere Frequenz bedeutet, dass eine höhere Menge Energie aufgewandt werden muss, um die Schwingung anzuregen. Folglich ist die V-O-Si-Bindung im V/Zn-SiO₂-Katalysator stärker als im V/SBA-15. Da die Wasserzugabe zum Feed am V/Fe-SiO₂-Katalysator eine deaktivierende Wirkung zeigt, scheint es möglich, dass durch die Reaktion des Katalysators mit H₂O eine Vanadium-Spezies ausgebildet wird, die CH₄ nicht oxidieren kann. Interessanterweise sinkt der CH₄-Umsatz bei hohen H₂O-Konzentrationen im Reaktionsgas. Möglicherweise führt ein zu hoher Wasseranteil zur Ausbildung von inaktiven VO_x-Spezies. Um diese Frage zu klären, wären *in situ* IR und Raman-Untersuchungen notwendig, mit denen mögliche strukturelle Änderungen auf der Katalysatoroberfläche identifiziert werden können. Diese Untersuchungen konnten im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht erfolgreich realisiert werden, weil die Ergebnisse der Tests im Festbettreaktor in der verwendeten Hochtemperatur-Messzelle²²² (mit einer maximalen Betriebstemperatur von 600 °C) am V/SBA-15 nicht reproduziert werden konnten. Diese Arbeiten werden im Rahmen des DFG-Projekts "Time- and lateral-resolved X-ray Absorption Fine Structure spectroscopy in a "single-shot". A new concept for characterizing catalyst materials at work" weiterverfolgt und in einer neu entwickelten Hochtemperaturzelle realisiert.

Um festzustellen, ob diese hohe Raum-Zeit-Ausbeute am V/Zn-SiO₂ auf eine temporäre Veränderung des Katalysators zurückzuführen ist, und zur Überprüfung der Laufzeitstabilität über mehrere Stunde unter Reaktionsbedingungen, wurde die Aktivität des V/Zn-SiO₂-Katalysators unter Zugabe von 10,2 Vol.-%-H₂O zum Feed (CH₄:O₂-Verhältnis von 9:1) bei 610 °C zunächst über 3,5 h bestimmt. Im Anschluss wurde der Katalysator auf 150 °C im Reaktionsgemisch abgekühlt und für 15 h in einem wasserfreien Methan-Sauerstoffgemisch behandelt. Diese Behandlung diente zur Entfernung des adsorbierten Wassers, um so eine mögliche Veränderung des Katalysators (z.B. Vanadium-Austrag) unter hydrothermalen Bedingungen bei 150 °C vorzubeugen. Nach Ablauf der 15 h wurde der Katalysator erneut auf 610 °C unter Zugabe von 10,2 Vol.-%-H₂O zum Feed aufgeheizt und die Methanoxidation über 5,5 h beobachtet. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Abbildung 3-17 dargestellt (Tabelle A3-13 dokumentiert die zeitaufgelösten Werte der CH₄-Umsätze und jeweilige Produktselektivität).

Es zeigte sich, dass der Katalysator im „ersten Lauf“ nach ca. 1,5 h bei 610 °C einen konstanten CH₄-Umsatz von ca. 6,3% mit einer CH₂O-Selektivität von ca. 19% lieferte (siehe Abbildung 3-17 (a)). Nach Abkühlen auf 150 °C und wiederholtem Durchführen der Reaktion bei 610 °C mit 10,2 Vol.-%-H₂O im Feed wurde ebenfalls nach ca. 1,5 h ein konstanter CH₄-Umsatz von wiederum ca. 6% mit einer CH₂O-Selektivität von ca. 20% festgestellt. Durch den etwas geringeren CH₄-Umsatz im „zweiten Lauf“ sinkt die CO-Selektivität, die CH₂O-Selektivität wiederum nimmt leicht zu. Die CO₂-Selektivität lag in beiden „Läufen“ bei ca. 6%. Die CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute lag nach 3,5 h Versuchszeit im „zweiten Lauf“ bei 9,5 kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, was einem um 0,5 kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹ höheren Wert entspricht als im „ersten Lauf“ (Abbildung 3-17 (b)). Der Unterschied ist durch die Abhängigkeit der CH₂O-Selektivität vom CH₄-Umsatz zu erklären. Die CH₂O-Selektivität nimmt mit steigendem CH₄-Umsatz ab, wodurch im „ersten Lauf“ eine geringere CH₂O-Ausbeute als im „zweiten Lauf“ erzielt wird. Nach einer Versuchsdauer von 5,5 h im „zweiten Lauf“ lag die CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute bei 9,4 kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹. Die hohe Produktivität des V/Zn-SiO₂-Katalysators konnte über einen Zeitraum von mehreren Stunden und über zwei Testzyklen bestätigt werden. Im Vergleich mit der höchsten in der Literatur berichteten CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute konnte eine Erhöhung um ca. 3 kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹ erzielt werden.

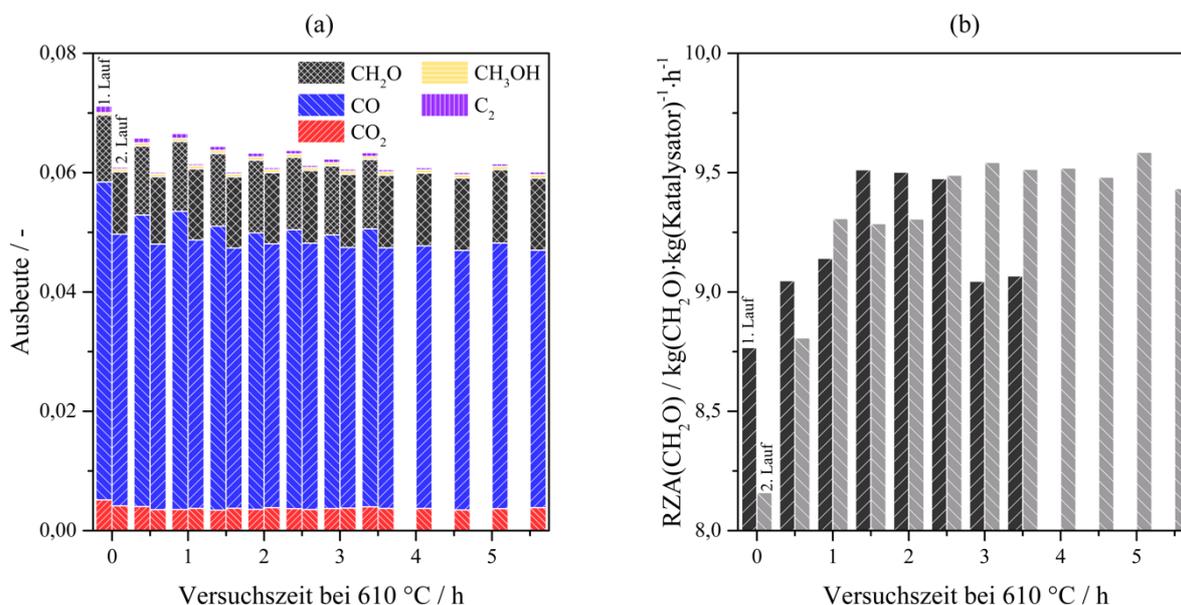


Abbildung 3-17: Langzeitversuch mit V/Zn-SiO₂ bei 610 °C: In (a) sind die Produktausbeuten bei 610 °C in Abhängigkeit von der TOS dargestellt. Die CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute ist in (b) in Abhängigkeit von der TOS abgebildet. Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, F(Gesamt) = 300 ml·min⁻¹, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

Da die bislang höchste CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute am V/Zn-SiO₂ beobachtet wurde, wird im folgendem Abschnitt der Einfluss des Zn-Gehalts in V/Zn_(x,xx)-SiO₂ auf die Methanoxidation zu CH₂O untersucht. Ziel der Untersuchungen war es eine Katalysatorzusammensetzung zu identifizieren, bei der die Produktivität des V/Zn-SiO₂-Katalysators weiter gesteigert werden kann. Hierzu wurden Träger mit Zn-Anteilen von 0,75 bis 4,7 Gew.% hergestellt und deren Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften der entsprechenden geträgerten VO_x-Spezies in der Methanoxidation zu CH₂O systematisch untersucht.

3.3.2 Einfluss des Zn-Gehalts in den V/Zn_(x,xx)-SiO₂-Katalysatoren

Zuerst werden die Materialeigenschaften, die durch die Variation des Zn-Gehalts in Zn_(x,xx)-SiO₂ und V/Zn_(x,xx)-SiO₂ hervorgerufen werden, beschrieben und diskutiert. Anschließend werden die festgestellten katalytischen Eigenschaften in der Methanoxidation zu CH₂O mit den Materialeigenschaften korreliert. Weiterhin werden die Reaktionsbedingungen am Katalysator, bei dem die höchste CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute festgestellt wurde, optimiert, um so bei einer hohen Produktivität die CH₂O-Selektivität zu erhöhen.

3.3.2.1 Bestimmung der Materialeigenschaften der V/Zn_(x,xx)-SiO₂-Katalysatoren

Die nach der im Abschnitt A3.1 beschriebenen Methode hergestellten Zn_(x,xx)-SiO₂ zeigten mit zunehmendem Zn-Anteil eine Verringerung der spezifischen Oberfläche (siehe Tabelle 3-4). Die jeweiligen N₂-Sorptionisothermen aller Zn_(x,xx)-SiO₂ und V/Zn_(x,xx)-SiO₂ sind so wie in Zn_(3,10)-SiO₂ und V/Zn_(3,04)-SiO₂, als IUPAC Typ V mit einer Typ H2 (B) Hysterese zu klassifizieren (siehe Abbildung A3- 24 und Abbildung A3- 25). Im Wesentlichen unterscheiden sich die Materialien nur in der Menge an adsorbiertem N₂. Nach VO_x-Funktionalisierung kann eine Verringerung der spezifischen Oberflächen beobachtet werden. Die berechneten V-Oberflächendichten liegen zwischen 0,37 bis 0,40 V_{Atome}·nm⁻² (siehe Tabelle 3-4).

Tabelle 3-4: Zn_(x,xx)-SiO₂ und V/Zn_(x,xx)-SiO₂, Überblick der Ergebnisse aus den N₂-Sorptionsexperimenten, der Elementanalyse und der berechneten V-Dichten als Maß für die V-Verteilung auf der Trägeroberfläche.

	SA _{O(BET)} / m ² g ⁻¹	d _p * / nm	Si / Gew.%	Zn / Gew.%	V / Gew.%	V-Dichte / V _{Atome} nm ⁻²
Zn _(0,76) -SiO ₂	511	19,9	45,7	0,76	-	-
V/Zn _(0,75) -SiO ₂	462	16,1	43,3	0,75	1,59	0,37
Zn _(1,50) -SiO ₂	486	22,1	44,8	1,50	-	-
V/Zn _(1,45) -SiO ₂	444	17,1	42,9	1,45	1,55	0,38
Zn _(4,70) -SiO ₂	356	23,4	43,4	4,70	-	-
V/Zn _(4,62) -SiO ₂	315	22,1	42,5	4,62	1,27	0,40

*- Die Berechnung der mittleren Porengröße (d_p) erfolgte über eine NLDFT-Methode des Herstellers der N₂-Physisorptionsanlage

Aus den XRD-Untersuchungen geht hervor, dass die Materialien im amorphen Zustand vorliegen und keine periodische Strukturierung aufweisen (siehe Abbildung A3- 26). Die bereits beim Zn_(3,10)-SiO₂ beobachteten kugelförmigen Hohlraumstrukturen konnten auch bei den V/Zn_(x,xx)-SiO₂ Katalysatoren mittels REM-Untersuchung festgestellt werden (siehe Abbildung A3- 27 bis Abbildung A3- 29). In keinem V/Zn_(x,xx)-SiO₂ konnten ZnO- und V₂O₅-Partikel mittels XRD nachgewiesen werden.

Die Untersuchungen mittels Raman-Spektroskopie ergaben für die Zn_(x,xx)-SiO₂, dass die jeweilige SiO₂-Matrix aus dreifach und vierfach vernetzten Phyllo- und Tectosilikateinheiten aufgebaut ist. Dies kann anhand der Si-O-Si- und Si-OH-Schwingungen bei 440-479, 490, 608 und 795-810 cm⁻¹ bzw. 977-981 cm⁻¹ abgeleitet werden (Tabelle 3-5 und Abbildung A3- 30 (b)).

Mithilfe von UV-Vis-Untersuchungen ist es nach der im Kapitel 3.2 beschriebenen Methode möglich, aus der Absorptionskante von den VO_x-Spezies auf den Grad der Dispersion zu schließen. An den wasserfreien V/Zn_(x,xx)-SiO₂ (Abbildung 3-18) konnte für die Katalysatoren mit 0,75 und 1,45 Gew.% Zn eine 100%ige und für das V/Zn_(4,62)-SiO₂ eine 79%ige Ausbildung von monomeren VO_x-Zentren nach Gleichung 3.2.1 berechnet werden. Die aus Abbildung A3- 30 (a) ermittelten Absorptionskanten sind in Tabelle 3-5 widergegeben.

Tabelle 3-5: Spektroskopische Daten der Zn_(x,xx)-SiO₂ und V/Zn_(x,xx)-SiO₂: UV-Vis-Absorptionskante, Absorptionsmaxima, Lage der Si-O(H), V-O-Si und V=O Schwingungen.

	E _g / eV	λ _{max} / nm	ν(Si-O(H)) / cm ⁻¹	ν(V-O-Si) / cm ⁻¹	ν(V=O) / cm ⁻¹
Zn _(0,76) -SiO ₂	-	-	977	-	-
V/Zn _(0,75) -SiO ₂	3,62	213/258	985	927	1038
Zn _(1,50) -SiO ₂	-	-	981	-	-
V/Zn _(1,45) -SiO ₂	3,65	258	983	941	1035
Zn _(4,70) -SiO ₂	-	-	978	-	-
V/Zn _(4,62) -SiO ₂	3,44	265	979	944	1033

Die unterschiedliche VO_x-Dispersion kann unter anderem durch eine Veränderung der SiOH-Gruppen bei den verschiedenen Zn-Gehalten im Trägermaterial erklärt werden. Wie aus den IR-Spektren (Abbildung 3-18 (b)) der dehydratisierten V/Zn_(x,xx)-SiO₂-Katalysatoren bei 600 °C hervorgeht, sinkt mit steigendem Zn-Gehalt die Intensität der Schwingung von isolierten terminalen Si-OH-Gruppen (bei 3746 cm⁻¹). Die Intensitätsabnahme deutet darauf hin, dass mit zunehmendem Zn-Gehalt im Zn-SiO₂ die Konzentration der isolierten terminalen Si-OH-Gruppen geringer ist. Das wiederum hat zur Folge, dass während der VO_x-Funktionalisierung weniger isolierte monomere VO_x-Spezies auf dem Träger ausgebildet werden können.

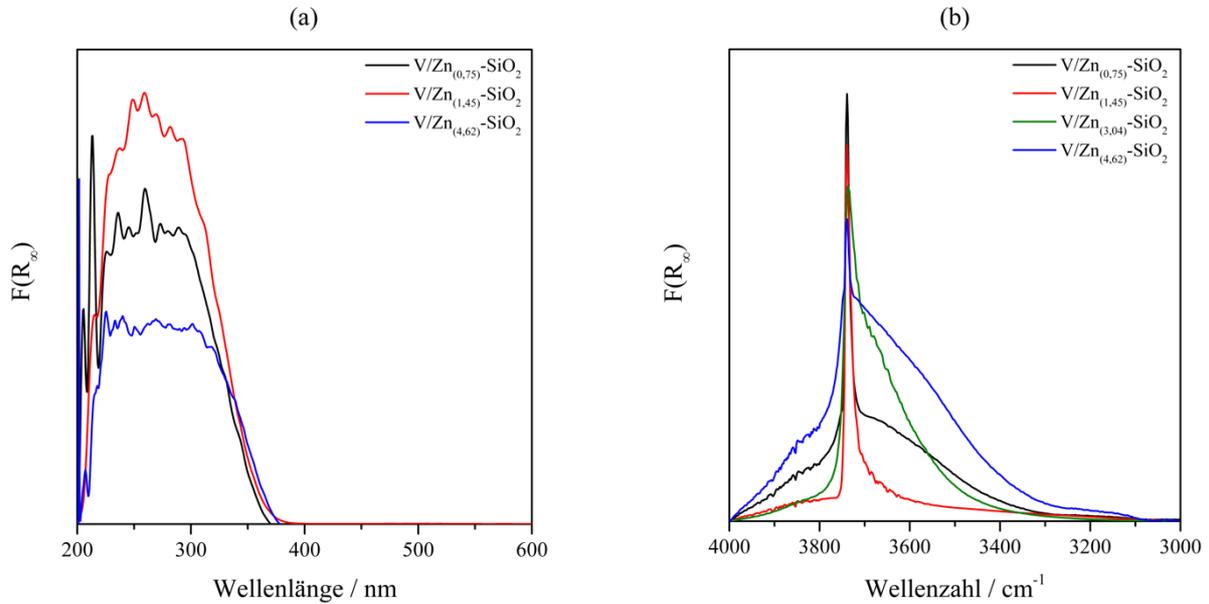


Abbildung 3-18: UV-Vis- und IR-Spektroskopie an den $V/Zn_{(x,xx)}-SiO_2$ -Katalysatoren ($x,xx = 0,75; 1,45, 3,04$ und $4,62$) bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ im syn. Luftstrom: (a) UV-Vis-Spektren und (b) FTIR-Spektren.

Mithilfe der Ramanspektroskopie an den $V/Zn_{(x,xx)}-SiO_2$ -Katalysatoren konnte ebenfalls eine hochdisperse Verteilung der VO_x -Zentren auf den jeweiligen Trägermaterialien nachgewiesen werden (Abbildung 3-19). Wie bereits durch UV-Vis festgestellt wurde, nimmt die Vanadium-Dispersität mit steigendem Zn-Gehalt ab. Dies lässt sich anhand der Verschiebung der Bande der terminalen $V=O$ -Schwingung zu kleineren Wellenzahlen ableiten (siehe Tabelle 3-5).^{191, 205, 213-216} In dimeren oder oligomeren VO_x -Spezies ist zur Anregung der $V=O$ -Schwingung eine geringere Energie notwendig, so dass sich die Frequenz der Schwingung hin zu kleineren Wellenzahlen verschiebt.^{191, 205, 213-216} Mit abnehmendem Zn-Gehalt kann eine Verschiebung der Si-O-Schwingung der Si-OH-Gruppen zu höheren Wellenzahlen beobachtet werden, was auf einen geringeren Grad der Adsorption von H_2O an den Si-OH-Gruppen hindeutet.¹⁸³ Eine weitere wichtige Erkenntnis ist die Verschiebung der V-O-Si-

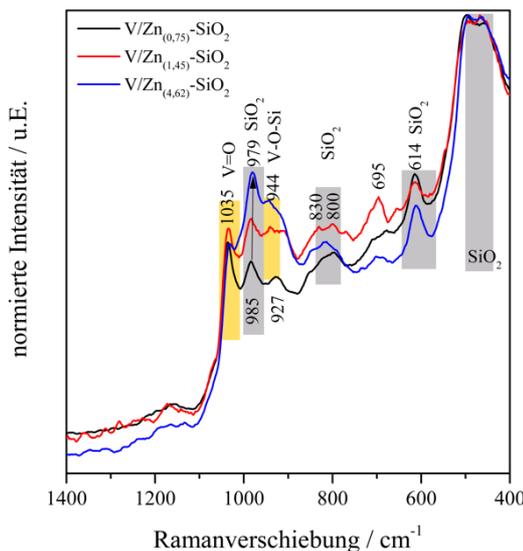


Abbildung 3-19: Raman-Spektren der hydratisierten $V/Zn_{(x,xx)}-SiO_2$ -Katalysatoren ($x,xx = 0,75; 1,45$ und $4,62$) bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm .

Schwingung mit steigendem Zn-Gehalt zu höheren Wellenzahlen. Dies bedeutet, dass die Stärke der V-O-Si-Bindung mit zunehmendem Zn-Anteil im Katalysator zunimmt. Für das Aufbrechen einer stärkeren V-O-Si-Bindung wird demnach mehr Energie benötigt. Dieser Bindungsbruch ist für die Methanoxidation zu CH_2O wichtig, weil dadurch die Sauerstoff-übertragung vom VO_x -Zentrum auf CH_4 erfolgen kann. In allen untersuchten $V/Zn_{(x,xx)}-SiO_2$ wurden keine für kristallines V_2O_5 und ZnO spezifischen Raman-Schwingungen detektiert.

3.3.2.2 Einfluss des Zn-Gehalts in V/Zn_(x,xx)-SiO₂-Katalysatoren auf die CH₄-Oxidation

3.3.2.2.1 Katalytische Eigenschaften im wasserfreien Reaktionsgemisch

Die katalytische Aktivität der V/Zn_(x,xx)-SiO₂-Katalysatoren wurde unter identischen Bedingungen zu den in Abschnitt 3.3.1.1 durchgeführten Experimenten bestimmt. Zum Vergleich der V/Zn_(x,xx)-SiO₂-Katalysatoren mit dem bereits in Abschnitt 3.3.1.1 beschriebenen V/Zn-SiO₂ (3,04 Gew.-%-Zn) sind diese Daten ebenfalls dargestellt. Die in den folgenden Abbildungen dargestellten Daten sind in den Tabelle A3- 14 bis Tabelle A3- 17 dokumentiert.

Tabelle 3-6: Übersicht der Raten für den CH₄-Verbrauch und für die CH₂O- und CO-Bildung an den V/Zn_(x,xx)-SiO₂-Katalysatoren bei 610 °C. Reaktionsbedingungen: CH₄:O₂= 9:1, m(Kat.)= 25 mg, modifizierte Verweilzeit = 0,0048-0,0083 g(Kat.)⁻¹·s, X(CH₄) = 0,1- 0,5%. Einheit der jeweiligen Rate ist μmol(CH₄)-g(Kat.)⁻¹·s⁻¹.

Katalysator	610 °C		
	r(CH ₄)	r(CH ₂ O)	r(CO)
V/Zn _(0,75) -SiO ₂	17,6	13,6	2,7
V/Zn _(1,45) -SiO ₂	17,8	13,7	3,5
V/Zn _(3,04) -SiO ₂	15,8	11,8	3,8
V/Zn _(4,62) -SiO ₂	9,5	7,0	2,3

Um sicherzustellen, dass die Methanoxidation zu CH₂O an den V/Zn_(x,xx)-SiO₂-Katalysatoren nur auf die Aktivität der verschiedenen VO_x-Spezies zurückzuführen ist, wurden die reinen Zn_(x,xx)-SiO₂-Träger bei 610 und 650 °C auf ihre katalytische Aktivität untersucht. Bei einer Reaktionstemperatur von 610 °C zeigten die Trägermaterialien keinen CH₄-Umsatz, während bei 650 °C alle Trägermaterialien CH₄-Umsätze von 0,1% bzw. kleiner als 0,1% aufweisen (siehe Tabelle A3- 14). Demnach können die Beiträge der Trägermaterialien zur Methanoxidation bei der Betrachtung der V/Zn_(x,xx)-SiO₂-Katalysatoren vernachlässigt werden. Im Vergleich zu den Zn_(x,xx)-SiO₂-Trägern setzen die V/Zn_(x,xx)-SiO₂-Katalysatoren bereits bei 610 °C Methan um. Um die Aktivität der V/Zn_(x,xx)-SiO₂ zu vergleichen, wurden die Anfangsraten des CH₄-Umsatzes sowie die Anfangsraten der CH₂O- und CO-Bildung unter differentiellen Bedingungen bei 610 °C bestimmt (siehe Tabelle 3-6). Aus dem Vergleich wird ersichtlich, dass die Raten des CH₄-Umsatzes am V/Zn_(0,75)-SiO₂ und V/Zn_(1,45)-SiO₂ am größten sind und mit zunehmendem Zn-Gehalt geringer werden. Weiterhin sinkt der Anteil der CH₂O-Bildungsrate mit steigendem Zn-Gehalt im Katalysator. Die CO-Bildungsrate steigt bis zu einem Zn-Gehalt von 3,04 Gew.% im Träger an und sinkt am Katalysator mit 4,62 Gew.%. Aus der Charakterisierung der Materialeigenschaften der V/Zn_(x,xx)-SiO₂-Katalysatoren ging hervor, dass mit steigendem Zn-Gehalt im Katalysator die Stärke der V-O-Si-Bindungen zunehmen. Weiterhin konnte an den Katalysatoren mit 0,75 bzw. 1,45 Gew.-%-Zn eine vollständige Ausbildung von isolierten monomeren VO_x-Spezies festgestellt werden. Im Gegensatz dazu wurde an den V/Zn_(x,xx)-SiO₂ mit 3,04 und 4,62 Gew.-%-Zn nur 78 bzw. 79% isolierten monomeren VO_x-Spezies ausgebildet. Korreliert man die Ergebnisse der genannten Materialeigenschaften mit der katalytischen Aktivität, so stellt sich heraus, dass die Katalysatoren, die nur isolierte monomere VO_x-Spezies aufweisen, die höchsten CH₄-Umsatz- und CH₂O-Bildungsraten hervorrufen. Die Katalysatoren, bei denen weniger isolierte monomere VO_x-Spezies ausgebildet sind, haben eine kleinere CH₄-Umsatzrate. Weiterhin sinkt mit steigender Stärke der V-O-Si-Bindung die Geschwindigkeit der CH₄-Umsetzung. Ebenso sinkt der Anteil der CH₂O-Bildungsrate an der CH₄-Umsatzrate von 77 auf 74% bei steigendem Zn-Gehalt. Der Anteil der CO-Bildungsrate an der CH₄-Umsatzrate steigt hingegen mit zunehmendem Zn-Gehalt im Katalysator von 15 auf 26% an.

Der Temperatureinfluss auf die Methanoxidation an den V/Zn_(x,xx)-SiO₂-Katalysatoren wurde bei einer GHSV von 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹ und einem CH₄:O₂-Verhältnis von 9:1 bestimmt. Die CH₄-

Umsätze bei 610 °C lagen zwischen 0,11 und 0,31%, die CH₂O-Selektivität lag bei 87 und 75% (Abbildung 3-20 (a)). Bei Temperaturerhöhung auf 630 bzw. 650 °C stiegen bei allen Katalysatoren die CH₂O- aber auch die CO-Ausbeute an. Ein sprunghafter Anstieg des CH₄-Umsatzes konnte bei Erhöhung der Temperatur von 630 auf 650 °C an den Katalysatoren V/Zn_(1,45)-SiO₂ und V/Zn_(3,04)-SiO₂ beobachtet werden, er lag um das 19- bzw. 13-fache höher. Der CH₄-Umsatz am V/Zn_(1,45)-SiO₂ stieg auf 7,7% (S(CH₂O) = 15%) an, was mit einem vollständigen O₂-Umsatz einhergeht. Ein solch sprunghafter Anstieg des Umsatzes kann verschiedene Ursachen haben: zum einen können sich innerhalb des Katalysatorbetts Bereiche mit einem Hitzestau, einen sogenannten Hotspot, bilden, in denen die Temperatur deutlich höher als die eingestellte Ofentemperatur ist, so dass dies die Methanoxidation beschleunigt. Zum anderen kann es bei Radikalreaktionen zu unkontrollierten Kettenreaktionen kommen, was ebenfalls einen stark erhöhten CH₄-Verbrauch und einen Temperaturanstieg bei der „Zündung“ Reaktion verursacht. Da im verwendeten Versuchsaufbau die Katalysatortemperatur über ein Thermoelement in der Mitte des Katalysatorbetts gesteuert wurde, ist die Hotspot-Bildung eher unwahrscheinlich. Dies lässt die Vermutung zu, dass es am V/Zn_(1,45)-SiO₂ und V/Zn_(3,04)-SiO₂ durch die Temperaturerhöhung von 630 auf 650 °C zu einer „Zündung“ der Radikalkettenreaktion kommt.

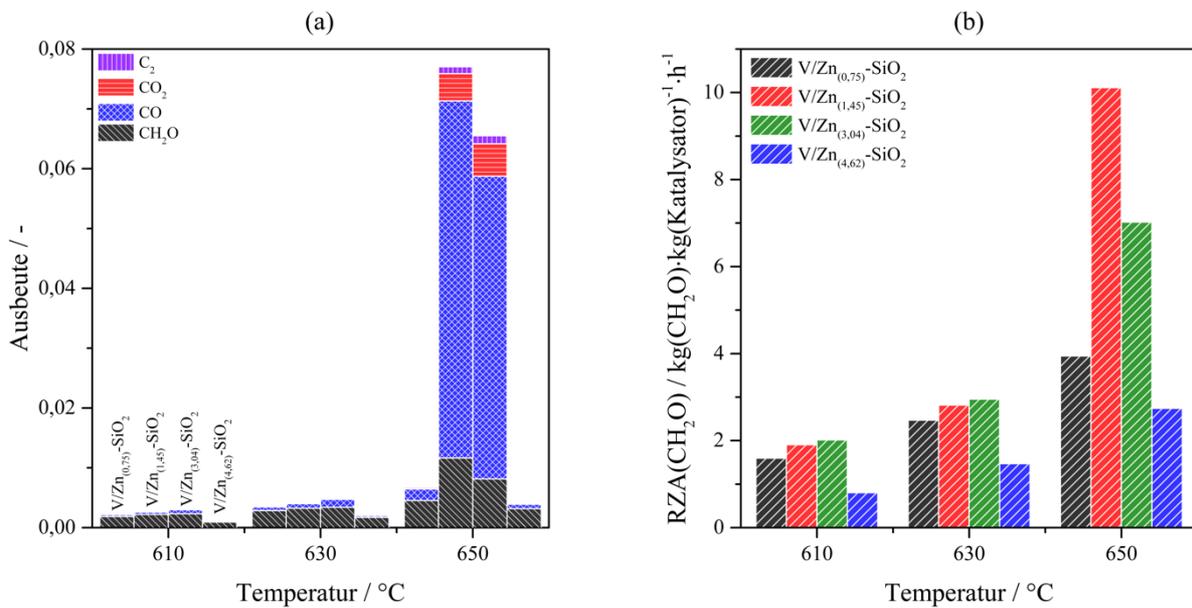


Abbildung 3-20: Temperatureinfluss auf die Methanoxidation an V/Zn_(x,xx)-SiO₂ Katalysatoren: Temperatureinfluss auf den (a) Produktausbeuten und die (b) CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute. Reaktionsbedingungen: T= 610, 630 und 650 °C, m(Kat.) = 25 mg, F(Gesamt) = 300 ml·min⁻¹, GHSV = 72000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹ bei CH₄: O₂ = 9: 1.

In Abbildung 3-20 (b) sind die bei der jeweiligen Temperatur erzielten CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeuten der V/Zn_(x,xx)-SiO₂-Katalysatoren aufgetragen. Entsprechend der Zunahme der CH₂O-Ausbeute steigt die CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute an. Die höchste CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute konnte mit 10,1 kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹ bei 650 °C am V/Zn_(1,45)-SiO₂ festgestellt werden, was eine Steigerung um 3 kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹ im Vergleich zum V/Zn_(3,04)-SiO₂ darstellt.

Zur weiteren Beschreibung des Einflusses vom Zn-Gehalt auf die CH₄-Oxidation zu CH₂O wurde die Untersuchung der Selektivitäts-Umsatz-Beziehung bei 610 und 634 °C und einem CH₄:O₂-Verhältnis von 9:1 durch Variation der GHSV vorgenommen (siehe Tabelle A3- 18 bis Tabelle A3- 24 und Abbildung 3-21). Die Temperatur von 610 °C wurde gewählt, weil dies die niedrigste Temperatur war, bei der die Bestimmung der katalytischen Eigenschaften durchgeführt wurde. Wie in Abbildung 3-20 zu erkennen ist, tritt bei Temperaturen oberhalb von 630 °C ein deutlicher Anstieg der Ausbeuten an

einzelnen Katalysatoren auf. Um die Selektivitäts-Umsatz-Beziehung in diesem Bereich zu bestimmen, wurde die Temperatur von 634 °C gewählt.

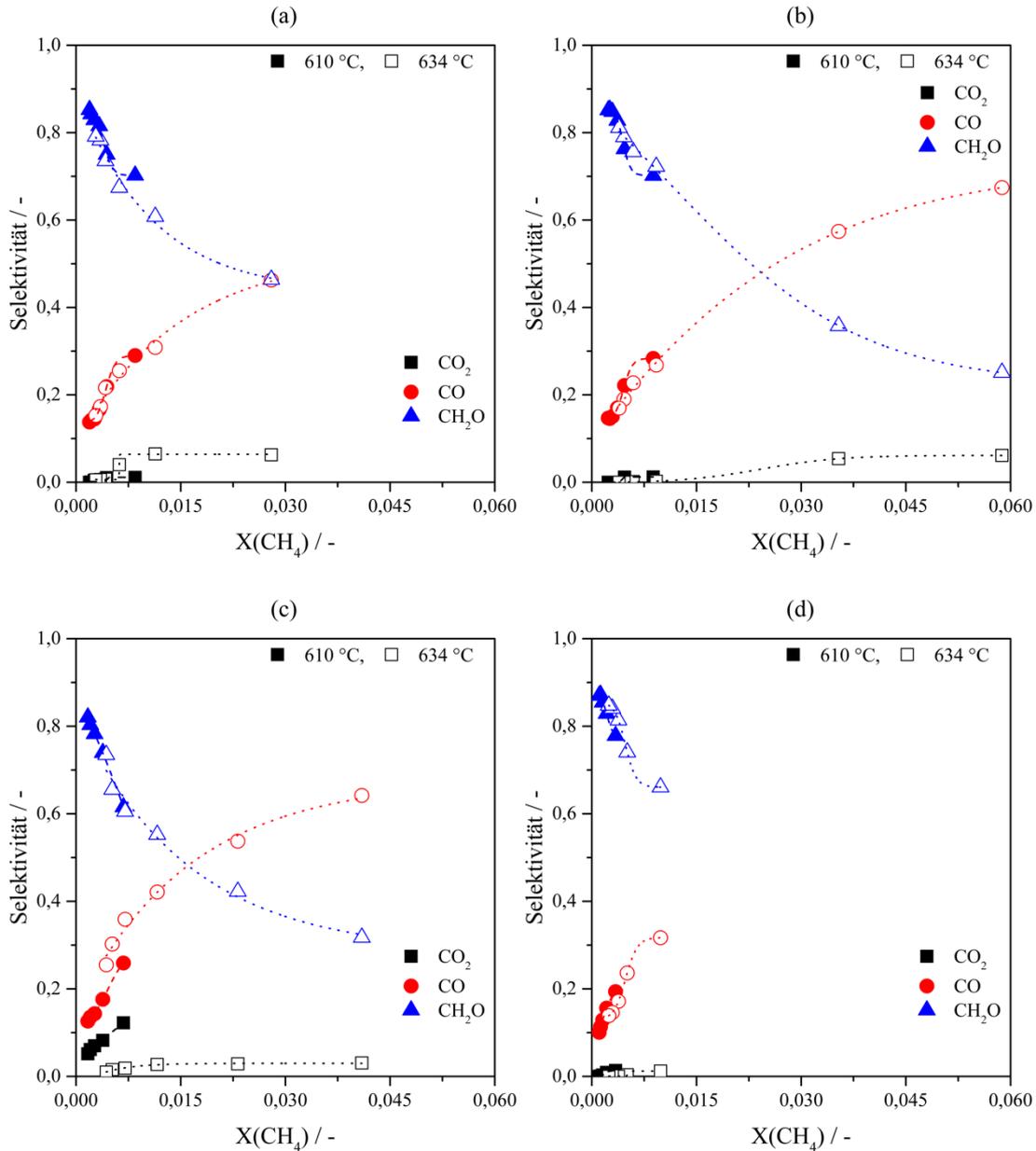


Abbildung 3-21: Selektivitäts-Umsatz-Beziehung der $\text{V}/\text{Zn}_{(x,xx)}\text{-SiO}_2$ -Katalysatoren in der CH_4 -Oxidation zu CH_2O bei 610 und 634 °C: Abhängigkeit der CH_2O -Selektivität vom CH_4 -Umsatz an (a) $\text{V}/\text{Zn}_{(0.75)}\text{-SiO}_2$, (b) $\text{V}/\text{Zn}_{(1.45)}\text{-SiO}_2$, (c) $\text{V}/\text{Zn}_{(3.04)}\text{-SiO}_2$ und (d) $\text{V}/\text{Zn}_{(4.62)}\text{-SiO}_2$. Reaktionsbedingungen: $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 9:1$, $m(\text{Kat.}) = 25\text{mg}$, $\text{GHSV} = 240000\text{-}720000\text{ l}\cdot\text{kg}(\text{Kat.})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

Aus der Untersuchung zur Selektivitäts-Umsatz-Beziehung wurde ersichtlich, dass sich an allen $\text{V}/\text{Zn}_{(x,xx)}\text{-SiO}_2$ -Katalysatoren CH_2O aus CH_4 bildet. Die CH_2O -Selektivität sinkt mit steigendem CH_4 -Umsatz, während die CO_x -Selektivität im gleichen Maße ansteigt (siehe Abbildung 3-21). Daraus schließt sich, dass CO_x hauptsächlich aus CH_2O gebildet wird. Die Methanoxidation zu CH_2O an den $\text{V}/\text{Zn}_{(x,xx)}\text{-SiO}_2$ -Katalysatoren folgt den in Abbildung 3-15 (a) bzw. (d) dargestellten Reaktionsschemata. Die Temperaturerhöhung auf 634 °C führt bei der gleichen Kontaktzeit an allen Katalysatoren zu einem höheren CH_4 -Umsatz, wobei die Aktivität in der Reihe: $\text{V}/\text{Zn}_{(1.45)}\text{-SiO}_2 > \text{V}/\text{Zn}_{(3.04)}\text{-SiO}_2 > \text{V}/\text{Zn}_{(0.75)}\text{-SiO}_2 > \text{V}/\text{Zn}_{(4.62)}\text{-SiO}_2$ abnimmt. Mit einem CH_4 -Umsatz von 5,8% wurde am $\text{V}/\text{Zn}_{(1.45)}\text{-SiO}_2$ -Katalysator der höchste Umsatz und gleichzeitig mit 1,5% die höchste CH_2O -Ausbeute im Vergleich zu den

weiteren Katalysatoren erzielt. Beim Vergleich der jeweiligen CH_2O -Selektivität bis zu einem CH_4 -Umsatz von ca. 1% kann mit steigendem Zn-Anteil im Katalysator eine leichte Erhöhung bei 634 °C gegenüber Werten bei 610 °C festgestellt werden. Am $\text{V}/\text{Zn}_{(0,75)}\text{-SiO}_2$ bildet sich ab CH_4 -Umsätze größer als ca. 0,8% bei 634 °C mehr CO_2 als bei 610 °C (Abbildung 3-21 (a)). Im Gegensatz dazu kann bei den Katalysatoren mit einem höheren Zn-Anteil eine geringere CO_2 -Bildung bei vergleichbaren Umsätzen bei 634 °C im Vergleich zu 610 °C festgestellt werden (Abbildung 3-21). Der CH_4 -Umsatz, bei dem die CH_2O -und CO -Selektivität gleich groß ist, verschiebt sich mit steigendem Zn-Gehalt im Katalysator von 2,8 auf 1,6%. Das bedeutet, dass ein höherer Zn-Anteil die Weiteroxidation von CH_2O zu CO verbessert. Am $\text{V}/\text{Zn}_{(4,62)}\text{-SiO}_2$ wurde bei der längsten Verweilzeit nur ein Umsatz von ca. 1% erreicht, bei dem CH_2O mit einer Selektivität von 66% gebildet wurde.

Eine fundierte Erklärung warum nur an den Katalysatoren mit 1,45 und 3,04 Gew.-%-Zn CH_4 -Umsätze größer als 4% beobachtet werden konnten, kann anhand der vorliegenden Daten nicht gegeben werden. Es können jedoch im Kontext der Literatur Vermutungen getroffen werden. Gabrienko *et al.*²²³ konnten an isolierte kationische Zn-Zentren oder ZnO-Cluster, mit zwei bis fünf Zn-Atomen, in BEA-Zeolithen herstellen und deren Einfluss auf die Methanaktivierung im Vergleich zum zinkfreien BEA beschreiben. Aus den Untersuchungen mittels H/D-Austauschexperimenten, als Maß für die Methanaktivierbarkeit, konnte an BEA mit isolierten Zn^{2+} -Zentren eine doppelt so hohe Austauschrate als im BEA mit ZnO-Clustern beobachtet werden. Basierend auf *in situ* IR-Studien an den untersuchten Materialien stellten die Autoren einen Mechanismus für die Methanaktivierung auf. Die C-H-Aktivierung erfolgt demnach an den Zn-Zentren im BEA. Durch einen synergistischen Effekt von Brønsted-Säure- und Zn-Zentren wird die Methanaktivierung stark verbessert. An den Zn-Zentren koordiniert Methan (bzw. im konkreten Versuch als vollständig deuteriertes Methan (CD_4)) und es kommt zu einer Polarisierung der C-H-Bindung im Methan. Durch diese Polarisierung wird eine Interaktion mit dem Brønsted-Säure-Zentrum erleichtert. Zusätzlich zum H/D-Austausch wurde nur an den isolierten Zn^{2+} -Zentren die Bildung von Zn-Methyl-Spezies beobachtet.²²⁴ Diese werden unter anderen als Übergangsspezies in der Co-Aromatisierungsreaktion von Methan mit höheren Kohlenwasserstoffen an Zn-modifizierten Zeolithen diskutiert. Auch für die in dieser Arbeit untersuchten Zn-haltigen Materialien ist ein synergistischer Effekt zwischen Zn- und VO_x -Zentren denkbar. Möglicherweise kann auch an diesen Materialien Methan an den Zn-Zentren koordinieren, und wenn diese in unmittelbarer räumlicher Nähe zu einem VO_x -Zentrum lokalisiert sind, kann so ein C-H-Bindungsbruch erleichtert werden. Diese Vermutung wird durch die Tatsache gestützt, dass an den reinen $\text{Zn}_{(x,xx)}\text{-SiO}_2$ keine signifikanten Methanumsätze beobachtet werden konnten, und führt zu dem Schluss, dass die Oxidationsreaktion von CH_4 ausschließlich an den VO_x -Zentren abläuft. Offenbar führen Zn-Anteil zwischen 1,45 und 3,0 Gew.-% zu einer veränderten Reduzierbarkeit der VO_x -Zentren durch CH_4 wodurch die CH_4 -Oxidation verbessert wird.

3.3.2.2.2 Einfluss von H_2O auf die katalytischen Eigenschaften der $\text{V}/\text{Zn}_{(x,xx)}\text{-SiO}_2$ -Katalysatoren

In den Untersuchungen zum Einfluss von H_2O auf die CH_4 -Oxidation bei 610 °C zeigten die $\text{V}/\text{Zn}_{(x,xx)}\text{-SiO}_2$ -Katalysatoren gegenüber den Reaktionsbedingungen ohne H_2O -Zugabe eine höhere Aktivität. Es konnte in Abhängigkeit vom H_2O -Anteil im Feed ein maximaler CH_4 -Umsatz und eine maximale CH_2O -Raum-Zeit-Ausbeute beobachtet werden (siehe Abbildung 3-22 und Tabelle A3- 25 bis Tabelle A3- 30). Die VO_x -Katalysatoren mit 0,75 und 4,62 Gew.-%-Zn zeigten bei H_2O -Zugabe zum Feed gegenüber denen mit 1,45 und 3,04 Gew.-%-Zn eine deutlich geringere Aktivität. Wie bereits beim $\text{V}/\text{Zn}_{(3,04)}\text{-SiO}_2$ -Katalysator beobachtet, konnten auch am $\text{V}/\text{Zn}_{(1,45)}\text{-SiO}_2$ -Katalysator die höchsten CH_4 -Umsätze mit 10,2 Vol.-%- H_2O im Feed festgestellt werden. Bei maximalen CH_4 -Umsatz (7%) lag die CH_2O -Selektivität am $\text{V}/\text{Zn}_{(1,45)}\text{-SiO}_2$ -Katalysator bei 23%, was einer 25,2% höheren CH_2O -Raum-Zeit-Ausbeute als am $\text{V}/\text{Zn}_{(3,04)}\text{-SiO}_2$ -Katalysator entspricht. Mit einem Wert von $12,4 \text{ kg}(\text{CH}_2\text{O}) \cdot \text{kg}(\text{Kat.})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ($X(\text{CH}_4) = 7,03\%$, $S(\text{CH}_2\text{O}) = 22,7\%$) ist das die höchste CH_2O -Produktivität, der in dieser Arbeit

untersuchten und der in der Literatur beschriebenen Katalysatoren. Um sicherzustellen, dass der positive H₂O-Effekt nicht durch die Änderung des Methanpartialdrucks bei vermehrter Zugabe von H₂O zum Feed beeinflusst wird, wurde am V/Zn_(1,45)-SiO₂-Katalysator unter den gleichen Reaktionsbedingungen H₂O durch N₂ substituiert und die jeweiligen katalytischen Eigenschaften bestimmt.

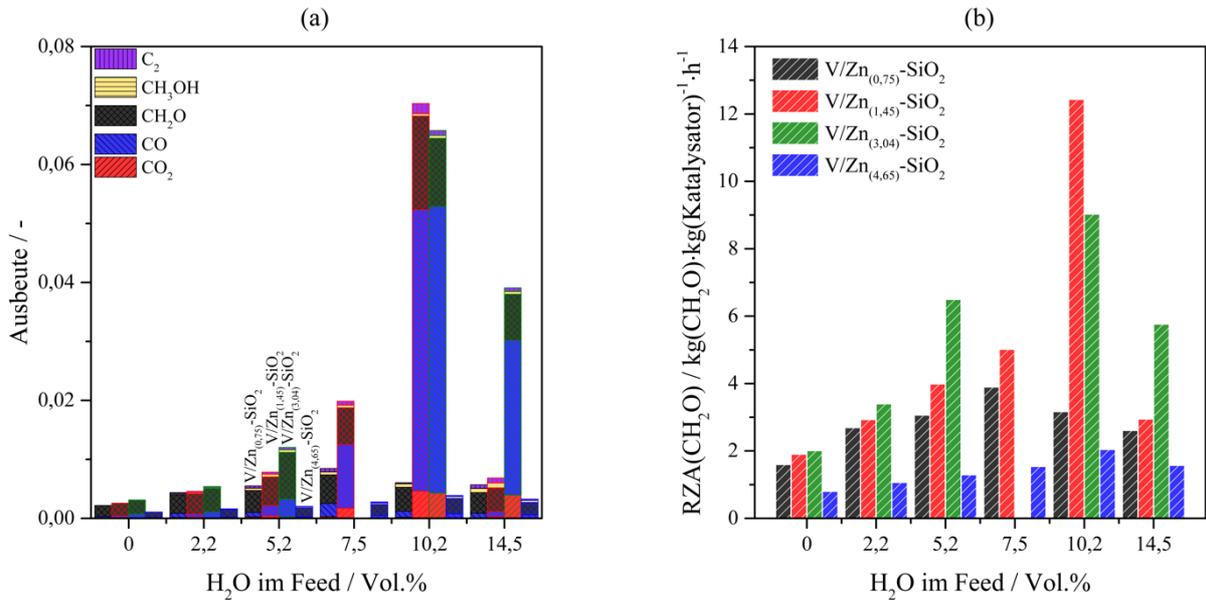


Abbildung 3-22: Einfluss von H₂O auf die Methanoxidation: (a) Produktausbeuten und (b) CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in Abhängigkeit vom H₂O-Anteil im Feed. Reaktionsbedingungen: p(Gesamt) = 1,1 bar, T = 610 °C, CH₄:O₂ = 9:1 bei H₂O = 0, 2,2, 5,2, 7,5, 10,2, 12,5 und 14,5 Vol%, m(Kat.) = 25mg, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

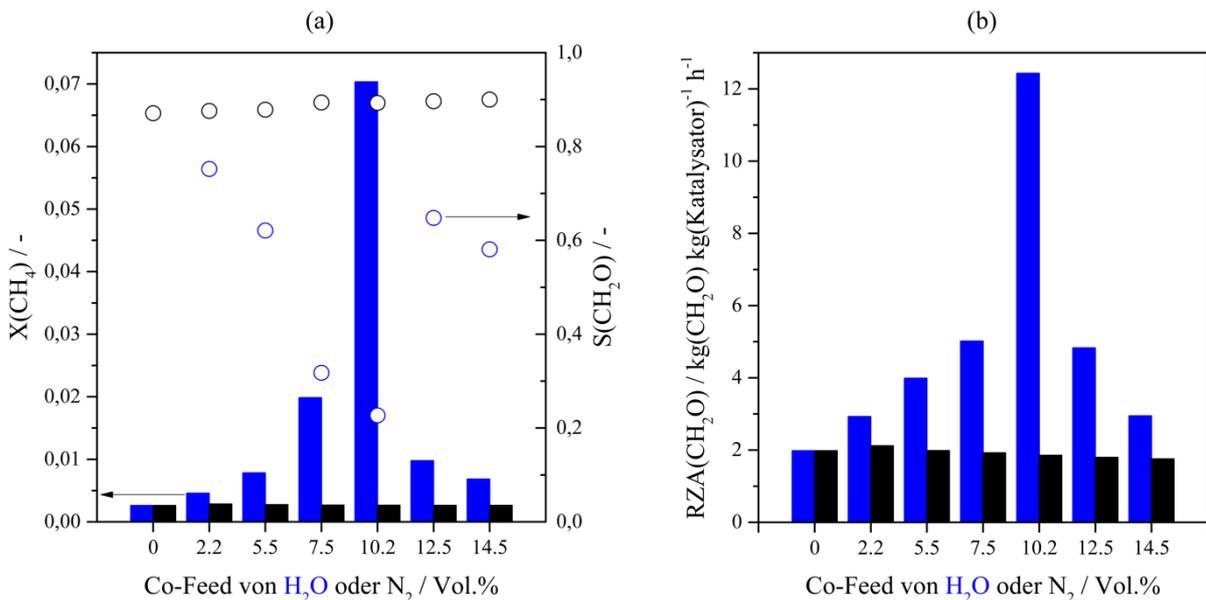


Abbildung 3-23: Vergleich des Einflusses von H₂O mit N₂ auf die CH₄-Oxidation zu CH₂O an V/Zn_(1,45)-SiO₂ unter Reaktionsbedingungen: p(Gesamt) = 1,1 bar, T = 610 °C, CH₄:O₂ = 9:1 mit H₂O oder N₂ = 0, 2,2, 5,2, 7,5, 10,2, 12,5 und 14,5 Vol%, m(Kat.) = 25 mg, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹. In (a) ist der CH₄-Umsatz (Balken) und die CH₂O-Selektivität (Punkte) in Abhängigkeit vom Co-Feed-Anteil und in (b) die Abhängigkeit der CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute vom Co-Feed-Anteil dargestellt.

Der Vergleich der Ergebnisse von N₂ und H₂O als Co-Feed zum CH₄-O₂-Gemisch ist in Abbildung 3-23 dargestellt. Es ergab sich, dass eine Erhöhung des N₂-Anteils zu keiner signifikanten Änderung des CH₄-Umsatzes führt (Abbildung 3-23 (a)). Die CH₂O-Selektivität hingegen steigt von 87% (0 Vol.-%

N₂) auf 90% (14,5 Vol.-%-N₂) leicht an. Die CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute sinkt mit steigendem N₂-Anteil von 1,98 (0 Vol.-%-N₂) auf 1,76 kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹ (14,5 Vol.-%-N₂) (Abbildung 3-23 (b)). Im Vergleich dazu bewirkt die H₂O-Zugabe einen deutlich positiven Effekt. Der CH₄-Umsatz kann in Abhängigkeit von der H₂O-Menge auf bis zu 7% gesteigert werden. Ebenso erhöht sich die CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute. Dies verdeutlicht, dass durch die Interaktion von H₂O mit dem Katalysator aktive Spezies mit einer höheren Reaktivität ausgebildet werden. Weiterhin wird durch die H₂O-Zugabe die CH₂O-Oxidation inhibiert.

3.3.2.2.3 Optimierung der Reaktionsbedingungen am V/Zn_(1,45)-SiO₂-Katalysator zur Steigerung der Katalysatorproduktivität und CH₂O-Ausbeute

Da mit einem CH₄-Umsatz von 7% am V/Zn_(1,45)-SiO₂-Katalysator nur eine moderate CH₂O-Selektivität von 22,7% erzielt werden konnte, wurden an diesem Katalysator weitere Untersuchungen zur Erhöhung der CH₂O-Selektivität bei CH₄-Umsätzen größer als 2% durchgeführt. Im Detail wurden bei einem H₂O-Gehalt von 7,5 Vol.% im Feed das CH₄:O₂-Verhältnis bei konstanter GHSV variiert und beginnend ab 610 °C die Reaktionstemperatur schrittweise um 2 K erhöht bis die CH₂O-Selektivität einen Wert unter 50% erreichte. Die Produktgaszusammensetzung wurde bei jeder Temperatur über 30 min analysiert und die Werte gemittelt. Untersuchungen mit einem Reaktionsgasgemisch der Zusammensetzung H₂O: CH₄ 7,5: 92,5 %, ohne O₂, zeigten keinen CH₄-Umsatz bei 610 °C. Die erzielten Ergebnisse sind in den Tabelle A3- 31 bis A3- 34 dokumentiert. Abbildung 3-24 (a) veranschaulicht die Abhängigkeit des CH₄-Umsatzes und der CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute vom CH₄:O₂-Verhältnis bei einem H₂O-Anteil von 7,5 Vol.% bei 610 °C. Die höchsten CH₄-Umsätze und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeuten konnten bei den CH₄:O₂-Verhältnissen von 9:1 und 19:1 festgestellt werden (siehe Abbildung 3-24 (a)).

Die Temperaturabhängigkeit des CH₄-Umsatzes und der CH₂O-Ausbeute sind in Abbildung 3-24 (b) bei den jeweiligen CH₄:O₂-Verhältnissen dargestellt. Die schrittweise Temperaturerhöhung ergab, dass es bei den CH₄:O₂-Verhältnissen von 4:1 und 9:1 zwischen 618 °C und 620 °C zu einem sprunghaften Anstieg des CH₄-Umsatzes kommt und die CH₂O-Selektivität sehr stark zurückgeht. Bei CH₄:O₂-Verhältnissen von 19:1 und 39:1 wurde dieses Verhalten nicht festgestellt. Da der sprunghafte Anstieg des CH₄-Umsatzes nur bei höheren O₂-Anteilen beobachtet wurde, ist es möglich, dass es zur Ausbildung von sehr reaktiven Sauerstoffabsorbaten kommt, die ab 618 °C eine erhöhte Methanoxidation bewirken.

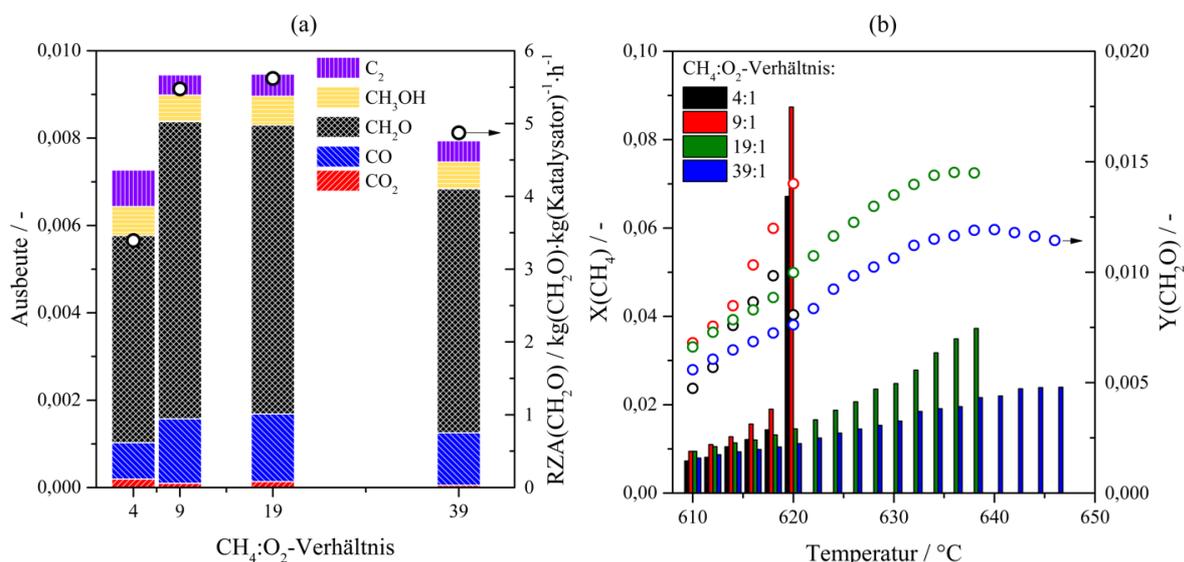


Abbildung 3-24: Einfluss des CH₄:O₂-Verhältnisses auf die Methanoxidation unter H₂O-haltigen Reaktionsbedingungen am V/Zn_(1,45)-SiO₂ Katalysator: (a) Abhängigkeit von der CH₄-Umsatz und CH₂O-Bildungsrate vom CH₄:O₂-Verhältnis bei 610 °C und 7,5% H₂O im Feed und (b) Abhängigkeit der CH₄-Umsatzrate von der

Reaktionstemperatur bei CH₄:O₂ = 4:1; 9:1; 19:1 und 39:1. Reaktionsbedingungen: p(Gesamt) = 1,1 bar, CH₄: O₂: H₂O = X: Y: 7,5 (X = 90,2; 87,9; 83,2; 74,0 Vol.%, Y = 2,3; 4,6; 9,3; 18,5 Vol.%), m(Kat.) = 25 mg, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

Unter den CH₄:O₂-Verhältnissen von 19:1 und 39:1 wurde mit zunehmender Temperatur ein verringerter Anstieg der CH₂O-Ausbeute festgestellt, bis ab einer Temperatur von 636 °C ließ sich dann kein signifikanter Anstieg der CH₂O-Ausbeute mehr beobachten. Bei weiterer Temperaturerhöhung geht die CH₂O-Ausbeute zurück. Dieser Effekt ist auf die vermehrte Oxidation von CH₂O zu CO zurückzuführen (Tabelle A3- 33).

In Tabelle 3-7 sind die unter den verschiedenen CH₄:O₂-Verhältnissen am V/Zn_(1,45)-SiO₂-Katalysator erzielten maximalen CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeuten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur zusammengefasst. Wie aus dem Vergleich hervorgeht, konnte mit 12,3 kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹ die höchste CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute bei einem CH₄:O₂-Verhältnis von 19:1 bei 636 °C erzielt werden. Besonders die Verringerung des O₂-Gehalts im Feed wirkte sich positiv bei der Temperaturerhöhung, so dass bei einem CH₄:O₂-Verhältnis von 19:1 weniger CO_x bei gleichem CH₄-Umsatz als bei einem CH₄:O₂-Verhältnis von 4:1 gebildet wurde.

Tabelle 3-7: Vergleich der Ergebnisse mit verschiedenen CH₄:O₂-Verhältnissen bei der höchsten CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeuten am V/Zn_(1,45)-SiO₂-Katalysator mit 7,5 Vol.-%-H₂O im Reaktionsgasmisch. Reaktionsbedingungen: p(Gesamt) = 1,1 bar, CH₄: O₂: H₂O - X: Y: 7,5 (X = 90,2; 87,9; 83,2; 74,0, Y = 2,3; 4,6; 9,3; 18,5), m(Kat.) = 25 mg, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

CH ₄ :O ₂	Temperatur / °C	X(CH ₄) / %	S(CH ₂ O) / %	RZA(CH ₂ O) / kg(CH ₂ O)·kg(Kat.) ⁻¹ ·h ⁻¹
39:1	640	2,20	54,2	10,4
19:1	636	3,49	41,6	12,3
9:1	620	8,74	16,0	11,3
4:1	618	1,43	68,7	7,04

3.4 Zusammenfassung und Ausblick

Durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Literaturstudie konnten VO_x-Katalysatoren als produktivste Systeme für die selektive CH₄-Oxidation zu CH₂O identifiziert werden. Die Verwendung von SiO₂, speziell mesoporöse SiO₂-Materialien, als Trägermaterialien ermöglichte die Herstellung von hochdispersen molekularen VO_x-Spezies, die eine hohe katalytische Aktivität für die CH₄ Oxidation zu CH₂O aufwiesen. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass neben den Reaktionsbedingungen auch veränderte Redox-Eigenschaften der SiO₂-Trägermaterialien (z.B. führt die Ti-Dotierung zu verbesserten Reduktionseigenschaften von VO_x-Zentren) einen großen Einfluss auf die Aktivität der VO_x-Zentren haben können.

Mit dem Ziel die Eigenschaften von VO_x/SiO₂ gezielt durch Dotierung der SiO₂-Träger mit einem frühen, mittleren und späten Übergangsmetall zu verändern, konnten mesoporöse Me-SiO₂ (Me= Ti, Fe und Zn) Materialien mit einer einheitlichen Synthesemethode hergestellt werden. Es stellte sich heraus, dass mit steigendem Lewis-Säure-Charakter und sinkendem Oxidationszustand des Metalls (Ti < Fe < Zn) die Morphologie der Me-SiO₂-Träger stärker gegenüber der SBA-15-Wirtstruktur verändert wurde. Eine zum SBA-15 vollständig veränderte Struktur konnte bei den Zn-SiO₂ (Zn-Gehalt von 0,76 - 4,7 Gew%) festgestellt werden. Eine weitere Besonderheit der Me-SiO₂ ist die nahezu homogene Verteilung des Metalls in der SiO₂-Matrix, die zur Ausbildung von isolierten Metalloxidzentren führt. Neben den isolierten Zentren konnten im Ti- und Fe-SiO₂ Strukturen mittels TEM identifiziert werden, in denen metallhaltige Schicht-Silikate ausgebildet wurden. In der CH₄-Oxidation bei 650 °C zeigte sich,

dass nur das Fe-SiO₂ in der Lage war, CH₄ in größeren Mengen ($X(\text{CH}_4) = 0,97\%$) zu aktivieren und CH₂O mit einer mittleren Produktivität ($\text{RZA}(\text{CH}_2\text{O}) = 3,35 \text{ kg}(\text{CH}_2\text{O}) \cdot \text{kg}(\text{Kat.}) \cdot \text{h}^{-1}$) zu bilden.

Die mittels einer oberflächensensitiven VO(acac)₂-Grafting-Methode hergestellten VO_x-Katalysatoren wiesen V-Dichten im Bereich von 0,37-0,49 V_{Atom}·nm⁻² auf. Durch spektroskopische Untersuchungen der Katalysatoren konnte bewiesen werden, dass die VO_x-Zentren in hochdispenser Form vorliegen. Einzig bei V/Fe-SiO₂ konnte die Bildung von Nebenphasen, hier in Form von FeVO₄, mittels Raman-Spektroskopie belegt werden. Bei den weiteren Katalysatoren wurden hauptsächlich isolierte monomere VO_x-Spezies gebildet.

In der CH₄-Oxidation lieferten die Zn-haltigen VO_x-Katalysatoren und V/SBA-15 bei 610 °C (CH₄:O₂ = 9:1) im Vergleich zu den Ti- und Fe-haltigen VO_x-Katalysatoren eine höhere CH₂O-Selektivität bei vergleichbaren CH₄-Umsätzen. V/Ti-SiO₂, Fe-SiO₂ und V/Fe-SiO₂ wiesen bereits bei kleinen CH₄-Umsätzen (< 0,5%) eine CH₂O-Selektivität unterhalb von 50% auf. Hierbei hatte das Fe-SiO₂ eine höhere CH₂O-Selektivität als V/Fe-SiO₂ bei vergleichbaren CH₄-Umsätzen. Bei einer Reaktionstemperatur von 650 °C konnten die höchsten CH₄-Umsätze bei V/Zn_(x,xx)-SiO₂ mit 1,45 und 3,04 Gew.-%-Zn, gemessen an dem Vanadium-Gehalt, beobachtet werden. V/SBA-15 und V/Fe-SiO₂ zeigten deutlich geringere Werte, wobei diese noch von V/Ti-SiO₂ untertroffen wurden. Eine deutliche Verbesserung der Aktivität und Selektivität bei 610 °C konnte durch die H₂O-Zugabe zum Reaktionsgasgemisch bei allen VO_x-Katalysatoren bis auf V/Fe-SiO₂ erzielt werden. Abhängig vom H₂O-Anteil konnte jeweils ein maximaler CH₄-Umsatz festgestellt werden. Neben der erhöhten Aktivität zeigte sich eine Steigerung der CH₂O-Selektivität, die zu einer verbesserten CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute führte. Unter den getesteten VO_x-Katalysatoren wies V/Zn_(1,45)-SiO₂ eine CH₂O-Ausbeute von 1,6% bei einem CH₄:O₂-Verhältnis von 9:1 auf. Die Optimierung der Reaktionsbedingungen (bei 7,5 Vol.-%-H₂O im Feed) führte bei CH₄-Umsätzen größer als 2% zu einer Erhöhung der CH₂O-Selektivität auf über 40%, wodurch die CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeuten auf Werte größer als 10 kg(CH₂O)·kg(Kat.)·h⁻¹ erhöht werden konnte. Die Zielstellung der Untersuchungen neue Katalysatoren für die Methanoxidation zu Formaldehyd zu entwickeln und eine Steigerung der bekannten CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute zu ermöglichen, konnte so erfolgreich erfüllt werden.

Zur Einordnung der erzielten Ergebnisse der verschiedenen VO_x-Katalysatoren im Literaturkontext werden in Abbildung 3-25 die besten Werte dieser Arbeit mit den Literaturdaten aller VO_x/- und FeO_x/SiO₂ Katalysatoren verglichen. Im Vergleich zu den VO_x/SiO₂-Katalysatoren von Barbero *et al.*¹⁷² und Nguyen *et al.*¹⁵⁶ und den FeO_x/SiO₂-Katalysatoren von Arena *et al.*¹⁷¹ und Fajardo *et al.*¹⁷⁰ konnten mit den in dieser Arbeit untersuchten Fe-SiO₂- sowie die VO_x-Katalysatoren geringere CH₂O-Ausbeuten erzielt werden. Hinsichtlich der CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute konnte jedoch am Fe-SiO₂ eine Verdopplung des höchsten Werts im Vergleich zur Literatur beobachtet werden. Mit den VO_x-Katalysatoren wurden nur am V/Zn_(1,45)-SiO₂-Katalysator CH₂O-Ausbeuten um 1,5% erzielt. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, H₂O-Anteil und CH₄:O₂-Verhältnis) konnte bei diesem Wert die CH₂O-Selektivität (T = 640 °C, 7,5 Vol.-%-H₂O, CH₄:O₂ = 39:1) aber deutlich erhöht werden (siehe Abbildung 3-25 (a)). Zudem wurde eine deutliche Erhöhung der CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute an V/SBA-15 und V/Zn_(x,xx)-SiO₂ (mit 1,45 und 3,04 Gew.-%-Zn) gegenüber den literaturbekannten Werten erreicht. Am V/Zn_(1,45)-SiO₂-Katalysator wurde eine nahezu doppelt so hohe CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute beobachtet, wie zuvor in der Literatur¹⁵⁶ beschrieben.

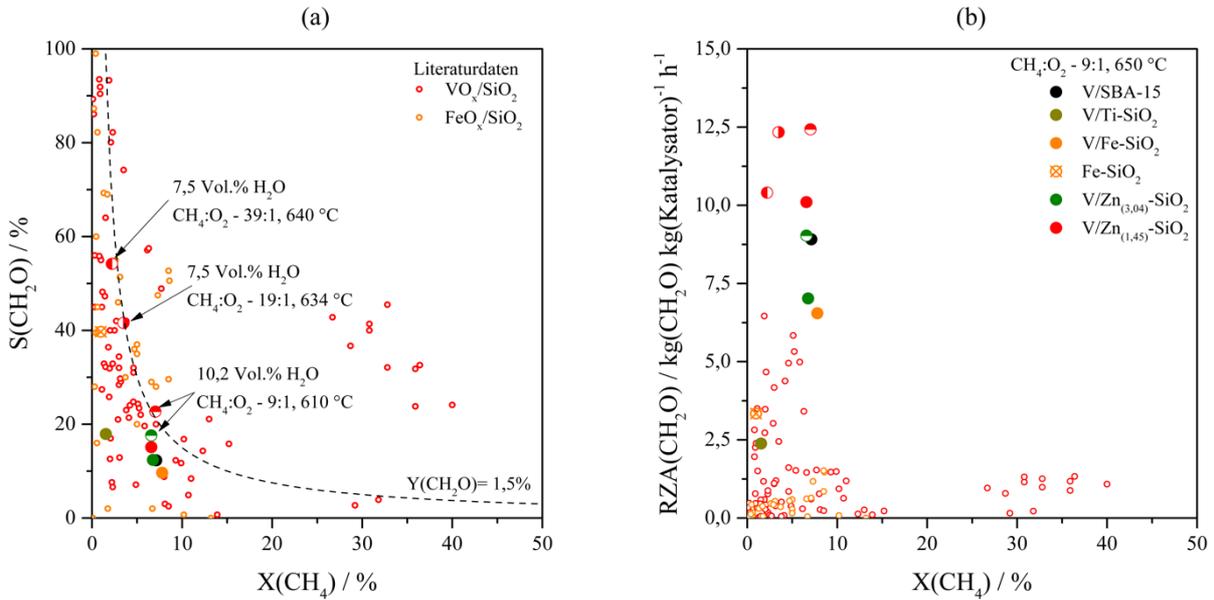


Abbildung 3-25: Vergleich der erzielten katalytischen Ergebnisse der VO_x -Katalysatoren mit literaturbekannten Daten. (a) Abhängigkeit der CH_2O -Selektivität vom CH_4 -Umsatz und (b) Abhängigkeit der CH_2O -Raum-Zeit-Ausbeute vom CH_4 -Umsatz. Die offenen orangenen und roten Punkte stellen Literaturwerte dar. Die halbgefüllten Kreise zeigen die Daten bei H_2O -Zugabe und die gefüllten Kreise die Daten ohne Wasserzugabe aus dieser Arbeit an.

Aufgrund der Komplexität der gleichzeitig stattfindenden Reaktionen am Katalysator während der Methanoxidation können noch keine fundierten Rückschlüsse auf den Effekt der Zn-Dotierung in $\text{V}/\text{Zn}_{(x,xx)}\text{-SiO}_2$, die zur Verbesserung der katalytischen Eigenschaften bei Wasserzugabe gegenüber zinkfreien $\text{V}/\text{SBA-15}$ führt, getroffen werden. Es ist jedoch belegt, dass sich die Anfangsgeschwindigkeit der CH_4 -Oxidation, ohne zusätzliche Wasserzugabe, mit steigendem Zn-Gehalt im Katalysator verringert. Weiterhin führt ein steigender Zn-Gehalt zu einer stärkeren Weiteroxidation vom gebildeten CH_2O zu CO . Die offenen Fragen: „Auf welchen Effekt ist die sprunghafte Erhöhung des CH_4 -Umsatzes an den verschiedenen Katalysatoren zurückzuführen?“ und „Warum kann an den $\text{V}/\text{Zn}_{(x,xx)}\text{-SiO}_2$ -Katalysatoren gegenüber den zinkfreien $\text{V}/\text{SBA-15}$ bei Wasserzugabe eine deutlich höhere Aktivität erreicht werden?“ stehen im Mittelpunkt des DFG-Projekts: „Time- and lateral-resolved X-ray Absorption Fine Structure spectroscopy in a “single-shot“. A new concept for characterizing catalyst materials at work.“ und sollen in diesem Rahmen geklärt werden. Aus den daraus hervorgehenden Erkenntnissen können gezielte Weiterentwicklungen der Katalysatoren bzw. der Reaktionsbedingungen vorgenommen werden. Weiterhin können auch reaktionstechnische Weiterentwicklungen wie z.B. die Verwendung von Mikroreaktoren, die eine verbesserte Wärmeübertragung bei dieser exothermen Reaktion ermöglichen und dadurch die CH_2O -Oxidation unterdrücken, die CH_2O -Ausbeute steigern.

4 Totaloxidation von Methan an Pd entkoppelten $\text{MeO}_x\text{-SiO}_2$ -Katalysatoren

4.1 Einleitung

4.1.1 Motivation

Ca. 90% des weltweit geförderten Methans wird in Verbrennungsprozessen zur Generierung von Wärme und Energie sowie als Treibstoff für Verbrennungsmotoren z.B. in Erdgasfahrzeugen verwendet.³⁵ Besonders im Bereich der Energiewirtschaft wird Erdgas als „Übergangsbrennstoff“ zur Substitution von Kohle oder Erdöl favorisiert, bis eine vollständige Umstellung auf regenerative Energiequellen/Technologien möglich ist, da es in geringerem Maß CO_2 -Emissionen hervorruft.^{225, 226} Eine ähnliche Ansicht wurde zuletzt auch vom Automobilkonzern Volkswagen im Zuge der Dieseldiesel-Affäre im Hinblick auf die technologische Umstellung von Verbrennungsmotoren auf Elektromotoren vertreten.^{227, 228}

Die Umsetzung von Erdgas findet jedoch im Verbrennungsmotor nicht zu 100% statt, so dass, je nach Verbrennungsprozess bis zu 2% Methan im Abgasstrom enthalten sein können. Methan ist zudem ein wesentlich stärkeres Treibhausgas als Kohlenstoffdioxid, so dass Methanemissionen in die Atmosphäre vermieden werden sollten. Aktuell werden jedoch große Mengen Methan von Gaskraftwerken ($140 \pm 70 \text{ kg}(\text{CH}_4) \cdot \text{h}^{-1}$) und Erdöl-Raffinerien ($580 \pm 220 \text{ kg}(\text{CH}_4) \cdot \text{h}^{-1}$) in die Atmosphäre emittiert.²²⁵ Diese Werte wurden von Lavoie *et al.*²²⁵ in realen Messungen der „Abgaswolken“ der genannten Betriebe in den USA bestimmt. Auch von Erdgasfahrzeugen (LKW) können zwischen $0,17\text{-}0,44 \text{ g}(\text{CH}_4) \cdot \text{km}^{-1}$ emittiert werden.²²⁹ Weiterhin können in Fahrzeugen mit einem Dieselmotor signifikante Mengen CH_4 , bis zu 15 ppm, bei nicht optimaler Verbrennung im Abgas enthalten sein.²³⁰ In der EU ist mit der Euro-VI-Norm für LKW und Busse ein Grenzwert von $0,5 \text{ g}(\text{CH}_4) \cdot \text{kWh}^{-1}$ festgelegt worden (EG 582/2011, Anhang XV Otto-Fahrzeuge). Für Erdgas-PKW hingegen wurde bislang kein gesetzlich bindender Grenzwert fixiert. Eine Begrenzung der CH_4 -Emissionen wird aktuell aber verhandelt.

Wie bereits erwähnt, hat CH_4 eine deutlich höhere Wirkung als Treibhausgas im Vergleich zu CO_2 .²³¹ Um Erdgas als klimaschonenden Treibstoff ökologisch sinnvoll nutzen zu können, muss eine Abgasbehandlung erfolgen, bei der CH_4 vollständig zu CO_2 und H_2O umgesetzt wird. Durch diese Umwandlung wird der Treibhauseffekt minimiert, da die gleiche Menge CO_2 anstelle von CH_4 (1000-5000 ppm)²³² einen geringeren Effekt hervorruft.

Nach aktuellem Stand der Technik wird in Erdgasfahrzeugen mit einem 3-Wege-Katalysator gearbeitet. Dabei ist dessen Effektivität aufgrund der geringeren Abgastemperatur bei der Verbrennung von Erdgas im Vergleich zum Otto-Kraftstoff und den speziellen Anforderungen der Methanoxidation deutlich niedriger.^{233, 234} Da momentan keine zufriedenstellende Lösung der Reduktion von Methan-Emissionen in Abgasen verfügbar ist, gilt es, Katalysatoren zu entwickeln, die diesem Problem gerecht werden.

4.1.2 Kenntnisstand zur Totaloxidation von Methan

Im Gegensatz zur Oxidation von CH_4 zu Oxygenaten oder in der OCM-Reaktion findet die Totaloxidation von CH_4 bei deutlich kleineren $\text{CH}_4:\text{O}_2$ Verhältnissen statt. Ein weiterer Unterschied ist, dass CH_4 vollständig zu CO_2 umgesetzt werden soll, um so die Emission von CH_4 zu reduzieren. Dies ermöglicht die Verwendung von Katalysatoren, die eine viel höhere Fähigkeit haben CH_4 zu aktivieren

und zu oxidieren. In früheren und aktuellen Forschungsarbeiten wurden hauptsächlich Katalysatoren auf Basis von Übergangsmetallen als Aktivkomponenten verwendet, die nukleophile Sauerstoffspezies ausbilden.^{21, 233, 235}

In der Abgaskatalyse wird die Totaloxidation von Methan im Allgemeinen für Hoch- (> 500 °C) und Tieftemperaturanwendung (< 500 °C) genutzt. Im Bereich der Hochtemperaturanwendung, und speziell bei der Abgasnachbehandlung in Gaskraftwerken, werden vorwiegend Perowskite als reine Metalloxid-Katalysatoren eingesetzt.²³⁶ Im Bereich der Tieftemperaturanwendung – hierbei handelt es sich vorwiegend um Abgase aus Verbrennungsmotoren von z.B. Erdgasfahrzeugen – arbeiten Pd- und Pt-haltige Katalysatoren bei den tiefsten Temperaturen für eine vollständige Umsetzung von Methan (T_{100}).^{234, 237, 238} Eine Übersicht der aktivsten Katalysatoren aus dem Bereich der Tieftemperaturanwendung findet sich in Tabelle 4-1.

Tabelle 4-1: Übersicht der aktivsten Pd- und Pt-Katalysatoren die in der Literatur beschrieben wurden. T_{100} – Temperatur bei vollständigem CH_4 -Umsatz, *- Einheit: $\text{l}\cdot\text{kg}(\text{Kat.})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

Katalysator	$T_{100} / ^\circ\text{C}$	GHSV / h^{-1}	Feed Gas	Ref.
2 Gew.-%-Pd/CeO ₂	300	50000	1 Vol.-%-CH ₄ in Luft	239
11,6 Gew.-%-Pd/Ce-Zr-Bi ₂ O _x /Al ₂ O ₃	320	20000	1 Vol.-%-CH ₄ in Luft	240
5 Gew.-%-Pd/Ce-ZrO ₂	350	32000*	2,8 Vol.-%-CH ₄ , 8,2 Vol.-%-O ₂ in N ₂	241
Pd@CeO ₂ /Al ₂ O ₃	400	200000*	0,5 Vol.-%-CH ₄ , 2 Vol.-%-O ₂ in He	242
1 Gew.-%-Pd/Al ₂ O ₃	270	1800	0,5 Vol.-%-CH ₄ , 4 Vol.-%-O ₂ in Ar	235
1 Gew.-%-Pd/Co ₃ O ₄	360	9400	1 Vol.-%-CH ₄ in Luft	243
10 Gew.-%-Pd/NiO	315	14900	1 Vol.-%-CH ₄ in Luft	243
10 Gew.-%-Pd/Co ₃ O ₄	315	12800	1 Vol.-%-CH ₄ in Luft	243
1 Gew.-%-Pd/CeO ₂ /SiO ₂	350	30000	1 Vol.-%-CH ₄ in Luft	244
10 Gew.-%-Pd/CeO ₂ /SiO ₂	300	30000	1 Vol.-%-CH ₄ in Luft	244
Pt-Pd/Al ₂ O ₃	350	18000	0,5 Vol.-%-CH ₄ in Luft	245
1 Gew.-%-Pd/Co ₃ O ₄	450	47800	0,1 Vol.-%-CH ₄ , 5,5 Vol.-%-CO ₂ , 9,0 Vol.-%-O ₂ , 10,5 Vol.-%-H ₂ O in N ₂	243
Pd-Pt/Al ₂ O ₃	500	30000	0,32 Vol.-%-CH ₄ , 6,0 Vol.-%-CO ₂ , 10 Vol.-%-O ₂ , 12 Vol.-%-H ₂ O in N ₂	246
1 Gew.-%-Pd/Al ₂ O ₃	600	80000	0,4 Vol.-%-CH ₄ , 4 Vol.-%-H ₂ O in Luft	247

Diese Übersicht zeigt, dass die Kombination von Pd mit redoxaktiven Metalloxiden die katalytischen Aktivität erhöht, weil eine verbesserte Oxidation der Pd-Spezies durch eine Festkörper-Sauerstofftransportreaktion vom Metalloxid zum Pd erfolgt.^{248, 249} Dieser Effekt beruht auf der verbesserten Oberflächensauerstoffmobilität. Durch die Bildung von Fehlstellen im Kristallgitter von redoxaktiven Metalloxiden, wie z.B. CeO₂, wird sie deutlich erhöht und beschleunigt damit die Regenerierung von reduzierten Pd-Zentren beschleunigt. In einer Studie zur Bestimmung der Mobilität von Oberflächensauerstoffspezies konnten Martin *et al.*²⁵⁰ den Einfluss des Metalloxids auf den Oxidationszustand von Rh bestimmen. Die Arbeitsgruppe konnte zudem durch Isotopenaustauschexperimente mit ¹⁸O₂ und ¹⁶O₂ die Sauerstoffdiffusionskoeffizienten in Metalloxiden bei 400 °C ermitteln. Diese nehmen in folgender Reihenfolge ab: CeO₂ >> MgO > ZrO₂ > Al₂O₃ >> SiO₂. Die höchsten CH₄-Umsätze bei tiefen Temperaturen konnten unter „Modellbedingungen“ (Reaktionsgasgemisch besteht aus CH₄, O₂ und einem Inertgas) mit Pd-haltigen Katalysatoren, die als Trägermaterialien NiO, Co₃O₄ oder CeO₂ enthielten, erzielt werden (siehe Tabelle 4-1).

Neben den redoxaktiven Trägern hat die Größe der Pd-Zentren entscheidenden Einfluss auf die Aktivität zur CH₄-Oxidation. In verschiedenen Studien^{244, 251, 252} konnte bestätigt werden, dass die

Aktivität mit zunehmender PdO_x-Partikelgröße zunimmt. Ab einer PdO_x-Partikelgröße > 10 nm konnten keine signifikanten Veränderung in der Aktivität mit weiter steigender Partikelgröße zu beobachtet werden.^{251, 252} Die gesteigerte Aktivität wird auf eine schwächere Pd-O-Bindung zurückgeführt.^{251, 253} Die PdO_x-Partikel setzen sich meist aus einer Mischung aus Pd und PdO zusammen, wobei die äußere Oberfläche der Partikel PdO besteht.²⁵⁴ In verschiedenen Untersuchungen konnte eine für Pd-PdO-typische Hysterese im CH₄-Umsatz im Vergleich des Aufheiz- zum Abkühlvorgangs festgestellt werden.^{242, 255-258} Dies ist auf die Metastabilität der PdO-Phase bei hohen Temperaturen zurückzuführen.²⁵⁵⁻²⁵⁷ In einer Zersetzungsreaktion wird bei hohen Temperaturen aus PdO unter Bildung von O₂ metallisches Palladium gebildet. Die Rückreaktion findet bei tiefen Temperaturen statt. Hierbei hängt die Zersetzungs- und Rückbildungstemperatur stark von dem verwendeten oxidischen Träger ab. Farrauto *et al.*²⁵⁶ bestimmten die PdO-Zersetzungs- und Rückbildungstemperaturen von PdO/Al₂O₃, PdO/Ta₂O₃, PdO/TiO₂, PdO/CeO₂ und PdO/ZrO₂ mittels Thermogravimetrie. Anhand der festgestellten Temperaturen konnten die Autoren dann das Temperaturfenster der PdO-Pd-Hysterese ermitteln. Hierbei steigt Temperaturdifferenz in der Reihenfolge CeO₂ < TiO₂ < Ta₂O₃ < Al₂O₃ < ZrO₂ (ΔT = 45, 80, 160, 210 bzw. 212 K) an.²⁵⁶ Dieses Ergebnis verdeutlicht, dass das redoxaktive CeO₂ die Ausbildung von metallischem Palladium in sauerstoffhaltiger Atmosphäre nur in geringem Maße ermöglicht und die typische Hysterese im Methanumsatz deutlich geringer als bei Al₂O₃ ist.²⁴²

Hinsichtlich des Mechanismus` der CH₄-Oxidation an Pd-Katalysatoren konnte gezeigt werden, dass CH₄ im ersten Schritt mit PdO unter Bildung eines Methylradikals reagiert und in weiteren Teilschritten zu CO₂ oxidiert wird.^{252, 253, 259} Das reduzierte Pd-Zentrum kann dann durch Umgebungssauerstoff oder mittels einer Sauerstofftransportreaktion aus dem Trägermaterial an der Grenzfläche zwischen den Pd-Partikeln und dem redoxaktiven Metalloxid regeneriert werden.²⁶⁰ Eine schematische Darstellung der CH₄-Aktivierung und der möglichen Reaktionen, die zur Bildung von CO₂ sowie der PdO-Regenerierung führen kann, ist aus den oben genannten Literaturberichten erstellt worden und in Abbildung 4-1 gezeigt. Neben der Methanoxidation an redoxaktiven edlen Metalloxiden wie PdO kann diese auch an unedlen Metalloxiden erfolgen. So konnte z.B. an reinem NiO oder Co₃O₄ ein vollständiger CH₄-Umsatz unter „Modellbedingungen“ bei 450 bzw. 325 °C beschrieben werden.^{243, 261} Die Reaktion der gebildeten Methylradikale zur Bildung von CO₂ kann im Prinzip in drei verschiedenen Reaktionen erfolgen: i) in einer Gasphasenreaktion mit molekularem Sauerstoff, ii) in einer Reaktion mit PdO-Oberflächensauerstoff oder iii) in einer Reaktion mit Metalloxid-Oberflächensauerstoff.

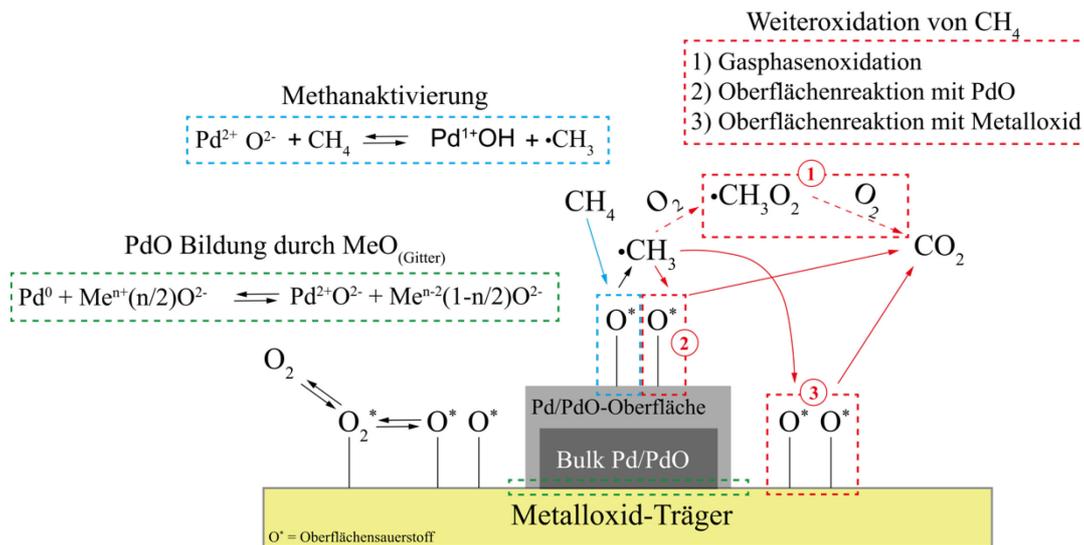


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung der Methanaktivierung an geträgerten Pd-Katalysatoren.

Eine theoretische Arbeit von Mayernick und Janik²⁶² befasste sich mit dem Mechanismus der CH₄-Oxidation an den CeO₂ (111)-, PdO (100)- und Pd_xCe_{1-x}O₂ (111)-Oberflächen. Aus den DFT-Berechnungen konnten für jede der untersuchten Oberflächen die folgenden Elementarschritte der Oxidation von Methylradikalen, die sich in Reaktion von CH₄ mit einem O-Atom unter Abstraktion eines H-Atoms bilden (4.1-1), ermittelt werden.



Die in den Gleichungen mit * gekennzeichneten Verbindungen beschreiben die auf der Oberfläche adsorbierten Spezies. Das * in den Gleichungen steht stellvertretend für einen Adsorptionsplatz und □* für eine Sauerstofffehlstelle auf der Oberfläche. Nach Adsorption des Methylradikals an der Oberfläche entsteht in einer weiteren H-Atom-Abstraktionsreaktion unter Ausbildung einer Sauerstofffehlstelle H₂O (Gleichung 4.1-2 und 4.1-3). Die Regenerierung der Sauerstofffehlstelle erfolgt in der exergonen Reaktion. Das gebildete Methylfragment reagiert dann in gleicher Weise mit der Oberfläche bis zur Bildung eines CH-Fragments (Gleichung 4.1-4). Bevor das letzte Wasserstoffatom transferiert wird, findet eine Sauerstoffübertragungsreaktion unter Bildung von adsorbiertem CHO statt. Im letzten Reaktionsschritt wird aus CHO adsorbiertes CO und H₂O gebildet, bevor CO zu CO₂ oxidiert wird und in die Gasphase entweicht. Als Ergebnis der Untersuchung der verschiedenen Oberflächen stellten Mayernick und Janik²⁶² fest, dass die niedrigsten Aktivierungsenergien für die beschriebenen Teilreaktionen und für die CH₄-Aktivierung an der Pd_xCe_{1-x}O₂ (111)-Oberfläche beobachtet werden konnten. Bei dieser Modellkristallfläche sind einzelne Pd⁴⁺-Ionen ins CeO₂-Gitter eingebaut. Weiterhin beschrieben die Autoren, dass in realen Katalysatoren womöglich sich die äußeren Grenzflächenatome zwischen den PdO-Partikeln und dem CeO₂-Träger der untersuchten Modellkristallfläche Pd_xCe_{1-x}O₂ (111) am meisten ähneln und diese eine verbesserte Fähigkeit zur CH₄-Oxidation gegenüber der PdO-Oberfläche besitzen.

Neben CO₂ wird bei der Oxidation von CH₄ auch H₂O als Produkt gebildet. Wasser hat eine sehr stark inhibierende Wirkung auf die Aktivität von PdO-Katalysatoren unterhalb von 450 °C. In kinetischen Untersuchungen der Totaloxidation von Methan an Pd/Al₂O₃ wurde eine negative Reaktionsordnung bezüglich des H₂O-Effekts bestimmt. Das ist ein Indiz für eine starke Bedeckung der Oberfläche mit H₂O, wobei die Adsorption gegenüber der Desorption bevorteilt ist.²⁶³ Es zeigte sich, dass der Grad der H₂O-Adsorption sehr stark vom Trägermaterial abhängt, Al₂O₃ weist z.B. eine deutlich stärkere Adsorptionseigenschaft für H₂O als SiO₂ auf.^{264, 265} Auf die CH₄-Oxidation wirkt sich H₂O insofern negativ aus, als dass es durch eine Reaktion mit der PdO-Oberfläche die für die Oxidation aktiven Spezies blockieren kann oder den Sauerstofftransfer zwischen dem Trägermaterial und PdO behindert.^{260, 264, 266-268} Die erst genannte Inhibierung kann bereits infolge der durch die C-H-Aktivierung entstehenden Pd-OH-Spezies oder durch die Reaktion von H₂O mit PdO, unter Bildung von Pd(OH)₂, bei zusätzlicher Zugabe von H₂O zum Reaktionsgas, stattfinden. Bei Temperaturen unter 450 °C ist die Desorption von H₂O nicht bevorteilt, so dass eine Katalysator-Desaktivierung stattfindet.^{264, 269, 270} Da die H₂O-Desorption ein sehr wichtiger Teil des katalytischen Zyklus ist, scheint es, dass bei tiefen Temperaturen nicht

die C-H Aktivierung sondern die Hydroxid-Zersetzung auf der Katalysatoroberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.²⁶⁴

Eine Abschwächung des inhibierenden Effekts durch H₂O konnte durch Verwendung von Pd-Pt-Legierungen als Aktivzentren realisiert werden.^{246, 271} Eine ähnliche Beobachtung konnten Seeburg *et al.*²⁴³ an Pd/NiO und Pd/Co₃O₄ feststellen. An den Nickel- bzw. Kobalt-Katalysatoren konnte infolge der Methanoxidation eine Pd-Diffusion ins Metalloxidgitter an der Grenzfläche zwischen dem Metalloxid und Pd nachgewiesen werden. Dies führte zu einer stärkeren Metall-Träger-Wechselwirkung während der Methanoxidation und spiegelte sich in der hohen Stabilität der Katalysatoren über 70 h unter Reaktionsbedingungen (siehe Tabelle 4-1) wider. Auch bei CO₂- und H₂O-Zugabe zum Reaktionsgasgemisch zeigte der von Seeburg *et al.*²⁴³ beschriebene Pd/Co₃O₄-Katalysator eine hohe Aktivität und erzielte einen vollständigen Methanumsatz bei bereits 450 °C, und damit die bislang tiefste Temperatur, die für einen vollständigen Methanumsatz unter wasserhaltigen Reaktionsbedingungen in der Literatur beschrieben wurde. Bei den zuvor genannten Pd-Pt-Legierungen liegt Pd in metallischer Form vor, wodurch die Bildung von Pd(OH)₂ unterdrückt wird.^{246, 271} In den bislang publizierten Arbeiten, bei denen Pd-Pt-Legierungen verwendet wurden, sind die Pd-Pt-Zentren auf Al₂O₃, als Trägermaterial, aufgebracht. In Langzeituntersuchungen über 100 h zeigte sich an diesen Katalysatoren trotzdem eine Desaktivierung bei 450 °C um ca. 25% (Reaktionsbedingungen: 0,32 Vol.-%-CH₄, 10 Vol.-%-O₂, 6 Vol.-%-CO₂ und 12 Vol.-%-H₂O und Inertgas, GHSV = 30000 h⁻¹).²⁴⁶

Hoffmann *et al.*²⁴⁴ konnten die Aktivität von PdO-Zentren durch Verwendung eines porösen SiO₂-Trägermaterials, in dem CeO₂-Partikel integriert wurden, gegenüber Pd/CeO₂ und Pd/SiO₂ erhöhen. Durch die räumliche Trennung von Pd und CeO₂ in einer porösen SiO₂-Matrix konnte die an Pd/CeO₂ Katalysatoren üblicherweise beobachtete starke Desaktivierung während der katalytischen Reaktion abgeschwächt werden. Eine Lokalisierung von Pd-Partikel auf der SiO₂-Oberfläche zeigt hierbei zwei Vorteile: erstens kann PdO auf CeO₂-SiO₂ einfacher zu Pd reduziert werden, wodurch sich die Wechselzahl (engl. turnover frequency) im Vergleich zum Pd/CeO₂ erhöht und 2.) wird so vermutlich die Bildung von Pd(OH)₂ gehemmt, weil die Pd-Zentren nicht komplett als PdO vorliegen, da die direkte Sauerstoffübertragung vom CeO₂ zum reduzierten PdO nicht gegeben ist, und so zum Teil metallisches Pd ausbilden. In Langzeittests unter Modellbedingungen konnte eine erhöhte Stabilität bei T₁₀₀ (Verringerung von X(CH₄) auf 99,5%) gegenüber Pd/CeO₂ (Verringerung von X(CH₄) auf 96,5%) über 50 h demonstriert werden.

Um die bereits vorhandenen Erkenntnisse in die Entwicklung eines Abgaskatalysators, der eine technische Anwendung finden soll, zu übertragen, ist es notwendig die Katalysatoren unter Bedingungen zu untersuchen, die tatsächlich in einem Abgas auftreten können. Hierbei werden die „Reaktionsbedingungen“, genauer gesagt deren Gaszusammensetzung, denen eines Motorenabgases, das nach der Verbrennung von Erdgas in einem Motor entsteht, nachempfunden. Das Abgas besteht aus den folgenden Gasen, wobei die Reihenfolge mit steigender Konzentration einhergeht, SO₂, NO_x, CH₄, CO₂, O₂, H₂O und N₂.²³³ Des Weiteren werden Motoren vor allem in Fahrzeugen nicht statisch unter den gleichen Bedingungen betrieben, so dass sich die Abgastemperatur und -zusammensetzung je nach Motorleistung unterscheiden.²³³ Leider konnte an alle bekannten Katalysatorsystemen, die unter Modellbedingungen sehr gute Ergebnisse aufwiesen, unter „Realenbedingungen“ eine verminderte Aktivität und zum großen Teil auch eine irreversible Desaktivierung des Katalysators festgestellt werden.

In verschiedenen Untersuchungen^{246, 270, 272-278} an Pd-Katalysatoren konnte unter simulierten „Realenbedingungen“ der Einfluss einzelner Abgaskomponenten, die hauptsächlich für die Desaktivierung verantwortlich sind, identifiziert werden. Eine detaillierte Ausführung zu den verschiedenen Mechanismen, die zur Desaktivierung von Katalysatoren führen, kann den Referenzen²⁷⁹⁻²⁸³ entnommen werden. Es zeigte sich, dass H₂O und SO₂ den stärksten Einfluss auf die Aktivität des Katalysators ausüben.

Neben Bildung von Hydroxiden auf der Katalysatoroberfläche induziert H_2O unter realen Bedingungen ein Pd-Partikelwachstum, das ebenfalls die Aktivität reduzieren kann.^{284, 285} Eine viel stärkere Verminderung der Aktivität wird von Schwefelverbindungen hervorgerufen. Hier kommt es zur Ausbildung von PdS bzw. PdSO_4 , die eine irreversible Desaktivierung des Katalysators zur Folge haben.^{246, 272, 273, 275} Eine Regenerierung der desaktivierten Katalysatoren konnte nur zum Teil erfolgreich beschrieben werden.^{286, 287}

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es eine größere Anzahl von verschiedenen Pd-Katalysatoren gibt, die unter Modellbedingungen eine sehr hohe Aktivität und Langzeitstabilität in der Totaloxidation von CH_4 bei tiefen Temperaturen zeigen. Wasser, ein Reaktionsprodukt der Methanoxidation, zeigte bei allen Untersuchungen einen negativen Effekt auf die Aktivität der Katalysatoren. Die Bildung von Hydroxiden auf der Oberfläche vermindert bei Temperaturen unterhalb von 450 °C den Sauerstofftransport zur Regenerierung der aktiven Zentren. Dieser Effekt ist bei Katalysatoren, die auf Metalloxiden (z.B. Al_2O_3 oder CeO_2) basieren, besonders stark ausgeprägt. Eine Abmilderung des negativen H_2O -Einflusses kann durch die Verwendung von hydrophoben Trägern wie SiO_2 erzielt werden. Ein vielversprechendes Katalysatorsystem stellt das von Hoffmann *et al.*²⁴⁴ beschriebene Pd/ CeO_2 - SiO_2 dar, bei dem die räumliche Trennung von Pd und CeO_2 im SiO_2 gelang und so die Aktivität und Stabilität gesteigert werden konnte. An diesem System ist der spezielle Mechanismus der CH_4 -Oxidation interessant, da im Gegensatz zu den restlichen Systemen Pd nicht im direkten Kontakt mit dem Metalloxidträger steht. Das größte Defizit, das alle in der Literatur beschriebenen Katalysatoren gemein haben, ist die Unbeständigkeit gegenüber Schwefelverbindungen, welche eine irreversible Desaktivierung der Katalysatoren verursacht.

4.1.3 Zielsetzung

Der Bedarf an alltagstauglichen Katalysatoren für die Abgasreinigung, vor allem in Erdgasfahrzeugen, ist enorm hoch. Daher wurden in dieser Arbeit verschiedene Teilaspekte zur erfolgreichen weiteren Katalysatorentwicklung beleuchtet. Ziel der durchgeführten Arbeiten war es zum einen, die mechanistischen Abläufe an dem von Hoffmann *et al.*²⁴⁴ entwickelten Katalysator genauer zu beschreiben, da entgegen der literaturbekannten Erkenntnisse (die Verbesserung der Aktivität wird häufig durch starke Metall-Träger-Wechselwirkung hervorgerufen, bei denen der Träger und das aktive Metall einen direkten Kontakt haben), eine Trennung von Pd und CeO_2 zur Erhöhung der Aktivität führte. Zum anderen sollte die Übertragung der Methodik zur Herstellung dieser Katalysatoren auf ein besser verfügbares SiO_2 umgesetzt werden und weiter der inhibierende Effekt von H_2O auf die katalytische Aktivität an den neuen Katalysatoren systematisch untersucht werden.

4.2 Anwendung der Methodik zur Entkopplung von Pd und CeO_2 in SiO_2 auf ein im industriellen Maßstab verfügbares SiO_2

Ein Defizit des von Hoffmann *et al.*²⁴⁴ beschriebenen Systems ist das verwendete SiO_2 -(PG), weil dieses nur im begrenzten Maße verfügbar ist und hohe Materialkosten verursacht. Die Verwendung von SiO_2 aus leichter verfügbaren und günstigeren Quellen ist vor dem Hintergrund einer Anwendung im Bereich der Abgaskatalyse von großer Bedeutung. Da verschiedene poröse SiO_2 vor allem als stationäre Phase in der Chromatografie eingesetzt und in großen Mengen hergestellt werden, soll die Verwendung eines SiO_2 aus diesem Bereich mit ähnlichen Materialeigenschaften wie das SiO_2 -(PG) zur Synthese von Pd/ CeO_2 - SiO_2 -Katalysatoren geprüft werden. Hierzu wurden die Materialeigenschaften mit dem bereits bekannten Pd/ CeO_2 - SiO_2 -(PG) Katalysators verglichen. Weiterhin wurden die katalytischen Eigenschaften in der Totaloxidation von Methan untersucht.

Die für die folgenden Untersuchungen verwendeten Charakterisierungsmethoden und die Versuchsanlagen zur Bestimmung der katalytischen Eigenschaften sind im Anhang A1 beschrieben. Die Katalysatorsynthese und die zugehörigen Analyseergebnisse sind im Anhang A4.1 aufgeführt.

4.2.1 Charakterisierung der Materialeigenschaften von Pd/CeO₂-SiO₂ (nPG)

Das verwendete SiO₂- (neues poröses Glas, kurz nPG) wird von der Firma Grace GmbH & Co. KG unter der Bezeichnung SP 540-1190 hergestellt. Im Vergleich zu dem SiO₂-(PG) hat das SiO₂-(nPG) eine höhere spezifische Oberfläche mit einem Wert von 32,5 m²·g⁻¹ (siehe Tabelle A4- 1). In rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen von SiO₂-(PG) und -(nPG) konnte für das SiO₂-(nPG) eine Korngröße zwischen 10-25 µm bestimmt werden (siehe Abbildung A4- 6). Die Korngröße beim SiO₂-(PG) lag bei 130-200 µm. Der Vergleich der Oberflächenstrukturen ist in Abbildung 4-2 gezeigt. Die Oberflächenstruktur von SiO₂-(PG) und -(nPG) ist schwammartig und zeigt Hohlräume im Bereich von 100-200 nm. Aus der Bestimmung der Wasseraufnahmekapazität ergab sich für das SiO₂-(PG) und -(nPG) ein Porenvolumen von 1,53 bzw. 1,25 cm³·g⁻¹.

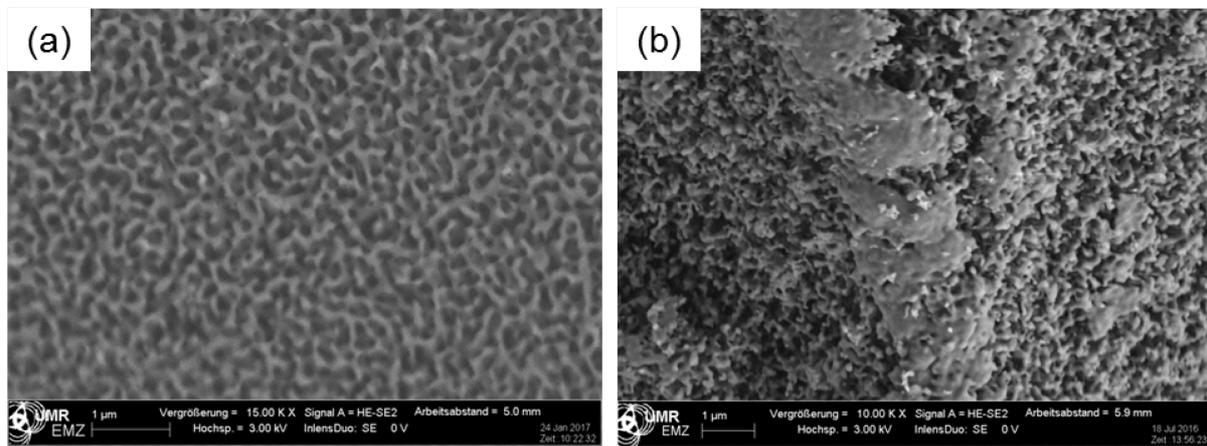


Abbildung 4-2: Vergleich der Oberflächenstruktur der SiO₂-Träger PG (a) und nPG (b) mittels Rasterelektronenmikroskopie.

Für die Synthese vom CeO₂-SiO₂-(nPG), die wie in Abschnitt A4.1 beschrieben durchgeführt wurde, musste die eingesetzte Menge Ce(NO₃)₃·6H₂O pro Gramm SiO₂-(nPG) aufgrund des kleineren Porenvolumens im Vergleich zum CeO₂-SiO₂-(PG) verringert werden. Durch die vorgenommene Anpassung ist der Ce-Gehalt im CeO₂-SiO₂-(nPG) 15% geringer als im CeO₂-SiO₂-(PG) und entspricht einem Ce-Gehalt von 41,2 Gew.% entspricht (siehe Tabelle A4- 1). Reines CeO₂, das ebenfalls mittels Kalzinierung bei 450 °C aus dem Ce(NO₃)₃·6H₂O hergestellt wurde, hat eine spezifische Oberfläche von 90 m²·g⁻¹. Der geringere Ce-Anteil im CeO₂-SiO₂-(nPG) führt zu einer leicht verringerten spezifischen Oberfläche von 73 m²·g⁻¹ im Vergleich zum CeO₂-SiO₂-(PG) mit 76 m²·g⁻¹. Die Untersuchung der CeO₂-SiO₂ mittels Röntgenbeugung an Pulvern ergab, dass in beiden Materialien Reflexmuster vom CeO₂ in der kubischen Form²⁸⁸ ausgebildet wurden (siehe Abbildung A4- 7 (a)). Die mithilfe der Scherrer-Gleichung berechneten durchschnittlichen CeO₂-Kristallitgrößen im (PG) und (nPG) lag bei 7,6 bzw. 8,0 nm. Die verwendeten SiO₂ lagen auch nach Einbringung von Ceroxid im amorphen Zustand vor und zeigten dementsprechend keine Reflexe in den Beugungsbildern.

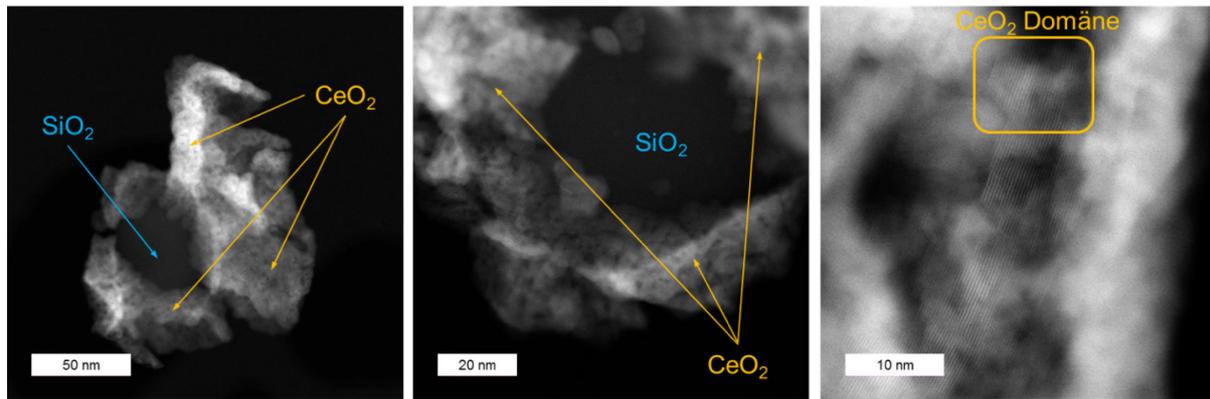


Abbildung 4-3: TEM-Aufnahmen vom CeO₂-SiO₂ (PG) im HAADF-Modus.

TEM-Untersuchungen am CeO₂-SiO₂-(nPG) ergaben, dass die aus dem XRD ermittelten Kristallitgrößen einzelnen Domänen innerhalb von CeO₂-Partikeln entsprechen, die um SiO₂ angelagert sind (siehe Abbildung 4-3). Das CeO₂ selbst weist eine poröse Struktur auf, die an fleckenartigen Mustern zu erkennen ist. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen die von Hoffmann *et al.*²⁴⁴ am CeO₂-SiO₂-(PG) gemacht wurden. Da das CeO₂-SiO₂-(nPG) für die TEM-Untersuchung gemörsert wurde, sind keine mit CeO₂ gefüllten SiO₂-Poren erkennbar.

Die Imprägnierung mit 1 Gew.-%-Pd führte zu einer minimalen Verringerung der spezifischen Oberfläche gegenüber dem CeO₂-SiO₂-(PG) bzw. -(nPG) (siehe Tabelle A4- 1). Die CeO₂-Kristallitgröße und die CeO₂-Struktur zeigten nach Pd-Imprägnierung keine signifikanten Veränderungen (Tabelle A4- 1 und Abbildung A4- 7 (b)).

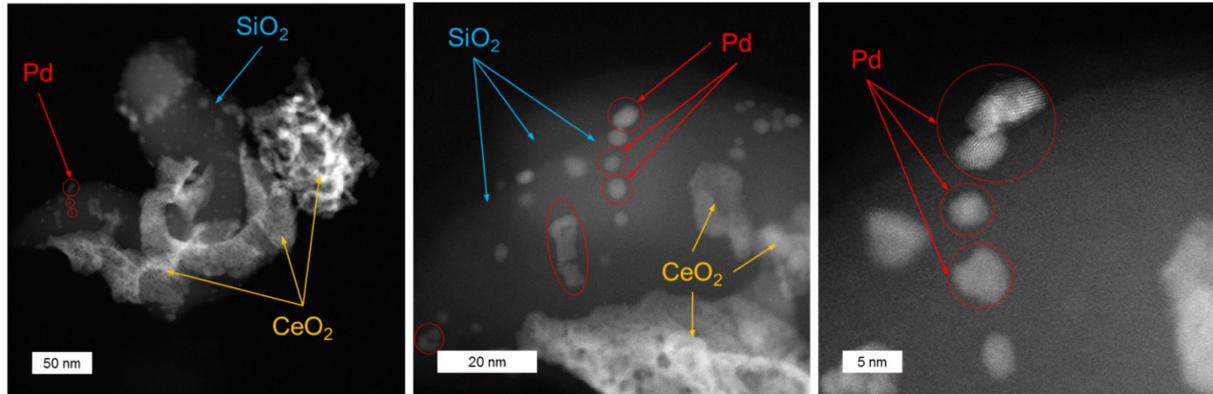


Abbildung 4-4: TEM-Aufnahmen von 0,58 Gew.-% Pd/CeO₂-SiO₂ (PG) im HAADF-Modus.

Zum Vergleich mit dem Katalysator von Hoffmann *et al.* wurde ein Pd/CeO₂-SiO₂-(nPG) mit 0,58 Gew.-%-Pd hergestellt, um ein Gewichtsverhältnis Pd: CeO₂ von 1 Gew.-%-Pd: 99 Gew.-%CeO₂ einzustellen. Mittels TEM-Untersuchung wurde die Verteilung und Größe der Pd-Partikel auf dem CeO₂-SiO₂-(nPG)-Träger ermittelt (siehe Abbildung 4-4). In dem untersuchten Teil des Katalysators konnte die Ausbildung von Pd-Partikeln ausschließlich auf dem SiO₂-(nPG) beobachtet werden. Pd-Partikel bildeten sich mit einer Größe von 2,5-6,0 nm aus und konnten auf den vom CeO₂ freien Bereichen beobachtet werden, ebenso wie Agglomerate von Pd-Partikeln (siehe Abbildung 4-4 (Mitte)). Der Nachweis der CeO₂-Strukturen und der Pd-Partikel erfolgte mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX). Die untersuchten Bereiche sowie die jeweiligen Spektren sind in Abbildung A4- 8 und Abbildung A4- 9 dargestellt. Im Vergleich zum Hoffmann-System zeigten sich eine bessere Verteilung der Pd-Partikel sowie eine bessere räumliche Trennung von Pd und CeO₂. Dies kann durch die etwas höhere Oberfläche des SiO₂ (nPG) und dem etwas geringeren CeO₂-Gehalt beeinflusst worden sein.

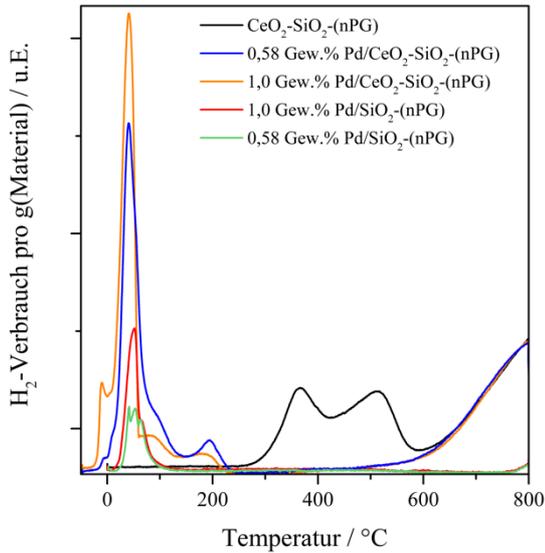


Abbildung 4-5: H₂-TPR mit 5 Vol.-%-H₂ in Argon an CeO₂-SiO₂-(nPG), Pd/SiO₂-(nPG) und Pd/CeO₂-SiO₂-(nPG) (T = -50 oder 0 bis 800 °C, F(Gesamt) = 20 ml·min⁻¹).

Zur Bestimmung der Reduktionseigenschaften von Pd/SiO₂-, CeO₂-SiO₂- und Pd/CeO₂-SiO₂-(nPG) wurden temperaturprogrammierte Reduktionsversuche mit Wasserstoff (kurz H₂-TPR) durchgeführt (siehe Abbildung 4-5). Die Reduktion von CeO₂-SiO₂ findet erst ab Temperaturen > 250 °C statt.^{244, 289} Eine Reduktion von „Bulk-CeO₂“ kann erst ab ca. 600 °C beobachtet werden. Der Wasserstoffverbrauch bei Temperaturen < 600 °C wird von der Reaktion des Gittersauerstoffs mit Wasserstoff auf der Oberfläche des Ceroxids verursacht.²⁹⁰ Die Reduktion der Pd-haltigen Materialien, Pd/SiO₂ und Pd/CeO₂-SiO₂, findet

hingegen bereits ab 10 bzw. -30 °C statt. Dies ist auf die Reduktion von PdO zu metallischem Palladium zurückzuführen.²⁹¹ Hierbei zeigte das Pd/CeO₂-SiO₂, bei gleichem Pd-Anteil, einen deutlich höheren Wasserstoffverbrauch als das Pd/SiO₂. Nach der Bildung von metallischem Palladium an der Partikeloberfläche kann an dieser adsorbierten molekularen Wasserstoff gespalten werden und durch eine Wasserstoff-Spillover-Reaktion²⁹² über die Trägeroberfläche zum CeO₂ gelangen und dort die CeO₂-Oberfläche unter H₂O-Bildung reduzieren. Durch diese Reaktion treten weitere Reduktionspeaks bis 250 °C auf. Im Vergleich zum SiO₂ hat CeO₂-SiO₂ durch die CeO₂ Integration eine höhere Oberfläche. Diese kann folglich mit dem „Spillover-Wasserstoff“ reduziert werden, so dass ein höherer Wasserstoffverbrauch am Pd/CeO₂-SiO₂ im Vergleich zum Pd/SiO₂ auftritt. Ein Anstieg des H₂-Verbrauchs ab 500 °C in den Pd/CeO₂-SiO₂-(nPG) ist auf die Reduktion vom Bulk-CeO₂²⁹⁰ zurückzuführen.

In der Beschreibung der Reduktionseigenschaften von Pd/CeO₂-SiO₂-(PG) (bei einem Pd:CeO₂-Verhältnis von 1:99 Gew.%) wurde von Hoffmann *et al.*²⁴⁴ im Temperaturbereich von 350-500 °C eine zusätzliche Reduktion der CeO₂-Oberfläche gefunden. Dieses Reduktionsverhalten konnte bei den untersuchten Pd-Katalysatoren Pd/CeO₂-SiO₂-(PG) mit 0,62 Gew.-%-Pd (entspricht einem Pd:CeO₂-Verhältnis von 1:99 Gew.%) bestätigt werden (siehe Abbildung A4- 3).

In den H₂-TRP-Untersuchungen von Hoffmann *et al.*²⁴⁴ wurde die Bestimmung im Temperaturbereich von 50 bis 650 °C vorgenommen. Dadurch konnte die Reduktion der PdO-Partikel nicht bestimmt werden. Um dennoch die PdO-Reduktion im Pd/CeO₂-SiO₂-(PG) und -(nPG) vergleichen zu können, wurden die Redox-Eigenschaften vom PG-Material unter den gleichen Bedingungen bestimmt. In Abbildung A4- 10 werden die Redox-Eigenschaften der Pd/CeO₂-SiO₂-(PG) und -(nPG) gegenübergestellt. Es zeigte sich, dass am Pd/CeO₂-SiO₂-(nPG)-Katalysator ein höherer Anteil des Wasserstoffs (50,6% des H₂-Gesamtverbrauchs) im Temperaturbereich von -50 bis 250 °C als am PG-Katalysator (33,4%) verbraucht wurde. Durch Erhöhung des Pd-Anteils auf 1,0 Gew.-% konnte eine weitere Erhöhung des H₂-Verbrauchs (PG = 44,5% bzw. nPG = 53,8% des H₂-Gesamtverbrauchs) bis 250 °C erzielt werden.

Durch die Verwendung vom nPG als SiO₂-Träger konnten Pd/CeO₂-SiO₂-Katalysatoren hergestellt werden, die bei tieferen Temperaturen verbesserte Reduktionseigenschaften als das System von Hoffmann *et al.*²⁴⁴ haben. Die verbesserte Reduzierbarkeit der Katalysatoren bei tieferen Temperaturen sollte auch zu einer verbesserten Methanaktivierbarkeit führen.

4.2.2 Bestimmung der katalytischen Eigenschaften von Pd/CeO₂-SiO₂-(nPG) in der Totaloxidation von Methan

Abbildung 4-6 zeigt einen Vergleich der Pd/CeO₂-SiO₂-Katalysatoren, die auf dem SiO₂-(PG) und - (nPG) basieren, in der CH₄-Oxidation bei verschiedenen Temperaturen. Bei der Verwendung von insgesamt 1 mg(Pd) bezogen auf die jeweiligen Pd/CeO₂-SiO₂-Katalysatoren, die mit SiO₂-(PG) verdünnten Katalysatorbett ($m = 200$ mg) untersucht wurden, zeigten die Katalysatoren mit 1 Gew.-% Pd die höchsten CH₄-Umsätze bei den jeweiligen Temperaturen (siehe Abbildung 4-6 (a)). Im Vergleich der PG- und nPG-Katalysatoren mit einem Pd:CeO₂-Verhältnis von 1:99 Gew.%, wurde für den nPG-Katalysator eine stark erhöhte Aktivität gegenüber dem PG-Katalysator festgestellt. Einen vollständiger CH₄-Umsatz wurde an den 1 Gew.-%-Pd Katalysatoren bei 420 °C und am 0,58 Gew.-% Pd/CeO₂-SiO₂-(nPG)-Katalysator bei 460 °C erzielt. Das Katalysatorsystem 0,62 Gew.-% Pd/CeO₂-SiO₂-(PG) wies bei 500 °C einen CH₄-Umsatz von 99% auf. Jene Katalysatoren, bei denen mit H₂ eine höhere Reduzierbarkeit bis 250 °C festgestellt wurde, haben eine verbesserte katalytische Aktivität in der Totaloxidation von CH₄.

Die Testung der Katalysatoren ohne SiO₂-Verdünnung ergab ein ähnliches Verhalten wie mit SiO₂-Verdünnung. An den 1 Gew.-%-Pd Katalysatoren konnten vollständige CH₄-Umsätze bereits ab 380 °C erzielt werden (siehe Abbildung 4-6 (b)). Somit wurde erfolgreich ein Weg gefunden, um die Herstellungsmethodik vom Pd/CeO₂-SiO₂-(PG)-Katalysator auf ein besser verfügbares SiO₂ zu übertragen.

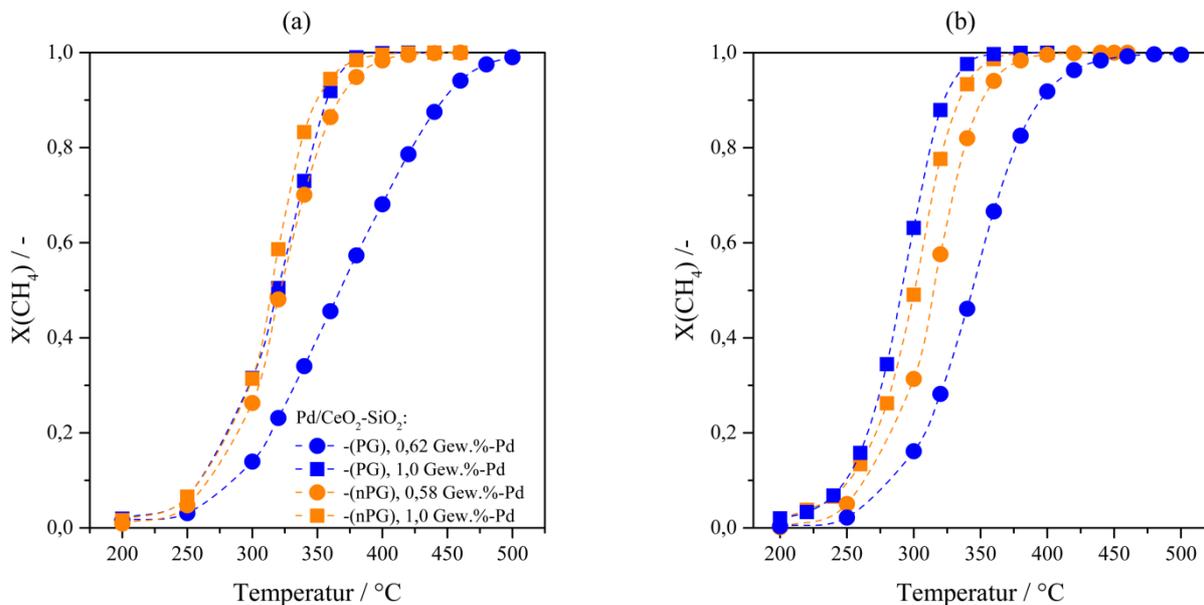


Abbildung 4-6: Totaloxidation von Methan an Pd/CeO₂-SiO₂-Katalysatoren basierend auf PG und nPG: Methanumsatz in Abhängigkeit von der Temperatur (a) mit einer Gesamtmenge von 1 mg(Pd) in Verdünnung mit SiO₂-(PG) und (b) mit 2 mg(Pd) ohne SiO₂-Verdünnung. Reaktionsbedingungen: CH₄: O₂: N₂ - 1,0: 18: 81 Vol.%, $m(\text{Kat.}) = 200$ mg, GHSV = 22500 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

Da die angestrebte Verwendung der untersuchten Katalysatoren ist die Abgasnachbehandlung zur Verringerung von CH₄-Emissionen zum Ziel hat, wurde, wie im folgenden Abschnitt beschrieben, der Einfluss von in realen Abgasen enthaltenen Gasen auf die katalytische Aktivität der Pd/CeO₂-SiO₂-(nPG) in der CH₄-Oxidation untersucht. Nach erfolgter Verbrennung von CH₄ im Motor besteht das Abgas aus den Hauptkomponenten CO₂(5-6 Vol.%), O₂(8-12 Vol.%), H₂O(10-12 Vol.%) und N₂, und je nach Art des Motors können 0,3 bis 0,1 Vol.% CH₄ und kleinere Mengen CO und NO_x-Gase enthalten sein.^{233, 246}

Zunächst wurde an Pd/CeO₂-SiO₂ (nPG) mit verschiedenen Pd-Gehalten der Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die CH₄-Oxidation von 0,1 Vol.-%-CH₄ untersucht (Abbildung 4-7). Das zum Vergleich untersuchte CeO₂-SiO₂ (nPG) zeigte unabhängig vom Sauerstoffgehalt bis 400 °C einen CH₄-Umsatz kleiner als 5%. Die Pd/CeO₂-SiO₂ (nPG)-Katalysatoren hingegen erzielten bis 360 °C einen vollständigen CH₄-Umsatz. Es zeigte sich, dass bei einem O₂-Gehalt von 5% die Aktivität mit sinkendem Pd-Gehalt abnimmt. Der Unterschied zwischen den verschiedenen Katalysatoren ist bei einem O₂-Gehalt von 15 Vol.-% im Feed deutlich geringer. Auch bei diesen Bedingungen zeigte der Katalysator mit 1 Gew.-%-Pd höhere CH₄-Umsätze im Vergleich zu den Katalysatoren mit weniger Pd.

Bei einem O₂-Anteil von 5 Vol.-% wurden an allen Katalysatoren ein höherer CH₄-Umsatz als bei den Versuchen mit 15 Vol.-%-O₂ im Feed festgestellt. Die gesteigerte Aktivität bei kleineren Sauerstoffpartialdrücken kann möglicherweise auf einen höheren Anteil metallischen Palladiums in den Pd/PdO-Zentren zurückzuführen sein, da in diesem Fall die PdO-Bildung vermindert wird. Dies führt, wie in den TAP-Untersuchungen festgestellt wurde zu einer verbesserten CH₄-Aktivierung (siehe Kapitel 4.3).

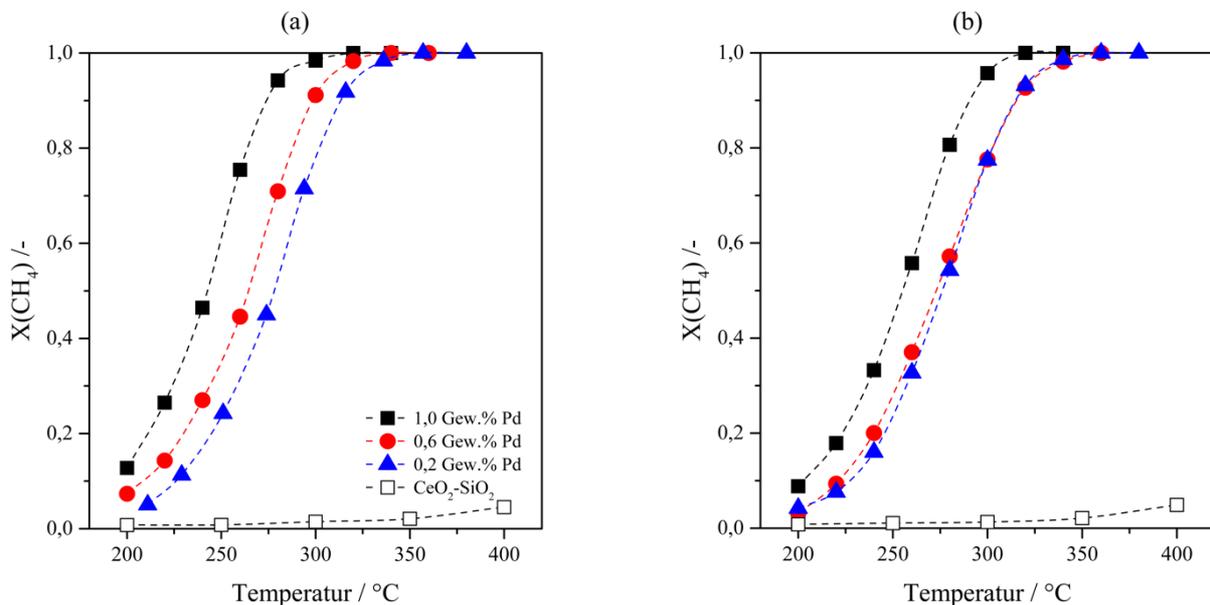


Abbildung 4-7: Einfluss des Sauerstoffanteils auf die CH₄-Oxidation von 0,1 Vol.-% CH₄ an xPd/CeO₂-SiO₂-(nPG) (x= 0,2, 0,6 und 1,0 Gew.-%-Pd). Darstellung des CH₄-Umsatzes in Abhängigkeit von der Temperatur: (a) mit 5 Vol.-% O₂ und (b) mit 15 Vol.-% O₂. Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 200 mg, GHSV = 22500 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, CH₄: O₂: N₂ = 0,1: 5,0: 94,9 Vol.-% (a) und 0,1: 15,0: 84,9 Vol.-% (b).

Der Einfluss von CO₂ auf die CH₄-Oxidation wurde an 0,6 Gew.-% Pd/CeO₂-SiO₂-(nPG) mit 1,0 und 0,1 Vol.-%-CH₄ mit 0 und 5,5 Vol.-%-CO₂ im Feed bestimmt (Abbildung 4-8 (a)). CO₂ ruft in den Versuchen mit 1 Vol.-%-CH₄ nur eine leicht reduzierte Aktivität hervor. Im Gegensatz dazu zeigte sich in den Experimenten mit 0,1 Vol.-%-CH₄ eine stärkere Verringerung des CH₄-Umsatzes bis zu einer Temperatur von 300 °C. Dieser Effekt wurde in der Literatur bereits beobachtet und auf die Blockierung von aktiven Pd-Zentren durch CO₂ zurückgeführt.²⁹³ Der beobachtete Unterschied bei den tiefen Temperaturen mit 0,1 Vol.-%-CH₄ deutet auf einen stärkeren Einfluss von CO₂ bei der kompetitiven Adsorption infolge des geringeren CH₄-Partialdrucks hin.

Wie bereits in der Literatur beschrieben wurde, übt H₂O durch die Reaktion mit PdO unter Bildung von Pd(OH)₂ - eine für die CH₄-Oxidation inaktive Pd-Spezies - einen viel stärkeren deaktivierenden Effekt als CO₂ aus. Die inhibierende Wirkung von H₂O auf Pd-Katalysatoren mit SiO₂ als Trägermaterial ist offensichtlich schwächer als bei Katalysatoren mit reinen Metalloxid-Trägern. Weiterhin wurde am 0,6 Gew.-% Pd/CeO₂-SiO₂-(nPG) der Einfluss von H₂O auf die CH₄-Oxidation unter nachgestellten

Abgasbedingungen untersucht. Hierzu wurde im Vergleich zu den vorherigen Oxidationstests die Raumgeschwindigkeit (GHSV) von 22500 auf 90000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹ erhöht und eine Gasmischung bestehend aus CH₄: CO₂: O₂: H₂O (0,1: 5,5: 9,0: 0; 2,5; 5,5 oder 10,5%) in N₂ zur Reaktion gebracht.

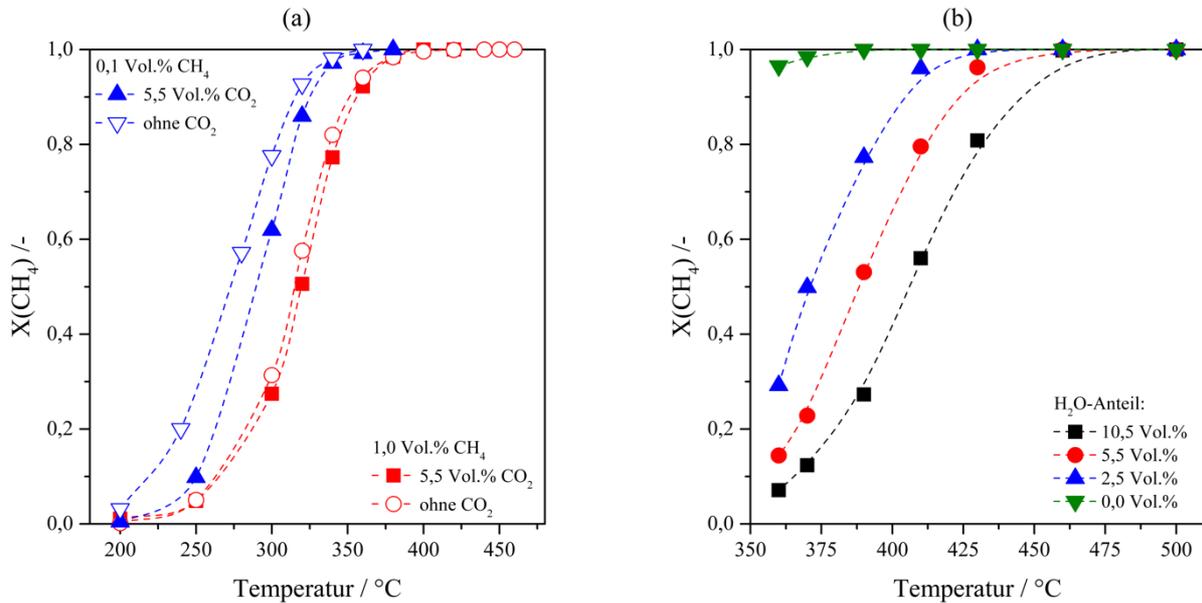


Abbildung 4-8: (a) Einfluss von CO₂ und (b) Einfluss von H₂O auf die CH₄-Oxidation an 0,6 Gew.% Pd/CeO₂-SiO₂ (nPG). Reaktionsbedingungen: (a) $m_{\text{Katalysator}} = 200 \text{ mg}$, $\text{GHSV} = 22500 \text{ l}\cdot\text{kg}_{\text{Katalysator}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, CH₄: O₂: N₂ - 0,1 oder 1,0: 18,0: 81,9 bzw. 81% und CH₄: CO₂: O₂: N₂ - 0,1 oder 1,0: 5,5: 18,0: 76,4 bzw. 75,5 Vol.%. (b) $m_{\text{Kat.}} = 200 \text{ mg}$, $\text{GHSV} = 90000 \text{ l}\cdot\text{kg}(\text{Kat.})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, CH₄: CO₂: O₂: H₂O: N₂ - 0,1: 5,5: 9,0: A: B Vol.% (A= 0, 2,5, 5,5 bzw. 10,5 Vol.%, B= 85,4, 82,9, 79,9 bzw. 74,9 Vol.%).

Abbildung 4-8 (b) zeigt den CH₄-Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur bei den verschiedenen H₂O-Anteilen im Reaktionsgasgemisch beim schrittweisen Abkühlen der Katalysatoren ausgehend von 500 °C. Ohne H₂O-Zugabe konnte unter den verwendeten Bedingungen bis 390 °C ein vollständiger CH₄-Umsatz erzielt werden. Durch Zugabe von 2,5, 5,5 bzw. 10,5 Vol.-%-H₂O wurde der CH₄-Umsatz bei 390 °C auf 77, 53 bzw. 27% verringert. Ein vollständiger CH₄-Umsatz wurde so bei 430, 460 bzw. 500 °C beobachtet. Im Vergleich mit der Literatur liegt die Temperatur des vollständigen CH₄-Umsatzes bei 10,5 Vol.-%-H₂O im Feed bei ähnlichen bzw. bei höheren Werten (siehe Tabelle 4-1).

Die Untersuchung des Katalysators nach Testung mit 10,5 Vol.-%-H₂O im Feed mittels TEM zeigte keine signifikanten Unterschiede in der Pd-Partikelgröße (siehe Abbildung 4-9 und Abbildung A4- 11 und -12). Auch das auf dem SiO₂ befindliche CeO₂ zeigte keine Veränderungen im Vergleich zum frischen Katalysator (Abbildung 4-4). Die Katalysatorstruktur ist offensichtlich stabil unter den Reaktionsbedingungen, das heißt, es findet kein Pd-Partikelwachstum oder eine Veränderung der CeO₂-Oberfläche statt. Die verminderte Aktivität ist auf die Bildung von inaktiven Pd(OH)₂ auf der Oberfläche der Pd-Partikel zurückzuführen, die zu einer geringeren Zahl an aktiven Zentren für die CH₄-Aktivierung führt.

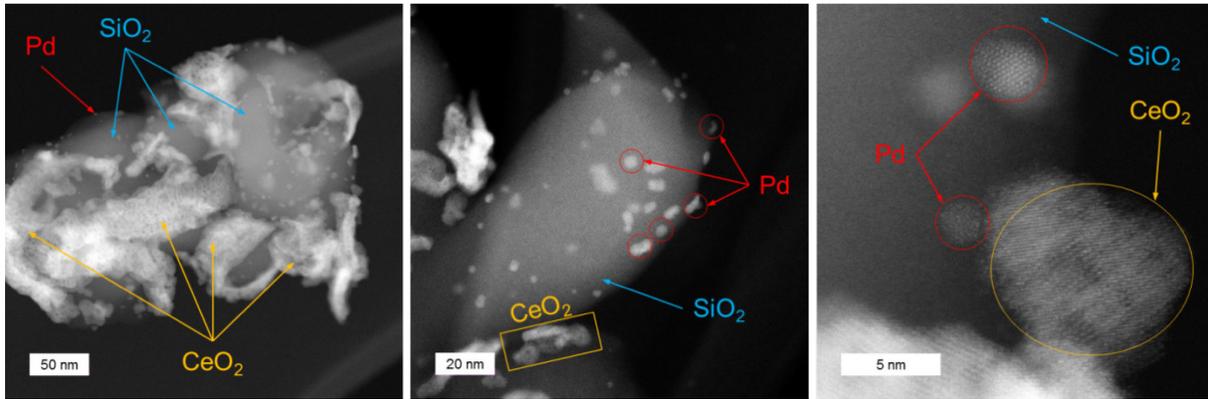


Abbildung 4-9: TEM-Untersuchung vom gebrauchten 0,6 Gew.%Pd/CeO₂-SiO₂ (nPG)-Katalysator nach Testung mit einem simulierten Abgas (Darstellung im HAADF-Modus). Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 200 mg, GHSV= 90000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, F(Gesamt) = 300 ml·min⁻¹, CH₄:O₂:N₂:CO₂: H₂O – 0,1: 9,0: 74,9: 5,5: 10,5 Vol.-%.

Abbildung 4-10 (a) veranschaulicht den Vergleich zwischen den Pd/CeO₂-SiO₂ (nPG)-Katalysatoren mit verschiedenen Pd-Gehalten unter simulierten Abgasbedingungen in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt. Hierbei wiesn die Katalysatoren mit 0,2 und 0,6 Gew.-%-Pd nahezu identische CH₄-Umsätze bei den jeweiligen Temperaturen auf (Abbildung 4-10 (a)). Der Katalysator mit 1 Gew.-%-Pd zeigte im Bereich von 430-500 °C einen vollständigen CH₄-Umsatz und erzielte im Vergleich zu den Katalysatoren mit geringeren Pd-Gehalten eine deutlich bessere Leistung.

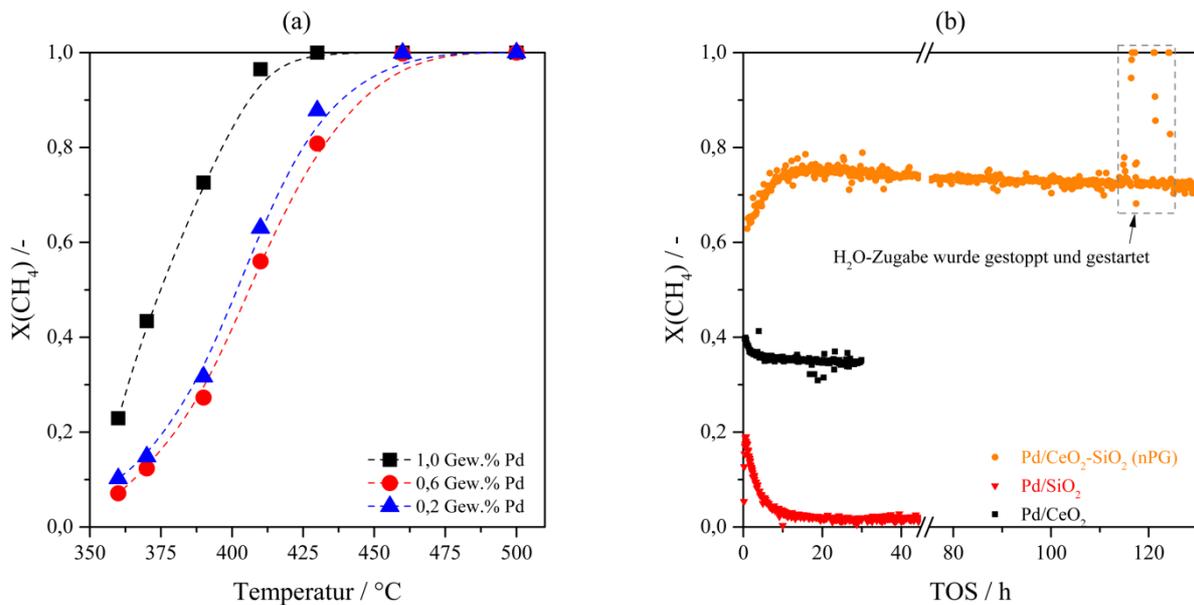


Abbildung 4-10: (a) Abhängigkeit des CH₄-Umsatzes von der Temperatur an Pd/CeO₂-SiO₂ (nPG) mit verschiedenen Pd-Gehalten. (b) Abhängigkeit des CH₄-Umsatzes von der Reaktionszeit bei 400 °C an Pd/SiO₂ (PG), Pd/CeO₂ und Pd/CeO₂-SiO₂ (nPG). Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 200 mg, GHSV = 90000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, F(Gesamt) = 300 ml·min⁻¹, CH₄:O₂:N₂:CO₂: H₂O – 0,1: 9,0: 74,9: 5,5: 10,5 Vol.-%.

Zur Feststellung der Laufzeitstabilität des Pd/CeO₂-SiO₂-(nPG)-Katalysators mit 1 Gew.-%-Pd, unter den simulierten Abgasbedingungen, wurde bei 400 °C die Aktivität über 130 h bestimmt (Abbildung 4-10 (b)). Um einen Vergleich von Pd/CeO₂-SiO₂-(nPG) mit den Pd/CeO₂- und Pd/SiO₂-Katalysatoren hinsichtlich Aktivität und Stabilität treffen zu können, wurden diese Katalysatoren unter identischen Bedingungen untersucht.

Im Vergleich zu Pd/CeO₂ und Pd/SiO₂-(PG) hat Pd/CeO₂-SiO₂-(nPG) eine deutlich höhere Aktivität und zeigt im Gegensatz zu Pd/CeO₂ und Pd/SiO₂ (PG) in den ersten 10 h unter Reaktionsbedingungen

einen Anstieg des CH₄-Umsatzes von 62% auf 75%. Beim Pd/SiO₂-(PG)-Katalysator kommt es innerhalb von 10 h zu einer nahezu vollständigen Desaktivierung. Im weiteren Verlauf des Versuchs setzte dieser nur noch 2% CH₄ um. Auch an Pd/CeO₂ konnte innerhalb der ersten fünf Stunden ein Umsatzrückgang von 40 auf 35% festgestellt werden. Bis zum Versuchsende nach 30 h blieb der Umsatz bei diesem Wert stabil. Im Pd/CeO₂-SiO₂-(nPG)-Katalysator kann nach der anfänglichen Steigerung des CH₄-Umsatzes eine moderate Verringerung auf 71% bis zum Ende des Versuchs nach 130 h beobachtet werden. Bei kurzzeitigem Abschalten der H₂O-Zugabe (nach 115 h) kommt es zu einem sofortigen Anstieg des CH₄-Umsatzes auf 100%. Nachdem die H₂O-Zugabe wieder gestartet wurde, stellte sich der zuvor beobachtete CH₄-Umsatz wieder ein. Das verdeutlicht, dass die durch H₂O-Zugabe hervorgerufene Inhibierung der Methanoxidation reversibel ist.

Im Vergleich mit dem kommerziellen Pd-Pt/Al₂O₃-Katalysator der von Gremminger *et al.*²⁴⁶ über 100 h auf die Laufzeitstabilität unter ähnlichen Reaktionsbedingungen untersucht wurde, zeigt das Pd/CeO₂-SiO₂ keine Desaktivierung und stellt eine deutliche Verbesserung dar. An Pd-Pt/Al₂O₃²⁴⁶ wurde ein Rückgang des CH₄-Umsatzes bei 400 °C von 95% zu Beginn des Tests auf ca. 70% nach 100 h im Reaktionsgasgemisch bestehend aus 0,32 Vol.-%-CH₄, 6,0 Vol.-%-CO₂, 10,0 Vol.-%-O₂, 12,0 Vol.-%-H₂O in N₂ (GHSV = 30000 h⁻¹) beschrieben. In einer Studie von Liu *et al.*²⁴⁷ konnte an einem Pd/NiO-Al₂O₃-Katalysator über 150 h bei 600 °C in einem Reaktionsgasgemisch aus 0,4 Vol.-%-CH₄, 4,0 Vol.-%-H₂O in Luft (GHSV= 80000 h⁻¹) ausgehend von einem vollständigen Umsatz ein Rückgang des Umsatzes auf 97% beobachtet werden. Da die Arbeitsgruppe die Untersuchungen bei einem deutlich geringeren H₂O-Anteil und einer Reaktionstemperatur > 500 °C vornahm, ist die höhere Stabilität nicht ungewöhnlich, weil die Bildung von inaktiven Pd(OH)₂ aus PdO eine exotherme ist und bei hohen Temperaturen deutlich gehemmt wird.²⁶⁶

4.3 Mechanistische Untersuchungen an Pd/SiO₂, Pd/CeO₂ und Pd/SiO₂-CeO₂

In der von Hoffmann *et al.*^{244, 294} beschriebenen Methode zur Integration von CeO₂ und Pd-Partikeln in porösem SiO₂-(PG) konnte gezeigt werden, dass die Aktivität zur Totaloxidation von CH₄ durch die Separierung der beiden Komponenten ansteigt. Entgegen der bisherigen Annahmen²⁴² haben diese Katalysatoren im Vergleich zum Pd/CeO₂ eine erhöhte Fähigkeit zur Methanoxidation bei gleicher Pd-Partikelgröße. Eine vollständige Lokalisierung der Pd-Partikel auf dem SiO₂ ist aufgrund der verwendeten Pd-Imprägnierungsmethode jedoch nicht gesichert. Zur Veranschaulichung der Katalysatorzusammensetzung zeigt Abbildung 4-11 eine vereinfachte schematische Darstellung des Querschnitts eines Pd/CeO₂-SiO₂-(PG)-Katalysators.

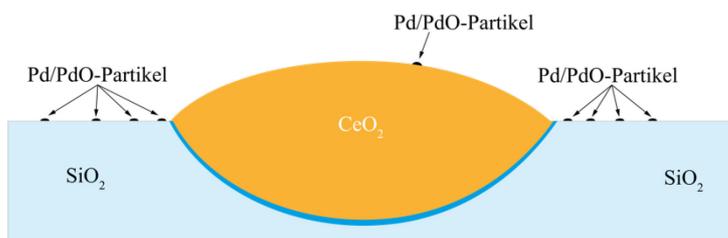


Abbildung 4-11: Schematische Darstellung des Querschnitts einer Pd/CeO₂-SiO₂ Oberfläche.

Die Aktivität in den Untersuchungen von Hoffmann *et al.*^{244, 294} nimmt von Pd/SiO₂ < Pd/CeO₂ < Pd/CeO₂-SiO₂ zu. Um die unterschiedliche Aktivität in der CH₄-Oxidation genauer zu verstehen, wurden Experimente mit zeitaufgelöster Produktanalyse (engl. Temporal Analysis of Products, kurz TAP) unter isothermen Bedingungen an den Katalysatoren Pd/SiO₂, Pd/CeO₂ und Pd/CeO₂-SiO₂ (in dem ein gleiches Pd:Ce-Verhältnis wie im Pd/CeO₂ vorliegt) durchgeführt.

4.3.1 TAP-Untersuchungen

Die Untersuchungen wurden in einem TAP-2 Reaktor, der eine Transienten-Puls-Technik mit einer Millisekunden-Zeitaufösung ermöglicht²⁹⁵, durchgeführt.²⁹⁶ Zur Identifizierung von Unterschieden hinsichtlich der in den Katalysatoren reagierenden Sauerstoffspezies (Gittersauerstoff oder adsorbierte Sauerstoffspezies, die aus dem gasphasen O_2 entstehen) wurden die Katalysatoren zunächst bei 350 °C für 15 min in einem 10 Vol.-%- O_2/N_2 -Gemisch ($F(\text{Gesamt}) = 10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) behandelt. Im Anschluss wurde bei 350 °C ein Gemisch aus CH_4 : $^{18}O_2$: Ar (1: 2: 2) über den Katalysator gepulst und zeitaufgelöst mittels Massenspektrometrie die Gaszusammensetzung analysiert. In Untersuchungen an SiO_2 , CeO_2 und CeO_2 - SiO_2 konnte keine Produktbildung bei 350 °C festgestellt werden. Es zeigte sich, dass am Pd/CeO_2 Katalysator bei 350 °C nur eine geringe Menge an CO_2 gebildet wurde, wobei der Sauerstoff im CO_2 aus dem Gittersauerstoff des Katalysators stammt (siehe Abbildung A4- 13). Im Gegensatz zu Pd/CeO_2 zeigten Pd/SiO_2 und Pd/CeO_2 - SiO_2 unter den gleichen Bedingungen eine stärkere CO_2 -Bildung.

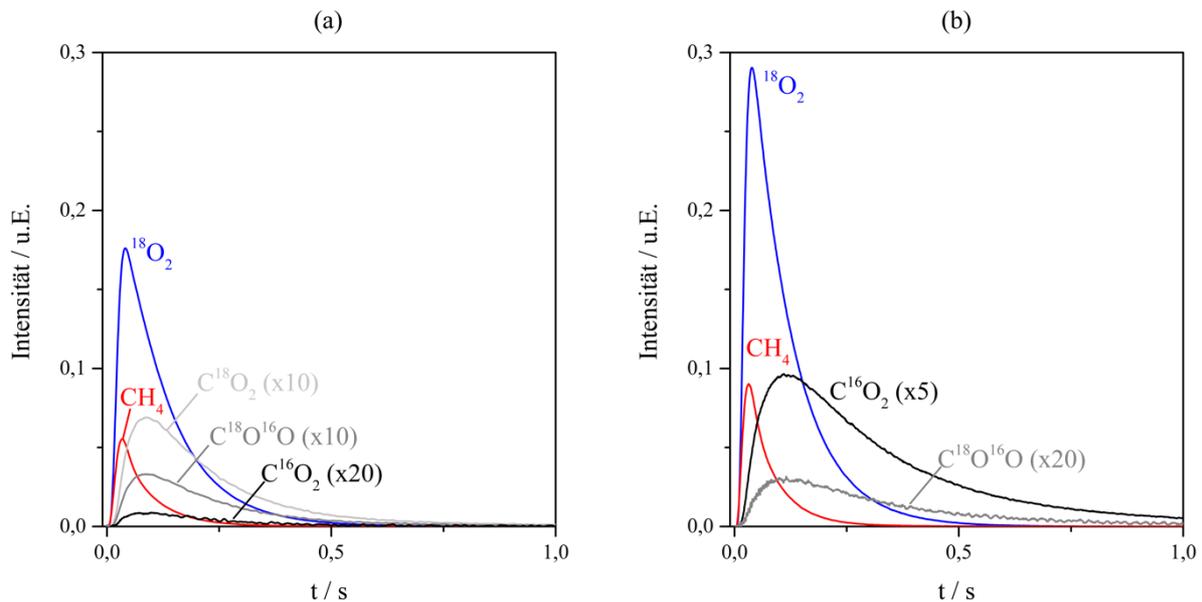


Abbildung 4-12: TAP-Untersuchungen an Pd/SiO_2 (a) und Pd/CeO_2 - SiO_2 (b) bei 350 °C im Gemisch aus CH_4 : $^{18}O_2$: Ar (1: 2: 2), Darstellung der Antwortsignale der Edukte und Produkte. Vorbehandlung der Katalysatoren erfolgte mit 10 Vol.-%- O_2 in N_2 ($10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) bei 350 °C für 15 min.

An Pd/SiO_2 konnte eine CO_2 -Konzentration am Reaktorausgang von 3,3 Vol.% und an Pd/CeO_2 - SiO_2 von 6,0 Vol.% bestimmt werden (Abbildung 4-12). In der Isotopenzusammensetzung des erzeugten Kohlendioxids an den beiden Katalysatoren konnten deutliche Unterschiede festgestellt werden. Hierbei wurde an Pd/SiO_2 bzw. Pd/CeO_2 - SiO_2 eine CO_2 -Isotopenzusammensetzung mit einem $C^{18}O_2$: $C^{18}O^{16}O$: $C^{16}O_2$ -Verhältnis von 64: 32: 4 bzw. 0: 7: 93 ermittelt. Das bedeutet, dass an Pd/SiO_2 hauptsächlich adsorbierte Sauerstoffspezies aus dem Gasphasensauerstoff entstehen, und an Pd/CeO_2 - SiO_2 überwiegend der Gittersauerstoff des CeO_2 und/oder PdO_x mit dem aktivierten Methan reagieren und CO_2 bilden.

Um zu verstehen welche Rolle Pd und PdO_x bei der CH_4 -Oxidation zu CO_2 einnehmen, wurden die drei Pd -Katalysatoren in Pulsexperimenten mit einer Mischung aus D_2 : CH_4 : Ar untersucht. Das Experiment beruht auf der Idee, dass neben CH_4 auch D_2 an der Katalysatoroberfläche aktiviert und unter den gewählten anaeroben Bedingungen CH_3D nach Gleichung 4.3.1 gebildet wird. Die CH_4 - und D_2 -Aktivierung am Katalysator kann an PdO_x und Pd stattfinden (Gleichungen 4.3.2 und 4.3.3 bzw. 4.3.4 und 4.3.5 das * in den Gleichungen steht allgemein für ein aktives Zentrum der Katalysatoroberfläche).

Um ausschließlich Pd auf der Oberfläche der Katalysatoren zu generieren, wurde eine Vakuum-Vorbehandlung der Katalysatoren für 1 h bei 500 °C und einem Druck von 10⁻⁵ Pa durchgeführt. Diese Vorbehandlung diente zur Reduktion von PdO_x zu Pd. Zur Erzeugung von PdO_x wurden die Katalysatoren in O₂-N₂-Strom (20 Vol.-%-O₂) für 15 min bei 350 °C vorbehandelt. Im Anschluss jeder Vorbehandlung wurde das Pulsexperiment mit einer Mischung aus D₂: CH₄: Ar (1: 1: 1) an dem jeweiligen Katalysator durchgeführt. Die gebildeten Menge CH₃D diente als Maß für die Aktivität der jeweiligen Katalysatoren zur C-H-Bindungsspaltung im CH₄.

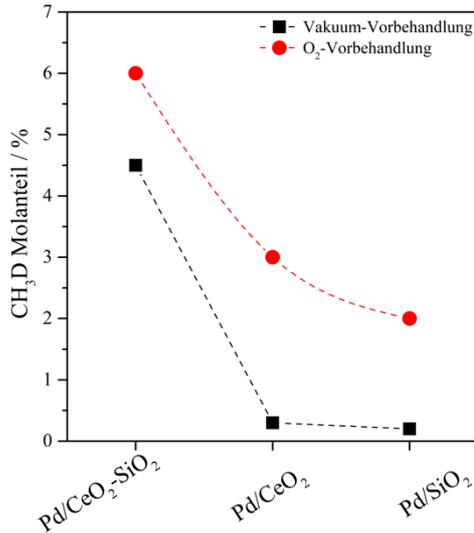


Abbildung 4-13: Vergleich des H-D-Austausches unter Bildung von CH₃D. Darstellung des CH₃D-Anteils nach Puls von CH₄: D₂: Ar (1: 1: 1) bei 350 °C an Pd/SiO₂, Pd/CeO₂ und Pd/CeO₂-SiO₂ nach Vorbehandlung mit O₂ und unter Vakuum.

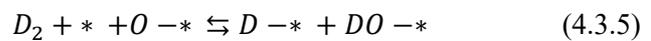
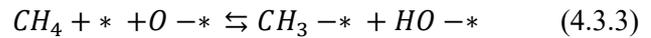
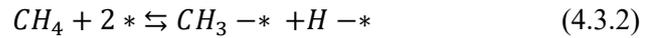
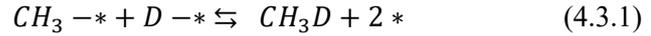


Abbildung A4- 14 bis Abbildung A4- 16 zeigen die zeitlichen Verläufe der Signale für CH₄ und CH₃D nach den unterschiedlichen Vorbehandlungen für die untersuchten Katalysatoren. Wie in der zeitaufgelösten Darstellung der CH₄- und CH₃D-Konzentration zu erkennen ist, steigt das Signal von CH₃D mit einer zeitlichen Verzögerung gegenüber dem CH₄ Signal an und weist einen breiteren Verlauf als CH₄ auf. Dies bedeutet, dass CH₃D aus einer Reaktion mit der Katalysatoroberfläche entstanden ist. Die aus den

durchgeführten Experimenten berechneten CH₃D-Anteile, die an den Katalysatoren gebildet wurden, sind in Abbildung 4-13 dargestellt. Nach der Vakuum-Vorbehandlung zeigte sich eine geringere Bildung von CH₃D an Pd/CeO₂ und Pd/SiO₂ als an Pd/CeO₂-SiO₂ (siehe Abbildung 4-13). Eine deutlich erhöhte CH₃D-Bildung konnte an allen Katalysatoren nach O₂-Vorbehandlung festgestellt werden, wobei auch unter diesen Bedingungen am Pd/CeO₂-SiO₂-Katalysator deutlich höhere Mengen CH₃D gebildet wurden als an Pd/SiO₂ oder Pd/CeO₂. Eine Reproduktion der Vorbehandlung, die im TAP-Reaktor vorgenommen wurde, und eine anschließende XPS-Untersuchung ergaben für Pd/SiO₂, dass nach Vakuum-Vorbehandlung (10⁻⁴ Pa) bei 400 °C die Pd-Spezies, die zuvor ausschließlich als PdO vorlagen, aus 47,5% Pd und 52,5% PdO zusammengesetzt sind (siehe Abbildung A4- 2 und Abbildung A4- 4). Die XPS-Untersuchung an Pd/CeO₂-SiO₂ nach Vorbehandlung im Vakuum bei 400 °C ergab eine Zusammensetzung den Pd-Spezies von 56% Pd und 44% PdO (siehe Abbildung A4- 5). Diese Erkenntnisse lassen den Schluss zu, dass PdO_x-Spezies indirekt die Aktivierung von CH₄, genauer gesagt den Bruch einer C-H-Bindung unter Bildung einer Methylfragmentspezies, an metallischem Pd verstärken können. Mit Gittersauerstoff von CeO₂ oder PdO_x können die gebildeten Methylfragmente zu CO₂ oxidiert werden. Die verbesserte katalytische Leistung des Pd/CeO₂-SiO₂-Katalysators kann durch die veränderten Redox-Eigenschaften der PdO_x-Spezies erklärt werden.

4.3.2 Katalytische Oxidation von Methylfragmenten zu CO₂ an Metalloxiden

Wie aus den TAP-Untersuchungen an Pd/CeO₂-SiO₂ zur CH₄-Oxidation zu CO₂ (Kapitel 4.3.1) hervorgegangen ist, wird CH₄ an Pd/PdO_x-Spezies unter Bildung eines Methylfragments aktiviert und am Gittersauerstoff vom CeO₂ und/oder PdO_x zu CO₂ oxidiert. Wenn dieser Mechanismus seine Gültigkeit

hat, dann muss bereits eine physikalische Mischung eines Pd/SiO₂-Katalysators mit CeO₂ die Aktivität gegenüber dem Pd/SiO₂ erhöhen. Die Aktivitätserhöhung im Mischungsversuch ist nicht auf CeO₂ beschränkt, sondern muss auch an weiteren Metalloxiden messbar sein.

Abbildung 4-14 veranschaulicht am Beispiel von CeO₂ die Erhöhung des CH₄-Umsatzes der Mischungen von CeO₂ mit Pd/SiO₂ gegenüber SiO₂ mit Pd/SiO₂. Um die Aktivität der Mischung von CeO₂ mit Pd/SiO₂ mit dem Pd/CeO₂-SiO₂-Katalysator vergleichen zu können, wurde eine Mischung aus Pd/CeO₂-SiO₂ mit SiO₂ unter den gleichen Bedingungen untersucht. Die Mischung aus CeO₂ mit SiO₂ zeigt nur einen sehr geringen CH₄-Umsatz im betrachteten Temperaturbereich. Ein leicht erhöhter CH₄-Umsatz wurde am Pd/SiO₂ + SiO₂ festgestellt. Am Pd/SiO₂ + CeO₂ kann eine deutliche Erhöhung der Aktivität gegenüber Pd/SiO₂ + SiO₂ beobachtet werden. Bereits die einfache physikalische Mischung aus Pd/SiO₂ mit CeO₂ liefert CH₄-Umsätze, die kaum geringer sind als vom mit SiO₂ verdünnten Pd/CeO₂-SiO₂-Katalysator, bei dem Pd und CeO₂ im SiO₂ integriert wurden. Die Erhöhung des CH₄-Umsatzes durch die Mischung eines Metalloxids mit Pd/SiO₂ gegenüber der Mischung Pd/SiO₂ mit SiO₂ wurde an allen untersuchten Metalloxiden festgestellt (siehe Abbildung A4- 17).

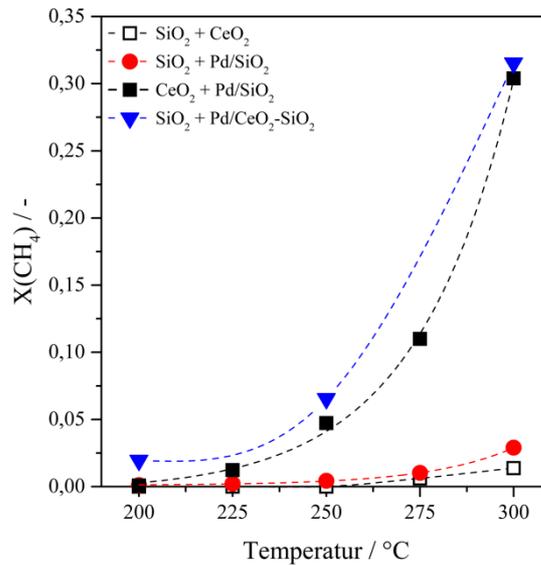


Abbildung 4-14: CH₄-Oxidation an Mischungen von CeO₂, Pd/SiO₂ und Pd/CeO₂-SiO₂ mit SiO₂ sowie an der Mischung von CeO₂ mit Pd/SiO₂. Reaktionsbedingungen: T = 200-300 °C, GHSV = 22500 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, F_{Gesamt} = 75 ml·min⁻¹, CH₄: O₂: N₂ = 1: 18: 81 Vol.%, m(Kat.) = 100 mg mit 100 mg SiO₂ gemischt und 100 mg CeO₂ mit 100 mg Pd/SiO₂ gemischt.

Um die Aktivität von CeO₂ und weiterer Metalloxide im Mischbett mit Pd/SiO₂ zur Oxidation von Methylfragmenten zu bestimmen, wurde, wie in Abbildung 4-15 dargestellt, verfahren. Zur Aktivierung von CH₄ wurde ein 1 Gew.% Pd/SiO₂ (PG)-Katalysator und als Inert-Material SiO₂-(PG) genutzt. Die

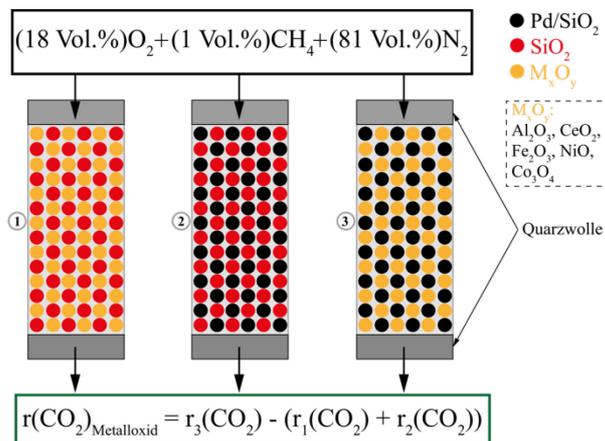


Abbildung 4-15: Schematische Darstellung zur Bestimmung der katalytischen Aktivität von Metalloxiden im Mischbett mit Pd/SiO₂ zur Oxidation von Methylfragmenten.

Bestimmung der Aktivität der reinen Metalloxide zur CH₄-Oxidation erfolgte in einer Mischung aus 100 mg Metalloxid mit 100 mg SiO₂-(PG). Die Bestimmung der Aktivität zur Oxidation von Methylfragmenten an den Oxiden erfolgte in einer Mischung aus 100 mg Pd/SiO₂-(PG) mit 100 mg Metalloxid. Aus den gewonnenen experimentellen Daten im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C (Tabelle A4- 2 bis Tabelle A4- 4 und Abbildung A4- 17) wurden die jeweiligen CO₂-Bildungsraten (r(CO₂)) nach Gleichung (4.4.2) berechnet. Im genutzten Pd/SiO₂ lagen ausschließlich PdO-Partikel vor (siehe Abbildung A4- 2 (b)).

$$r(\text{CO}_2)_{\text{Mischung},i} = \frac{\varphi_{i(\text{CO}_2)} \cdot \dot{F}}{V_{mn}(\text{CO}_2)} \quad (4.4.1)$$

$$r(\text{CO}_2)_{\text{Metalloxyd}} = \frac{r(\text{CO}_2)_{\text{Mischung},3} - (r(\text{CO}_2)_{\text{Mischung},1} + r(\text{CO}_2)_{\text{Mischung},2})}{A_o} \quad (4.4.2)$$

$i= 1(\text{Me}_x\text{O}_x + \text{SiO}_2)$, $2(\text{Pd}/\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2)$ oder $3(\text{Pd}/\text{SiO}_2 + \text{Me}_x\text{O}_x)$; Me_xO_x = Metalloxyd; $\varphi_{i(\text{CO}_2)}$ - Volumenanteil von CO_2 im Off-Gas im Experiment i bei der jeweiligen Temperatur; \dot{F} - Gesamtfluss der Gasmischung durch den Reaktor; $V_{mn}(\text{CO}_2)$ - molares Volumen von CO_2 ; A_o - Oberfläche des jeweiligen Metalloxyds.

Aus der Arrhenius-Darstellung in Abbildung 4-16 wird ersichtlich, dass alle untersuchten Metalloxyde eine katalytische Aktivität zur Oxidation von Methylfragmenten zeigen. Die höchste Aktivität konnte an NiO und Co_3O_4 beobachtet werden.

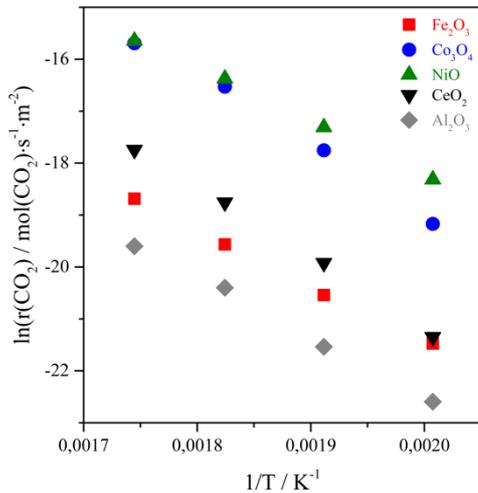


Abbildung 4-16: Arrhenius-Darstellung der CO_2 -Bildungsrate ($r(\text{CO}_2)_{\text{Metalloxyd}}$) der jeweiligen Metalloxyde, $r(\text{CO}_2)_{\text{Metalloxyd}} = r_3(\text{CO}_2) - (r_1(\text{CO}_2) + r_2(\text{CO}_2))$.

Neben dieser stark vereinfacht dargestellten Beziehung zwischen der Stärke der Metallsauerstoffbindung und der Fähigkeit Methylfragmente zu oxidieren, hat die spezifische Oberfläche der Metalloxyde ebenfalls erheblichen Einfluss auf die Aktivität. Dies wird deutlich beim Vergleich der CH_4 -Umsätze, die in den Mischungen aus Pd/SiO_2 mit dem jeweiligen Metalloxyd sowie mit SiO_2 erzielt wurden (Abbildung A4- 17 (b)). Die Mischung aus CeO_2 und Pd/SiO_2 lieferte bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ mit 30,4% den höchsten CH_4 -Umsatz bei einer CeO_2 -Oberfläche von $9,03\text{ m}^2$. In den Gemischen mit NiO bzw. Co_3O_4 zeigten sich, bei deutlich geringeren Metalloxydoberflächen ($0,72$ bzw. $0,80\text{ m}^2$), CH_4 -Umsätze von 23,0 bzw. 27,2%.

Dies lässt sich mit den potentiellen Gitterenergien der jeweiligen Metalloxyde begründen. Im Co_3O_4 und NiO sind sie am geringsten und beim Al_2O_3 am größten²⁹⁷, dies bedeutet also, dass die Reaktivität des Gittersauerstoffs zur Oxidation von CH_4 und Methylfragmenten zu CO_2 im NiO wesentlich größer ist als die im Al_2O_3 . Um diesen Sachverhalt zu illustrieren, sind in Abbildung 4-17 die ermittelten CO_2 -Bildungsraten bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von der potentiellen Gitterenergie der jeweiligen Metalloxyde aufgetragen. Die Gitterenergien wurden dem Handbuch für Chemie und Physik²⁹⁷ entnommen.

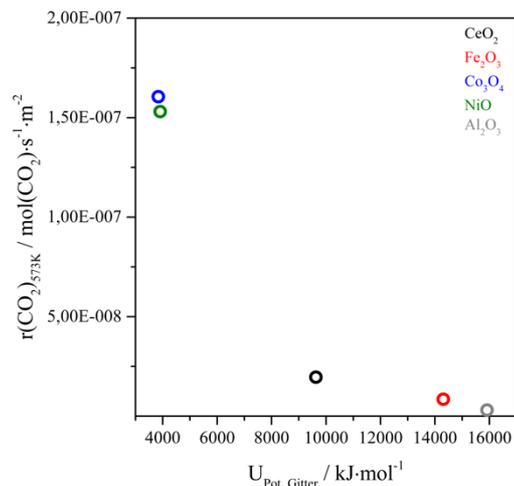


Abbildung 4-17: Abhängigkeit der CO_2 -Bildungsrate von der Gitterenergie.

Mithilfe der Mischungsversuche von Pd/SiO_2 mit CeO_2 konnten die in den TAP-Untersuchungen beschriebenen mechanistischen Abläufe der Methanoxidation am Pd/CeO_2 - SiO_2 -Katalysatorsystem bestätigt werden. Weiterhin war es möglich, mit diesen einfachen Versuchen die Aktivität weiterer Metalloxyde auf deren Fähigkeit Methan bzw. Methylfragmente zu CO_2 zu oxidieren, zu bestimmen. Es konnte nicht nur eine Abhängigkeit der Aktivität der Methanoxidation von der jeweiligen Stärke der Gitterenergie des eingesetzten Metalloxyds beschrieben werden, sondern es zeigte sich zudem, dass die Metalloxyde mit einer geringen Gitterenergie, wie NiO und Co_3O_4 , im Vergleich zu den Metalloxyden

mit einer hoher Gitterenergie, wie Fe_2O_3 oder Al_2O_3 , eine viel höhere Aktivität zur Methanoxidation aufweisen. Um eine weitere Erhöhung der Aktivität in der Methanoxidation zu erreichen, sollte die Entwicklung von Pd/NiO-SiO₂- und Pd/Co₃O₄-SiO₂-Katalysatoren vorgenommen werden.

4.4 Zusammenfassung und Ausblick

Anhand der Untersuchungen zu den mechanistischen Abläufen der CH₄-Oxidation am Katalysatorsystem Pd/CeO₂-SiO₂ wurde in isotope markierten Experimenten nachgewiesen, dass die CH₄-Aktivierung an Pd-Zentren stattfindet und die Oxidation der gebildeten Methylfragmente mittels Gittersauerstoff von PdO oder CeO₂ erfolgen kann. Experimente mit einfachen Mischungen aus Pd/SiO₂ mit jeweils verschiedenen Metalloxiden ließen einen Zusammenhang zwischen der Metall-Sauerstoff-Bindungsstärke im Metalloxid und der Aktivität in der CH₄-Oxidation der jeweiligen Mischung erkennen. Es ergab sich, dass die Metalloxide Co₃O₄ und NiO eine deutlich höhere CO₂-Bildungsrate als Al₂O₃ oder Fe₂O₃ hervorrufen, und H-D-Austauschexperimente wiesen nach, dass die Trennung von Pd und CeO₂ im SiO₂-(PG) eine Verbesserung der CH₄-Aktivierung im Vergleich zu Pd/CeO₂ und Pd/SiO₂ bewirkt. Dies zeigte sich auch in der CH₄-Oxidation unter Modell-Reaktionsbedingungen, bei denen Pd/CeO₂-SiO₂ einen vollständigen CH₄-Umsatz bereits bei 380 °C erzielt, Pd/CeO₂ und Pd/SiO₂ hingegen bis 500 °C nur 95 bzw. 90% CH₄ umsetzen.

Die Methodik zur Herstellung von Katalysatoren, in denen CeO₂ und Pd auf dem SiO₂-Träger räumlich getrennt voneinander vorliegen, konnte erfolgreich auf ein weiteres SiO₂-(nPG), das kommerziell leichter verfügbar ist, angewandt werden. Die neuentwickelten Pd/CeO₂-SiO₂-(nPG) Katalysatoren zeigten in den Untersuchungen im Vergleich zu dem bereits bestehenden System gleiche katalytische Eigenschaften in der CH₄-Oxidation unter Modell-Reaktionsbedingungen. Weiterhin konnte am Pd/CeO₂-SiO₂-(nPG)-Katalysator, unter simuliertem realem Abgas, eine hohe Aktivität und Stabilität über 130 h nachgewiesen werden. Hierbei konnte ein vollständiger Umsatz von 0,1 Vol.-%-CH₄ bereits bei 430 °C beobachtet werden. Dies stellt eine Minderung der T₁₀₀ gegenüber dem aktivsten Pd-Katalysator (Pd/Co₃O₄²⁴³), der in Literatur beschrieben wurde, um 20 K dar. Weiterhin belegen die erzielten Ergebnisse auch eine signifikante Verbesserung der Aktivität und Stabilität gegenüber den literaturbekannten Pd-Pt- oder Pd/Al₂O₃-Katalysatoren dar.

Eine Erweiterung der Methodik zur Herstellung von CeO₂-SiO₂ auf NiO und Co₃O₄ scheint insbesondere vor dem Hintergrund zielführend, eine mögliche weitere Senkung der Reaktionstemperatur für eine vollständige CH₄-Oxidation realisieren zu können.

Da aufgrund der zukünftigen Gesetzgebung in der EU effiziente Katalysatoren zur Verminderung der Methanemission in Abgasen von Erdgasverbrennungsmotoren (in Kraftfahrzeugen, Erdgas-Kraftwerken oder z.B. in Blockheizkraftwerke von Biogasanlagen sowie Schiffsmotoren) benötigt werden, sollte in weiteren Untersuchungen an Pd/CeO₂-SiO₂ Katalysatoren die Resistenz gegenüber Schwefelverbindungen, nitrosen Gasen und höheren Kohlenwasserstoffen vorgenommen werden. Die Stabilität gegenüber Schwefelverbindungen stellt hier die größte Herausforderung dar. Im Erdgas können zum Teil bis zu 50 ppm S-Verbindungen enthalten sein. Letztlich ist vor allem die Entwicklung von Katalysatoren, die unter realen Abgasbedingungen stabil sind, ist zwingend erforderlich.

5 Fazit

Bei der Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von Na-W-Mn/SiO₂ in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen in der OCM-Reaktion zeigten die Sauerstoff- und Wasserkonzentrationen im Reaktionsgasgemisch den größten Einfluss auf die Aktivität und C₂₊-Selektivität. Mit dem Ziel die OCM-Reaktion zur Erhöhung des Brennwertes von niederkalorigen Bio- und Erdgas zu nutzen, führte die Verwendung eines hohen CH₄:O₂-Verhältnisses und eine H₂O-Zugabe zur Erzeugung eines Produktgases, das dem Brennwert des deutschen Verbundgasnetzes entspricht. Die H₂O-Zugabe beschleunigt die C₂-Bildung und inhibiert die CO_x-Bildung. Hierbei zeigte sich, dass unter optimalen Reaktionsbedingungen mit einem CH₄:O₂-Verhältnis von 12 und der Zugabe von 30 Vol.-%-H₂O zum Reaktionsgasgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 800 °C die Bildung eines Produktgases ermöglicht, das einen Brennwert von 11,48 kWh·m⁻³ aufweist und dessen Zusammensetzung die Anforderungen an ein einspeisefähiges Erdgas erfüllt. Auf Basis der erzielten Erkenntnisse zur Brennwerverhöhung von niederkalorigen Bio- und Erdgas konnte die OCM-Reaktion am Na-W-Mn/SiO₂-Katalysator im Rahmen des InTeBi-Projekts in eine kleintechnische Versuchsanlage überführt werden.

In der CH₄-Oxidation an VO_x-Katalysatoren zu Formaldehyd ist der Einfluss des SiO₂-Trägers von großer Bedeutung. Durch den Einbau von der Übergangsmetallen Ti, Fe bzw. Zn in die poröse SiO₂-Matrix konnten die Materialeigenschaften des Trägers und die katalytischen Eigenschaften der VO_x-Zentren gegenüber dem metallfreien SiO₂ deutlich beeinflusst werden. Es konnte in Abhängigkeit vom Metall eine strukturelle Veränderung vom SiO₂ hervorgerufen werden. Die literaturbekannte Verbesserung der Produktivität und Selektivitäts-Umsatz-Beziehung durch Beimischung von H₂O zum CH₄-O₂-Gemisch konnte auch an VO_x/Zn-SiO₂ gezeigt werden, wobei die CH₂O-Produktivität im Vergleich zur Literatur deutlich gesteigert werden und die Stabilität des VO_x/Zn-SiO₂-Katalysators über mehrere Stunden belegt werden konnte. Eine Verbesserung der CH₂O-Produktivität und Erhöhung der CH₂O-Selektivität konnte durch Verringerung des Zn-Gehalts im Zn-SiO₂-Träger und durch Optimierung der Reaktionsbedingungen erzielt werden. Mit einer CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute von 12,3 kg(CH₂O)·kg(Katalysator)⁻¹·h⁻¹ (T = 636 °C, X(CH₄) = 3,5%, S(CH₂O) = 41,6%) konnte der beste aus der Literatur bekannte Wert verdoppelt werden. Basierend auf den durchgeführten Arbeiten wird die Struktur-Eigenschafts-Beziehung der VO_x/Zn-SiO₂-Katalysatoren im Rahmen eines DFG-Projekts in Zukunft eingehend untersucht.

Auch zur Stabilisierung von Aktivzentren, die in der Totaloxidation von Methan genutzt werden, kann poröses SiO₂ eingesetzt werden. Durch die Applikation eines neuen SiO₂-Trägers konnten Pd/CeO₂-SiO₂-(nPG)-Katalysatoren erzeugt werden, die neben den sehr guten Ergebnissen unter Modell-Bedingungen auch beeindruckende Ergebnisse unter simulierten realen Abgasbedingungen hinsichtlich der Aktivität und Stabilität aufweisen. In Untersuchungen zum Ursprung der hohen Aktivität des Pd/CeO₂-SiO₂ Systems konnte die Abhängigkeit der Aktivität von der Stärke der Metall-Sauerstoff-Bindung in einfachen Mischungen von Pd/SiO₂ mit einem Metalloxid (Vermengung von Pd/SiO₂ und Metalloxid-Pulver) nachgewiesen werden. Diese Erkenntnis steht in Übereinstimmung mit dem, in TAP-Untersuchungen an Pd/SiO₂, Pd/CeO₂ und Pd/CeO₂-SiO₂ festgestellten, neuen Reaktionspfad des Mechanismus der Methanoxidation zu CO₂ an Pd-Katalysatoren. Es ist möglich, dass CH₄ am Pd/SiO₂ aktiviert wird und das gebildete Methylfragment an einem räumlich vom Pd/SiO₂ getrennt vorliegenden Metalloxid zu CO₂ oxidiert wird. Diese Erkenntnisse können für die Entwicklung von alltagstauglichen Abgaskatalysatoren genutzt werden.

Anhang

A1 Experimentelle Methoden zur Bestimmung von Material- und katalytische Eigenschaften

A1.1 Methoden zur Charakterisierung der Materialeigenschaften

Analysemethode	Gerät	Anmerkung
ICP-OES	Varian 715-ES ICP Emissionsspektrometer (Varian, Palo Alto)	Der Aufschluss der Materialien erfolgte in einer Mischung aus Flusssäure und Königswasser mit einer Mikrowelle bei 200 °C und 80 bar.
N ₂ -Sorption	ASAP 2010 und ASAP 2020 (Micromeritics, Waltham) NOVA 4200e (Quantachrome, Boynton Beach)	Die Materialien wurden bei 200 °C für 2 h im „Ölpumpen-Vakuum“ vorbehandelt.
XRD	STADI P Transmissionsdiffraktometer (STOE, Darmstadt) und Panalytical X'Pert Pro Reflexionsdiffraktometer (Panalytical, Almelo)	CuK α -Strahlung mit $\lambda = 0,15406$ nm
XPS	VG ESCALAB 220iXL (VG Scientific, Waltham)	AlK α -Strahlung mit E= 1486,6 eV Die Elektronen-Bindungsenergie wurde mittels Internen-Standard (Kohlenstoff) mit einer Bindungsenergie von 284,8 eV kalibriert. Die Peaks wurden mit gemischten Gauß-Lorentz-Kurven nach Shirley-Hintergrund Subtraktion entfaltet.
UV-Vis	Ava Spec-2048 mit Ava Light – DHS (Avantes, Apeldoorn) und einer Faseroptik FCR-7UV400C-2ME (Avantes, Apeldoorn)	Vor jeder Messserie wurde das Spektrum eines Weißstandards nach DIN 5033 (BaSO ₄ , Merck KGaA) als Referenz aufgenommen. Die Proben wurden in syn. Luft mit einem Fluss von 200 ml·min ⁻¹ bei 350 °C für 1 h dehydratisiert und bei Raumtemperatur unter Ausschluss von H ₂ O gemessen.
Raman	Lab RAM HR (HORIBA Jobin Yvon, Bensheim)	Laseranregungswellenlängen: 785, 633, 532 und 473 nm
Pyridin-Adsorption	Bruker Tensor 27 (Bruker Optik GmbH, Ettlingen) mit einer Gaszelle aus Quarz (Eigenbau)	50 mg Substanz wurden mit 10 t Druck zu einem Pressling mit einem Durchmesser von 2 cm verdichtet. Der Pressling wurde in die Quarzelle eingebracht und bei 400 °C 1h in synthetischer Luft behandelt. Ein Grundspektrum wurde unter

		evakuierten Bedingungen aufgenommen. Die Sättigung der Zelle mit Pyridin erfolgte im He-Strom, danach wurde die Gaszelle evakuiert und die Spektren der Pyridin-Adsorbate auf der Probenoberfläche bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Zur Identifizierung der Adsorbate wurde vom jeweiligen Messspektrum das Grundspektrum subtrahiert.
REM	Merlin VP compact (Carl Zeiss Microscopy, Jena) mit einem EDX-Spektrometer Quantax 400 (Bruker Nano, Berlin)	Die Materialien wurden unbehandelt auf den Probenträgern aufgebracht und untersucht. Die EDX-Analyse erfolgte ebenfalls an den unbehandelten Proben.
TEM	JEM-ARM200F (JEOL, Tokyo) mit einem EDX-Spektrometer JED-2300 (JEOL, Tokyo)	Abweichungskorrektur von CESCOR (CEOS) für den STEM-Modus
H ₂ -TPR	AC 2920 mit CryCooler-Modul (Micromeritics, Waltham)	Die Vorbehandlung der Proben fand in einem Strom von 50 ml min ⁻¹ syn. Luft bei 500 °C für 30min (25-500 °C, 20 K min ⁻¹) statt. Die anschließende Reduktion der Probe mit Wasserstoff wurde in einem 5% H ₂ -Ar-Gemisch (20 ml min ⁻¹) von -50 oder 0 °C bis 800 °C (5 K min ⁻¹ , 30 min isotherm bei 800 °C) durchgeführt.

Durchführungsprotokoll für die Aufnahme von UV/Vis-Spektren von Proben im wasserfreien Zustand:

Die Bestimmung der UV-Vis-Spektren der Trägermaterialien und jeweiligen VO_x-Katalysatoren erfolgte mit den in Abbildung A1- 1 dargestellten Versuchsaufbauten. Im Vorfeld der Aufnahme der UV-Vis-Spektren wurde der jeweilige Katalysator bei 350 °C für eine Stunde in synthetischer Luft (200 ml·min⁻¹) dehydratisiert. Im Anschluss daran wurden zuerst der Reaktorausgang und direkt danach der Reaktoreingang mit einem Stopfen verschlossen. Hierbei befanden sich Reaktorein- und -ausgang außerhalb, der restliche Teil des Reaktors innerhalb, des Ofens bei einer Temperatur von 350 °C. Dadurch wurde sichergestellt, dass kein Wasser aus der Umgebungsluft in den Reaktor gelangte. Nach erfolgtem Verschluss wurde der Reaktor aus dem Ofen genommen und in eine Edelstahlhülle mit einer Bohrung für die UV-Vis-Messsonde platziert. Die Messung von UV-Vis-Spektren der dehydratisierten Katalysatoren erfolgte durch den Quarzreaktor hindurch. Dazu wurde die Messsonde immer im gleichen Abstand zum Reaktor angebracht. Vor jeder Messserie wurde ebenfalls das UV-Vis-Spektrum von einer in einem Quarzreaktor befindlichen BaSO₄-Schüttung, als Weiß-Standard, bestimmt. Die Aufnahme der Spektren von genutzten Katalysatoren erfolgte mit dem gleichen Aufbau. Hierzu wurde der Reaktor nach dem Abkühlen der Methanoxidation-Versuchsanlage auf 300 °C ebenfalls mit Stopfen verschlossen und in die UV-Vis-Messvorrichtung überführt.

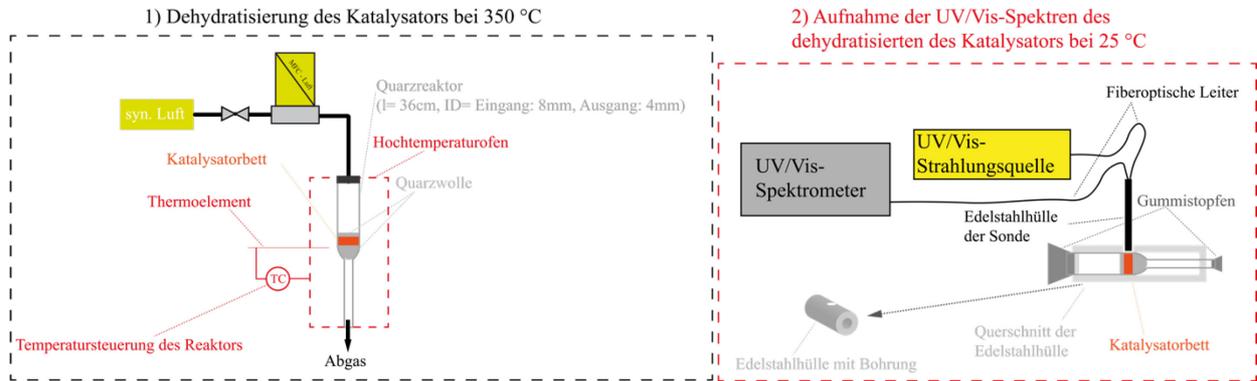


Abbildung A1- 1: Schematische Darstellung der experimentellen Aufbauten zur Bestimmung der UV-Vis-Spektren der Katalysatoren im dehydratisierten Zustand.

A1.2 Bestimmung der katalytischen Eigenschaften der untersuchten Materialien

A1.2.1 Versuchsaufbau zur Untersuchung von Na-W-Mn/SiO₂ in der OCM-Reaktion

Zur Bestimmung der katalytischen Eigenschaften des Na-W-Mn/SiO₂-Katalysators in der OCM-Reaktion wurde ein vollständig automatisiertes Mehr-Kanal-Reaktorsystem mit sechs parallel arbeitenden Reaktoren verwendet (siehe Abbildung A1- 2). Zur Erzeugung der Gasmische wurden durch Massenflussregler (Brooks) die jeweiligen Anteile der Gaskomponenten sowie der Gesamtfluss, eingestellt und mit Kapillaren auf alle Reaktoren gleichermaßen verteilt. Die Dosierung von flüssigem Wasser erfolgte mit einem Flüssigkeitsregler (Brooks), dessen Ausgangsleitung in einem Verdampfer endete. Im bei 150 °C betriebenen Verdampfer wurde das nun gasförmige Wasser mit den anderen Gasen vermischt. Zur Halterung der Katalysator-Schüttung in den Reaktoren wurde diese unterhalb und oberhalb mit Quarzwolle fixiert. Zusätzlich wurde oberhalb der zweiten Quarzwolle-Schicht Silizumcarbid oder Quarzsand als Vorheizbett für das Reaktionsgasgemisch eingebracht. Die Reaktoren hatten eine Gesamtlänge von 330 mm und bestanden aus Quarzglas mit einem Eingangsinne Durchmesser (ID) von 4 mm und einem Ausgangsinne Durchmesser von 2 mm. Die Verjüngung befindet sich in der Mitte des Reaktors. Durch die Verwendung von Mehr-Wege-Ventilen mit einer speziellen Schaltung war es möglich, die Gaszusammensetzung nach jedem Reaktor und die eines Bypasses (Feed-Gas) mittels on-line Gaschromatographie (kurz GC) zu bestimmen. Das genutzte GC (Agilent 7890 A) war mit einem Wärmeleitfähigkeits- (WLD) und einem Flammenionisationsdetektor (FID) ausgestattet. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit der Bestimmung von Kohlenwasserstoffen war vor dem FID eine Methanisierungseinheit mit einem Nickel-Katalysator verbaut. Die Quantifizierung von O₂, N₂, CO und CO₂ erfolgte mit dem TCD und die von CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈ und C₃H₆ am FID. N₂ wurde als interner Standard verwendet.

Die Quarzreaktoren befanden sich in einem Hochtemperaturofen. Die Erwärmung der Reaktoren erfolgte in synthetischer Luft von 25 bis 750 °C mit einer Heizrate von 10 K·min⁻¹. Im Anschluss wurde auf die erste zu untersuchende Gasmischung umgestellt und zuerst die Gaszusammensetzung des Bypasses und dann die jeweilige Gaszusammensetzung nach jedem einzelnen Reaktor bestimmt. Diese Reihenfolge der Bestimmung wurde dreimal wiederholt. Im Anschluss daran wurde auf eine neue Gasmischung umgestellt und nach dem gleichen Messprinzip verfahren. Die Einstellung einer höheren Reaktionstemperatur erfolgte mit einer Heizrate von 10 K·min⁻¹ und in synthetischer Luft. Nachdem sich das Temperaturgleichgewicht eingestellt hat, wurde wieder auf das jeweilige Reaktionsgas umgestellt und das oben beschriebene Messprinzip angewandt. Nach Abschluss der Messungen wurden die Reaktoren in synthetischer Luft mit einer Abkühlrate von 5 K·min⁻¹ auf 25 °C abgekühlt. Aus den

erhobenen Daten wurde für jede Reaktionsbedingung der Mittelwert aus den drei Messungen gebildet. Die Reaktionszeiten für die jeweiligen Bedingungen wurden automatisch protokolliert.

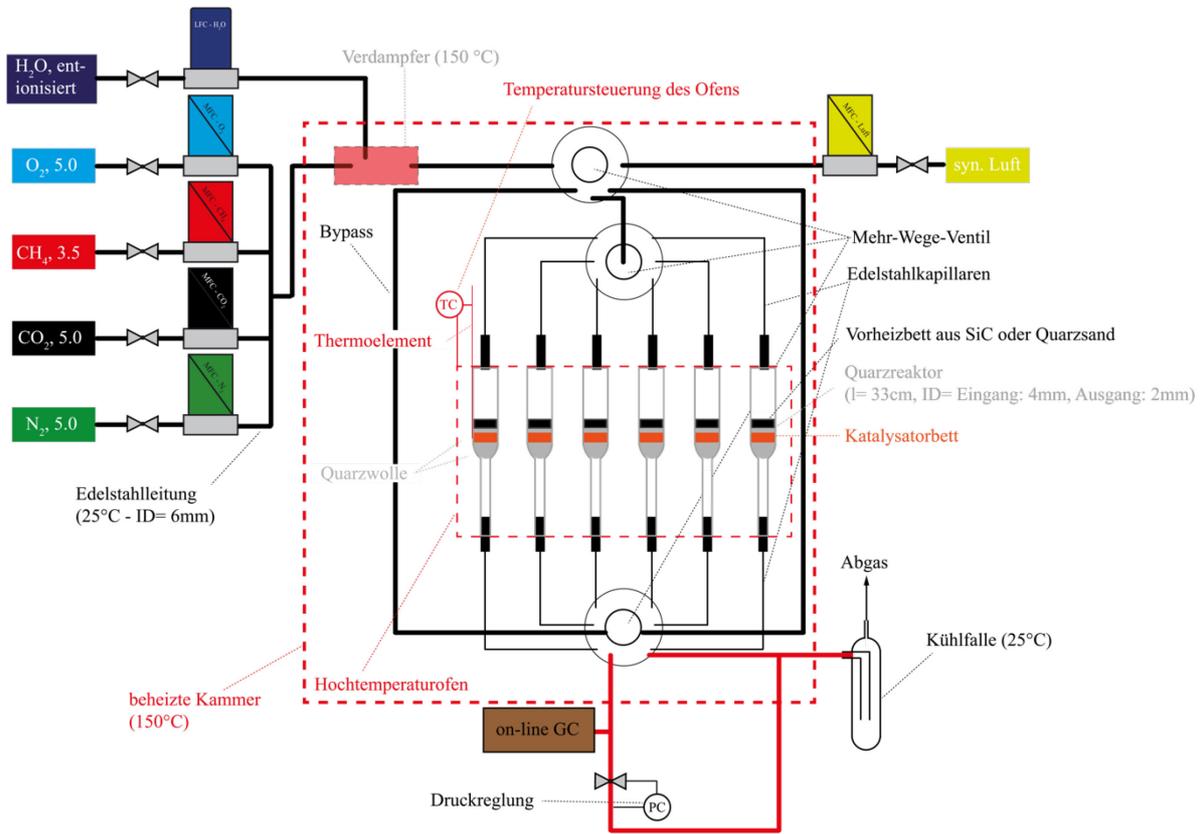


Abbildung A1- 2: Übersicht des Aufbaus zur Bestimmung der katalytischen Eigenschaften von Na-W-Mn/SiO₂ in der OCM-Reaktion.

A1.2.2 Versuchsaufbau zur Bestimmung der katalytischen Eigenschaften der VO_x-Katalysatoren in der Methanoxidation zu Formaldehyd.

Zur Bestimmung der katalytischen Eigenschaften der Katalysatoren in der CH₄-Oxidation zu CH₂O wurde der in Abbildung A1- 3 dargestellte Versuchsaufbau verwendet. Die Erzeugung der jeweiligen Gasmischungen wurde mittels Massenflussregler (MKS-Instruments) durch Mischung der jeweiligen Reingase vorgenommen. Eine Einstellung des genauen Durchflusses der Gemische durch die gesamte Messapparatur wurde im Vorfeld der Versuche am Auslass der Kühlfalle und während der Messungen on-line mit einem Massenflussmesser (MKS-Instruments) durchgeführt. Die Beimischung von Wasser zum Reaktionsgemisch wurde durch Verdampfung der entsprechenden Menge an flüssigem Wasser in einem Verdampfer (150 °C), der vom restlichen Gasmisch durchströmt wird, vorgenommen. Hierbei erfolgte die Dosierung des flüssigen Wassers mit einem Mini-Core-Flow-Regler (Bronkhorst), der die Wassermenge mit einer integrierten Förderpumpe einstellt. Alle Verbindungsleitungen nach dem Verdampfer wurden auf 150 °C beheizt.

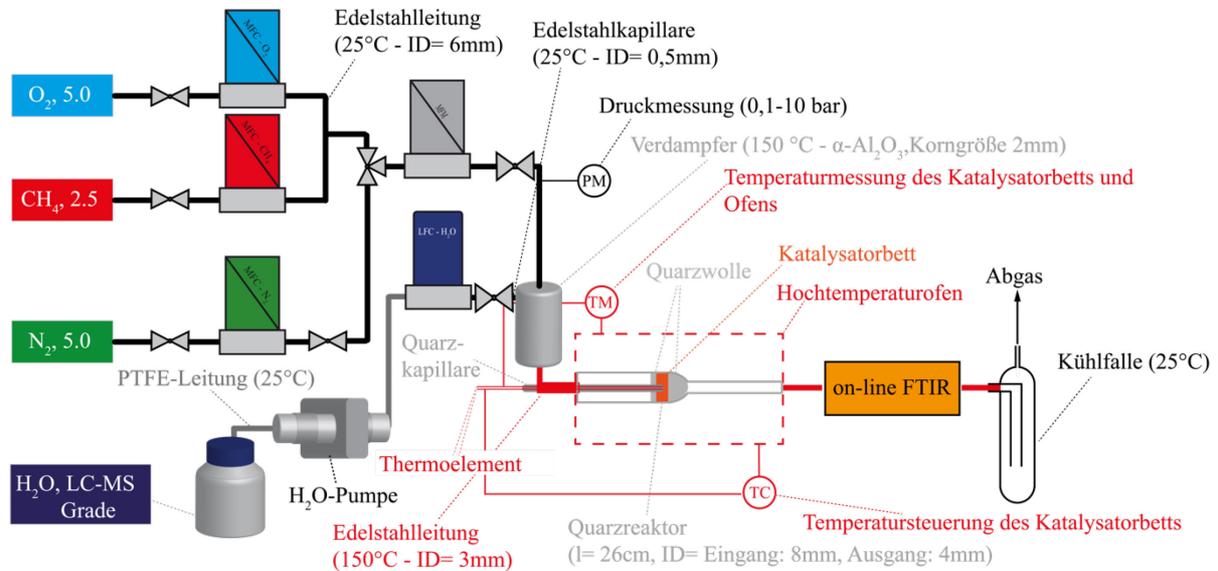


Abbildung A1- 3: Versuchsaufbau zur Bestimmung der katalytischen Eigenschaften der VO_x -Katalysatoren in der Methanoxidation zu Formaldehyd.

Das jeweilige Gasgemisch wurde an den Katalysatoren umgesetzt, die in einem Quarzreaktor eingebracht waren. Dieser wiederum war in einem horizontal gelagerten elektrisch beheizten Rohrofen fixiert. Im Quarzreaktor wurde das Katalysatorbett mit Quarzwolle gehalten. Die Temperaturregelung des Katalysatorbetts erfolgte über ein Thermoelement, das in einer Quarzkapillare eingesetzt wurde und sich in der Mitte der Katalysatorschüttung befand. Über ein zweites Thermoelement in der Quarzkapillare wurde die Temperatur des Katalysatorbetts aufgezeichnet. Gleichzeitig erfolgte die Aufzeichnung der Ofentemperatur. Die Gaszusammensetzung wurde mittels eines FTIR-Spektrometers (Gasmet CX4000) mit einer auf 180 °C beheizten Gasmesszelle (optische Weglänge 10 cm, mit ZnSe-Fenstern) vorgenommen. Vor jeder neuen Messserie bzw. an einem neuen Messtag erfolgte die Aufnahme eines neuen Hintergrundspektrums im N_2 -Fluss. Die Aufzeichnung der Spektren und Quantifizierung der Komponenten in den Gasgemischen erfolgte mit der CALCMET-Software anhand von Reingasspektren der Gase (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , CH_2O , CH_3OH , H_2O , CO_2 und CO). Die Quantifizierung der Komponenten erfolgte über das Lambert-Beersche Gesetz. Hierzu wurden durch Linearkombination der Kalibrierspektren (Reingasspektren) simulierte Spektren errechnet und diese solange an das Messspektrum angenähert, bis eine optimale Übereinstimmung gefunden wurde. Anhand der errechneten Spektren erfolgte die Konzentrationsbestimmung. Diese Methode ist nach DIN ISO EN 15267 für die Bestimmung von Gaskonzentrationen in Abgasen zertifiziert. Zur Testung der Katalysatoren erfolgte eine Bestimmung der Gaszusammensetzung bei 150 °C (bei dieser Temperatur findet keine Umsetzung der Edukte statt) über 30 min. Anschließend wurde der Katalysator im Reaktionsgemisch auf 500 °C aufgeheizt (Heizrate: $35 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) und dann mit einer Heizrate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf die vorgegebene Reaktionstemperatur weitererwärmt. Während des Aufheizprogramms wurden die Temperatur im Katalysatorbett und die Gaszusammensetzung mit einer zeitlichen Auflösung von 20 Sekunden bestimmt. Bei der jeweils zu untersuchenden Reaktionstemperatur wurde dann die Gaszusammensetzung über die jeweilige Reaktionszeit bestimmt. Dazu wurden Spektren mit einer zeitlichen Auflösung von 3 min aufgenommen, das heißt, es wurden über 3 min Scans aufgenommen und diese zu einem Spektrum zusammengefasst.

A1.2.3 Versuchsaufbau zur Bestimmung der katalytischen Eigenschaften von Katalysatoren in der Totaloxidation von Methan.

Die katalytischen Eigenschaften der Pd-Katalysatoren und die der Mischungen aus Metalloxiden mit SiO_2 (PG) sowie Mischungen der Metalloxide mit Pd/ SiO_2 (PG) in der Totaloxidation von CH_4 unter Modell-Bedingungen erfolgte mit der in Abbildung A1- 4 dargestellten Versuchsanordnung.

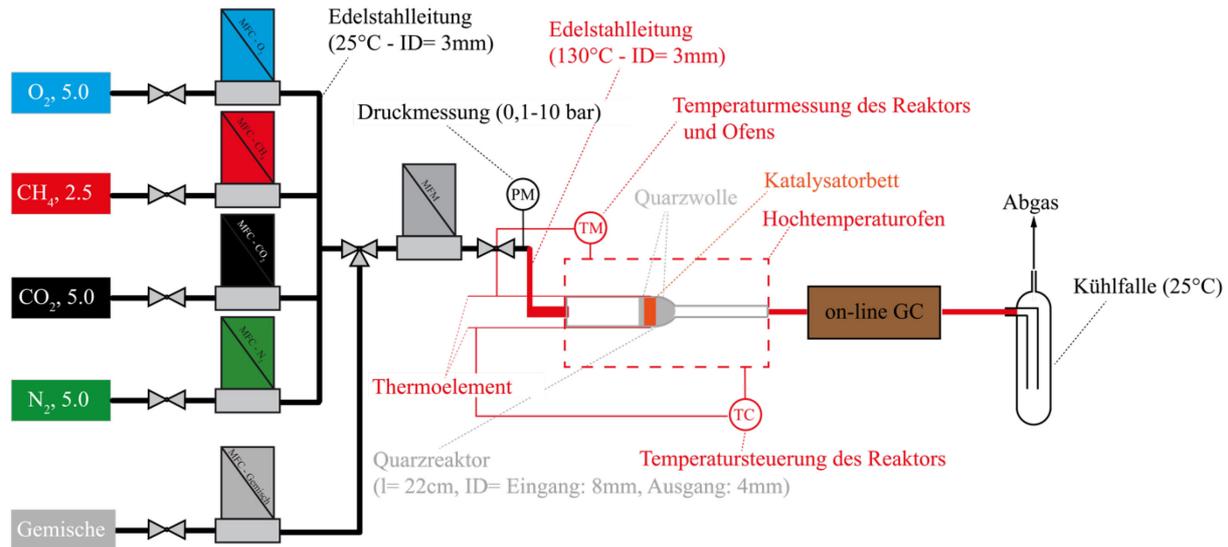


Abbildung A1- 4: Versuchsaufbau zur Bestimmung der katalytischen Eigenschaften von Katalysatoren in der Totaloxidation von Methan unter Modell-Bedingungen.

Die Erzeugung der Gasgemische aus den Reingasen erfolgte durch die Einstellung der jeweiligen Gasflüsse mit Massenflussregler (MKS-Instruments) oder durch Verwendung kommerziell erworbener Gasgemische (0,1 Vol.-%- CH_4 , 5,0 Vol.-%- O_2 in N_2 ; 0,1 Vol.-%- CH_4 , 15,0 Vol.-%- O_2 in N_2 oder 1,5 Vol.-%- CH_4 in N_2). Die Einstellung des Gesamtflusses durch die Apparatur erfolgte am Ausgang der Kühlfalle und wurde während der Versuche mit einem Massenflussmesser überwacht. Die Katalysatorschüttung wurde in der Mitte eines Quarzreaktors (l= 220 mm, Innendurchmesser Reaktoreingang und -ausgang, 8 bzw. 4 mm) mit Quarzwolle fixiert. Die Temperaturregelung des Reaktors, der in einen Hochtemperaturofen eingesetzt war, erfolgte über ein Thermoelement das sich an der Außenseite des Reaktors auf der Höhe der Mitte der Katalysatorbettschüttung. Ein zweites Thermoelement in gleicher Position befand wurde zur Aufzeichnung der Temperatur während der Versuche genutzt. Die Konzentrationsbestimmung der Komponenten in den jeweils genutzten Gasgemischen erfolgte durch die on-line Gaschromatographie. Hierzu wurde ein Gaschromatograph (7890A, Agilent) mit einem TCD und FID verwendet. Mit dem TCD wurden die Konzentration von O_2 , N_2 und CO bestimmt. Am FID wurden die Konzentrationen von CH_4 , CO_2 und C_2H_6 bestimmt. Das GC ist zur Steigerung der Empfindlichkeit des FIDs mit einer Methanisierungseinheit ausgestattet. Zu Beginn eines jeden Versuchs wurde die Konzentration des Gasgemisches bei 25 °C bestimmt. Bei jeder Temperatur wurden drei Messungen durchgeführt und der Mittelwert aus diesen zur Bestimmung der Konzentrationen gebildet. Die Erwärmung des Katalysators auf die jeweils nächste Temperatur erfolgte über einen Zeitraum von zehn Minuten nach Beendigung der Messung bei der zuvor untersuchten Temperatur. Nach Ende des Versuchsplans wurde der Katalysator im Reaktionsgemisch auf 25 °C abgekühlt.

Zur Bestimmung der katalytischen Eigenschaften der Katalysatoren in der Totaloxidation von CH_4 unter Bedingungen eines simulierten Abgases wurde die in Abschnitt A1.2.2 beschriebene Versuchsanordnung erweitert.

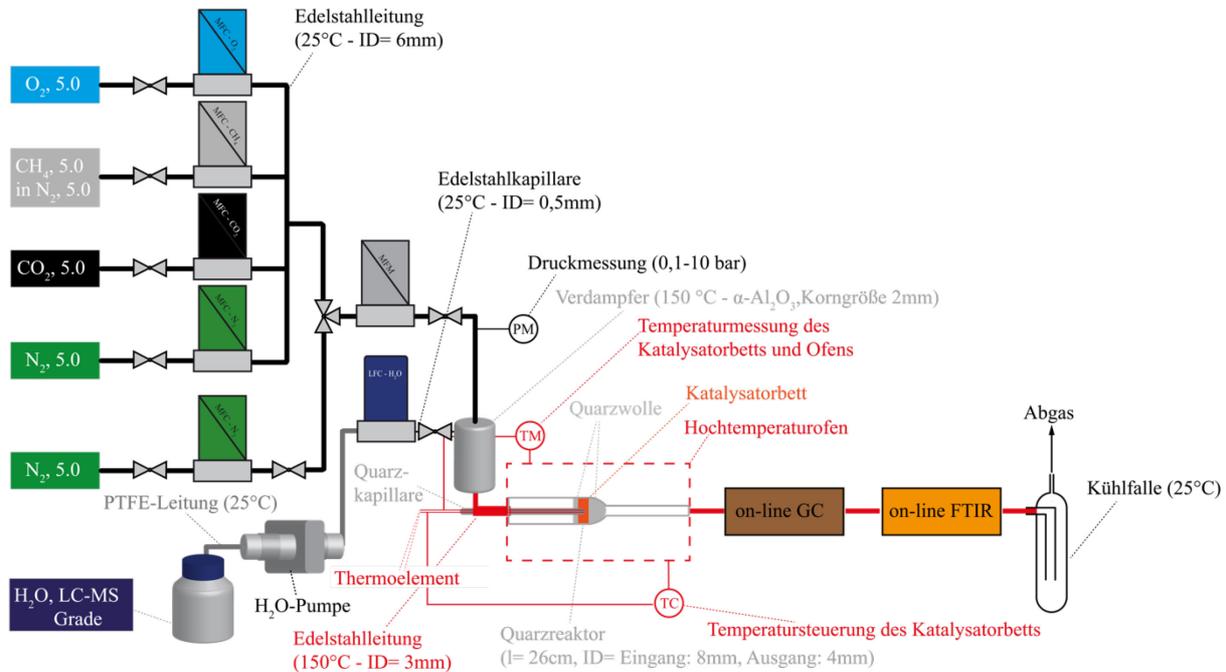


Abbildung A1- 5: Versuchsaufbau zur Bestimmung der katalytischen Aktivität in der Totaloxidation von Methan unter simuliertem Abgas ähnlichen Bedingungen.

Es wurde zusätzlich eine Gasversorgung mit den Reingasen CO_2 und N_2 sowie mit einem Gasmischung aus 1,5 Vol.-%- CH_4 in N_2 installiert. Die Produktanalytik wurde um einen on-line GC erweitert. Das verwendete GC (7890 A, Agilent) war mit einem TCD und FID ausgestattet. Die Konzentrationsbestimmung von O_2 und N_2 erfolgte am TCD. Die Bestimmung von CH_4 und CO_2 wurde am FID vorgenommen. Zur Steigerung der Empfindlichkeit des FIDs war das GC mit einer Methanisierungseinheit ausgestattet. Die Temperatursteuerung sowie die Reaktorfüllung blieben unverändert.

Zunächst wurde die Gaszusammensetzung der eingestellten Mischung bei 150 °C bestimmt. Danach wurde der Katalysator mit einer Heizrate von $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf 500 °C erwärmt. Die kontinuierliche Bestimmung der Gaszusammensetzung wurde alle 20 sek mit dem on-line FTIR-Spektrometer vorgenommen. Gleichzeitig wurde im gleichen Zeitintervall die Temperatur des Katalysators aufgezeichnet. Bei 500 °C wurde für eine Stunde die Gaszusammensetzung mittels GC und FTIR bestimmt und die Werte gemittelt. Im Anschluss daran wurde die Temperatur des Katalysators auf 460, 430, 410, 390, 370 bzw. 360 °C abgesenkt und bei jeder Temperatur die Gaszusammensetzung über 30 min bestimmt und gemittelt. Nach Beendigung der Messungen bei 360 °C wurde der Katalysator auf 150 °C abgekühlt, die H_2O -Zugabe zum Reaktionsgemisch gestoppt und der Reaktor aus dem System entfernt.

Die Bestimmung der Laufzeitstabilität der Katalysatoren bei 400 °C unter simuliertem Abgas ähnlichen Reaktionsbedingungen in der Totaloxidation von CH_4 wurde in einer vollständig automatisierten Versuchsaufbau vorgenommen. Abbildung A1- 6 zeigt eine Beschreibung des genutzten Versuchsaufbaus.

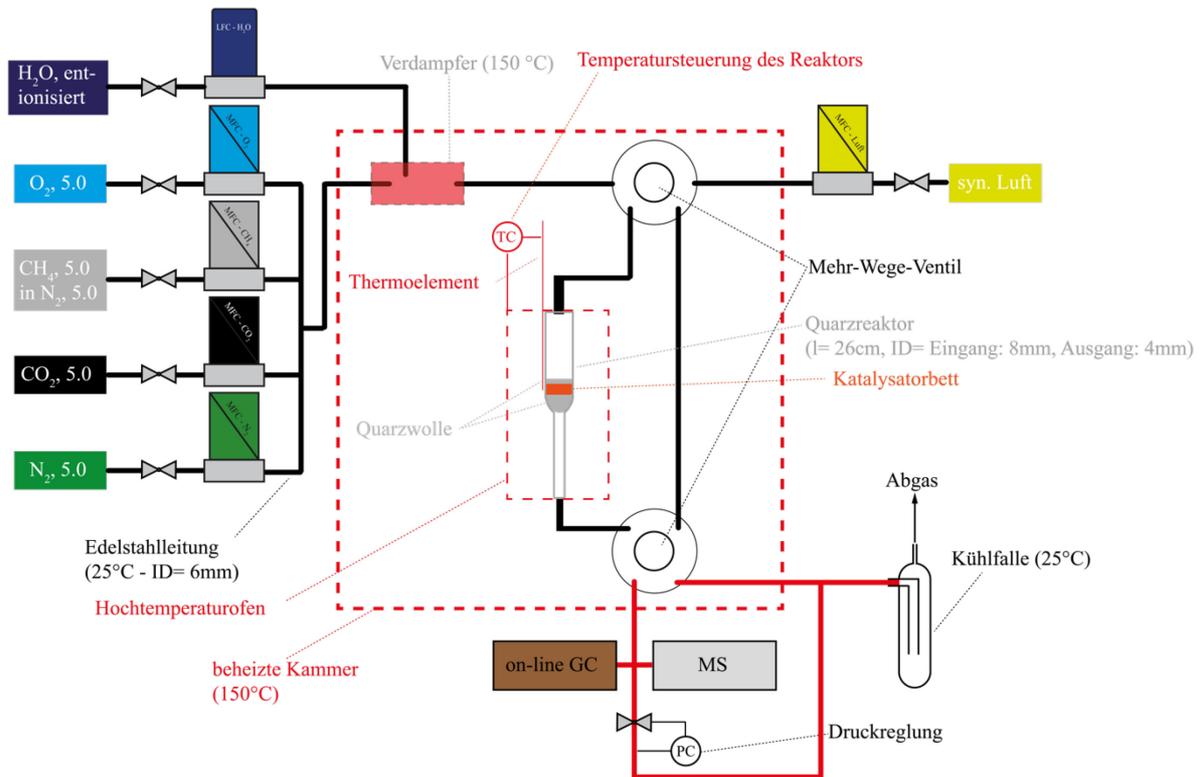


Abbildung A1- 6: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Laufzeitstabilität in der Totaloxidation von Methan unter simuliertem Abgas ähnlichen Bedingungen.

Die Erzeugung des Reaktionsgasgemisches erfolgte mittels Einstellung der entsprechenden Gasflüsse der jeweiligen Reingase und eines Gasgemisches aus 1,5 Vol.-%-CH₄ in N₂ durch Massenflussregler (Brooks). Der Wasseranteil im Reaktionsgasgemisch wurde durch Verdampfen der entsprechenden Menge flüssigen Wassers, in einem Verdampfer bei 150 °C, der mit dem zuvor erzeugten Gasgemisch durchflossen wurde, eingestellt. Die Wasserzufuhr wurde mit einem Massenflussregler für Flüssigkeiten (Brooks) eingestellt. Die Katalysatorschüttung wurde in der Mitte eines Quarzreaktors mit Quarzwolle fixiert. Dieser befand sich in einem Hochtemperaturofen. Die Temperatursteuerung des Ofens erfolgte über ein Thermoelement, das an der Außenseite des Reaktors auf Höhe der Mitte des Katalysatorbetts platziert wurde. Die Quantifizierung der Komponenten im Gasgemisch erfolgte gleichzeitig mit einem on-line GC (7890 A, Agilent) und einem Massenspektrometer (Pfeiffer). Die Quantifizierung der Gase O₂, N₂, CO und CO₂ erfolgte mit einem TCD und die von CH₄ mit dem FID. Die Bestimmung der H₂O-Menge erfolgte mittels Massenspektrometrie. Die Verwendung von Mehr-Wege-Ventilen ermöglichte die Dosierung des Reaktionsgasgemisches oder synthetischer Luft zum Reaktor und gleichzeitig die Bestimmung der Eduktzusammensetzung im Bypass. Der gesamte Versuchsaufbau befindet sich, bis auf die MFC's und den LFC sowie das GC und MS, in einer auf 150 °C beheizten Box.

Der Reaktor wurde von 150 °C auf 400 °C mit einer Heizrate von 10 K·min⁻¹ in synthetischer Luft aufgeheizt. Nach Einstellung von 400 °C wurde von synthetischer Luft auf das Reaktionsgasgemisch umgeschaltet und kontinuierlich die Zusammensetzung des erzeugten Gasgemisches bestimmt. In einem festen Zeitintervall wurde die Zusammensetzung des Bypasses ermittelt. Die jeweiligen Experimente wurden dann über den gewünschten Zeitraum durchgeführt. Zur Beendigung des Langzeitversuchs wurde der Reaktor in synthetischer Luft auf 25 °C (10 K·min⁻¹) abgekühlt.

A2 Oxidative Kupplung von Methan an Na-W-Mn/SiO₂ zur Erhöhung von Brennwerten niederkaloriger Biogase und Erdgase

Tabelle A2- 1: Übersicht der publizierten Literatur zur Ergänzung der Datenbank von Kondratenko *et al.*³⁵ im Zeitraum von Jan. 2017 bis Feb. 2018.

Ref.	Katalysator	T / K	CH ₄ /O ₂	X(O ₂) / %	X(CH ₄) / %	S(CO _x) / %	S(C ₂) / %	Y(C ₂) / %
298	La ₂ O ₃	823	3,0	n.g.	9,9	93,6	6,4	0,6
					29,0	59,5	40,5	11,7
					32,3	54,1	45,9	14,8
					28,9	58,4	41,6	12,0
299	Na-W-Mn/SiO ₂	1048	4,0	n.g.	24,0	39,5	60,5	14,5
					9,2	27,0	73,0	6,7
					10,9	25,9	74,1	8,1
					7,2	24,5	75,5	5,4
300	La ₂ O ₃ /MgO	1223	7,0	98,9	28,0	50,0	45,2	12,7
					27,8	41,1	54,0	15,0
					24,1	37,0	59,6	14,4
					21,4	30,5	63,0	13,5
					20,4	27,8	66,5	13,6
					19,3	25,7	69,5	13,4
					16,0	23,8	71,8	11,5
					17,6	34,5	65,5	11,5
					16,7	32,8	67,2	11,2
					15,5	51,3	48,7	7,5
					15,3	49,0	51,0	7,8
1163	4,0	94,5	14,8	51,8	48,2	48,2	7,1	
301	Na-W-Mn/SiO ₂	1103	2,0	n.g.	47,0	50,0	41,0	19,3
					49,0	46,0	48,0	23,5
302	HAP HAP-CO ₃ Pb-HAP-CO ₃ Pb-HAP	973	2,7	n.g.	26,0	79,0	21,0	5,5
					5,5	91,0	9,0	0,5
					26,0	66,0	34,0	8,8
					22,5	43,0	57,0	12,8
303	Fe _x Al _y Si _z O _i	1023	9,9	n.g.	5,1	86,0	14,0	0,7
					6,4	90,0	10,0	0,6
					6,3	91,0	9,0	0,6
					3,3	72,5	27,5	0,9
					1,8	60,0	40,0	0,7
					2,3	42,0	58,0	1,3
					4,5	51,0	49,0	2,2
					3,0	52,5	47,5	1,4
					3,5	46,0	54,0	1,9
					2,8	41,0	59,0	1,7
					2,5	43,0	57,0	1,4
304	Sr/La ₂ O ₃ La-Sr/CaO Na-W-Mn/SiO ₂ Li/MgO Sn-Li/MgO	1023 1020 1021 1023 1023	4,0	n.g.	7,0	76,6	23,4	1,6
					3,2	73,3	26,7	0,9
					2,1	47,5	52,5	1,1
					0,9	51,0	49,0	0,4
					12,4	41,9	58,1	7,2
305	MgO Sm/MgO Sm-Li/MgO Sm-Na/MgO Sm-Ca/MgO Sm-Mg/MgO	973 973 973 973 973 973	4,0	100	18,0	59,5	40,5	7,3
					21,3	48,4	51,6	11,0
					21,1	39,0	61,0	12,9
					23,7	42,7	57,3	13,6
					22,2	46,2	53,8	11,9
					21,7	46,2	53,8	11,7

Anhang

	Tb/MgO	973		100	18,0	58,9	41,1	7,4
	Tb-Li/MgO	973		100	22,9	37,7	62,3	14,3
	Tb-Na/MgO	973		100	22,0	44,8	55,2	12,1
	Tb-Ca/MgO	973		100	18,9	56,4	43,6	8,2
	Tb-Mg/MgO	973		100	17,1	64,5	35,5	6,1
	Pr/MgO	973		100	17,1	64,1	35,9	6,1
	Pr-Li/MgO	973		100	21,3	40,1	59,9	12,8
	Pr-Na/MgO	973		100	19,6	51,9	48,1	9,4
	Pr-Ca/MgO	973		100	18,9	61,6	38,4	7,3
	Pr-Mg/MgO	973		100	16,1	68,6	31,4	5,1
	Ce/MgO	973		100	14,1	84,7	15,3	2,2
	Ce-Li/MgO	973		100	17,5	45,7	54,3	9,5
	Ce-Na/MgO	973		100	21,8	44,3	55,7	12,1
	Ce-Ca/MgO	973		100	20,2	52,1	47,9	9,7
	Ce-Mg/MgO	973		100	14,5	81,4	18,6	2,7
	Sm/MgO	1073		100	19,7	53,7	46,3	9,1
	Sm-Li/MgO	1073		100	20,3	45,0	55,0	11,2
	Sm-Na/MgO	1073		100	21,4	43,3	56,7	12,1
	Sm-Ca/MgO	1073		100	21,3	49,1	50,9	10,8
	Sm-Mg/MgO	1073		100	21,4	48,8	51,2	11,0
	Tb/MgO	1073		100	18,9	56,3	43,7	8,3
	Tb-Li/MgO	1073		100	21,7	42,0	58,0	12,6
	Tb-Na/MgO	1073		100	22,1	45,1	54,9	12,1
	Tb-Ca/MgO	1073		100	19,7	53,2	46,8	9,2
	Tb-Mg/MgO	1073		100	18,6	56,9	43,1	8,0
	Pr/MgO	1073		100	17,3	63,1	36,9	6,4
	Pr-Li/MgO	1073		100	23,0	38,5	61,5	14,1
	Pr-Na/MgO	1073		100	19,7	51,8	48,2	9,5
	Pr-Ca/MgO	1073		100	17,4	61,4	38,6	6,7
	Pr-Mg/MgO	1073		100	16,5	67,6	32,4	5,3
	Ce/MgO	1073		100	15,4	78,9	21,1	3,2
	Ce-Li/MgO	1073		100	20,3	50,4	49,6	10,1
	Ce-Na/MgO	1073		100	21,9	43,0	57,0	12,5
	Ce-Ca/MgO	1073		100	18,9	57,0	43,0	8,1
	Ce-Mg/MgO	1073		100	15,8	75,6	24,4	3,9
306	Na-W-Mn/SiO ₂	1023	4,0	n.g	12,0	52,0	48,0	5,8
					7,5	55,0	45,0	3,4
					8,0	53,0	47,0	3,8
					8,0	55,0	45,0	3,6
					4,3	62,0	38,0	1,6
					4,3	64,0	36,0	1,5
					16,0	47,0	53,0	8,5
					8,0	49,0	51,0	4,1
					5,0	49,0	51,0	2,6
					26,0	54,0	46,0	12,0
307	Sr/La ₂ O ₃	873	8,0	n.g.	8,0	65,0	35,0	2,8
		873			16,0	66,0	34,0	5,4
		873			11,0	43,0	57,0	6,3
		873			10,0	67,0	33,0	3,3
		873			12,5	70,0	30,0	3,8
		973			21,0	46,0	54,0	11,3
		973			30,0	54,0	46,0	13,8
		973			13,5	38,0	62,0	8,4
		973			12,0	54,0	46,0	5,5
		973			14,0	47,5	52,5	7,4
		1073			24,0	35,0	65,0	15,6
		1073			34,0	37,5	62,5	21,3
		1073			16,0	28,0	72,0	11,5
		1073			13,0	44,5	55,5	7,2
		1073			17,5	45,0	55,0	9,6

Anhang

308	Na-W-Mn/SiO ₂	998	2,0	n.g.	27,0	27,0	73,0	19,7		
			5,0		22,3	17,2	82,8	18,5		
			7,0		19,7	23,0	77,0	15,2		
			10,0		15,0	14,9	85,1	12,8		
			2,0		39,8	59,2	40,8	16,2		
			5,0		20,2	20,7	79,3	16,0		
			7,0		18,1	21,2	78,8	14,3		
			10,0		12,7	13,1	86,9	11,0		
			309		Na-W-Mn/SiO ₂	1048	3,0	100	33,4	49,2
1073	33,5	49,0		51,0		17,1				
1073	98,1	33,3		47,3		52,7			17,5	
1048	100	30,9		50,7		49,3			15,2	
1073	100	33,4		48,9		51,1			17,1	
Na-W-Mn/Si-TiO _x	1048	100		28,2		56,3			43,7	12,3
	1073	100		30,1		53,3			46,7	14,1
	1048	100		15,0		59,1			40,9	6,1
	1073	100		25,2		54,0			46,0	11,6
	1048	100		16,6		52,5			47,5	7,9
	1073	100		24,8		50,5			49,5	12,3
	1048	70,0		24,3		45,0			55,0	13,4
	1073	97,3		35,8		41,5			58,5	20,9
	1048	100		28,4		55,3			44,7	12,7
Na-W-Mn/MgSiO _x	1073	100		32,0		52,8			47,2	15,1
	1048	17,1		5,6	54,0	46,0	2,6			
	1073	65,3		19,5	59,6	40,4	7,9			
	NaWMn-Ti/Mg-SiO _x	1048		89,8	26,1	59,7	40,3	10,5		
		1073		99,8	28,0	62,7	37,3	10,4		
		1048		84,6	32,3	41,3	58,7	19,0		
1073		100		35,2	46,4	53,6	18,9			
1048		100		24,0	55,1	44,9	10,8			
1073		100		28,9	55,9	44,1	12,7			
1048		100		25,8	56,3	43,7	11,3			
1073		100		29,5	56,2	43,8	12,9			
1048		76,7		30,9	37,7	62,3	19,3			
1073	98,7	38,3		39,7	60,3	23,1				
1048	100	14,4		66,4	33,6	4,8				
1073	100	27,4		56,1	43,9	12,0				
1048	84,2	25,6		57,4	42,6	10,9				
1073	97,3	29,1	58,8	41,2	12,0					
1048	54,1	18,5	50,1	49,9	9,2					
1073	78,8	25,5	53,5	46,5	11,9					
310	Li-Mg-Mn-La	973	3,0	n.g.	33,6	67,8	32,2	10,8		
311	Na-W-Mn/SiO ₂	1023	4,0	n.g.	15,6	57,3	33,0	5,1		
	Na-W-Mn-Rh/SiO ₂				9,3	36,7	55,6	5,2		
	Na-W-Mn-Ir/SiO ₂				14,4	46,0	46,7	6,7		
	Na-W-Mn-Pt/SiO ₂				14,1	57,1	36,1	5,1		
312	Na-W-Mn-Ti/SiO ₂	923	5,0	n.g.	22,0	38,0	62,0	13,6		
		993			24,0	27,0	73,0	17,5		
		1073			27,0	24,0	76,0	20,5		
313	CeO ₂	823	4,0	n.g.	9,0	97,0	3,0	0,3		
	Ce-La-O _x	823			17,0	65,0	35,0	6,0		
	Ce-Pr-O _x	823			11,0	87,0	13,0	1,4		
	Ce-Sm-O _x	823			22,0	52,0	48,0	10,6		
	Ce-Y-O _x	823			15,0	60,0	40,0	6,0		
	CeO ₂	923			9,5	90,0	10,0	1,0		
	Ce-La-O _x	923			26,0	42,0	58,0	15,1		
	Ce-Pr-O _x	923			13,0	73,0	27,0	3,5		
	Ce-Sm-O _x	923			22,0	52,0	48,0	10,6		
	Ce-Y-O _x	923			22,0	52,0	48,0	10,6		
	CeO ₂	1023			12,0	85,0	15,0	1,8		

Ce-La-O _x	1023			27,5	41,0	59,0	16,2
Ce-Pr-O _x	1023			15,0	70,0	30,0	4,5
Ce-Sm-O _x	1023			21,5	50,0	50,0	10,8
Ce-Y-O _x	1023			22,0	49,5	50,5	11,1
Na-W-Mn/SiO ₂	973			7,5	59,0	41,0	3,1
Na-W-Mn/SiO ₂	1023			26,0	38,0	62,0	16,1
Na-W-Mn/SiO ₂	1073			35,0	36,0	64,0	22,4
Ce-La-O _x	1073			29,0	40,5	59,5	17,3

A2.1 Darstellung von Na-W-Mn/SiO₂

Die Darstellung des Na-W-Mn/SiO₂-Katalysators wurde in der schrittweisen Trockenimprägnierung von SiO₂ mit einer Mn-haltigen und einer Na₂WO₄-haltigen wässrigen Lösung nach dem von Pak *et al.*⁹⁷ beschriebenen Syntheseprotokoll durchgeführt.

Vor der eigentlichen Synthese des Na-W-Mn/SiO₂-Modellkatalysators wurden 5,00 g des SiO₂-Trägermaterials (Davisil Grade 646, 35-60 mesh, Porengröße 15 nm, Sigma Aldrich) zunächst für 2 h bei 120 °C getrocknet und anschließend die Wasseraufnahmekapazität für die nachfolgende Trockenimprägnierung bestimmt. Die Bestimmung der Wasseraufnahmekapazität erfolgte durch tropfenweise Zugabe von Wasser auf das getrocknete SiO₂, bis sich optisch sichtbar ein Wasserfilm auf SiO₂ Pulver ausbildete. Die zugegebene Wassermenge wurde durch Differenzwägung vom trockenen und feuchten SiO₂ nach der Gleichung (A2.1.1) bestimmt.

$$m_{\text{H}_2\text{O-Aufnahmekapazität}} = m_{\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O-Film}} - m_{\text{SiO}_2, \text{Trocken}} \quad (\text{A2.1.1})$$

Für das verwendete SiO₂ wurde eine Wasseraufnahmekapazität von 1,7 g(H₂O)·g(Träger)⁻¹ (8,5 g pro 5,0 g) bestimmt und eine Mn-haltige Lösung mit einer Konzentration von 0,33 mol·L⁻¹ aus Mn(NO₃)₂·4H₂O (Merck KGaA, Reinheit > 98,5%, Chargennummer: A843040 709) gelöst in entionisiertem Wasser hergestellt. Anschließend wurden 5,0 g des getrockneten SiO₂ mit 8,5 ml der Mn-Lösung imprägniert. Um eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Mn-Lösung auf dem SiO₂ zu gewährleisten, wurde nach Zugabe einiger Tropfen das benetzte SiO₂ mit einem Spatel gut vermischt, so dass keine Klumpenbildung stattfinden konnte. Nach vollständiger Mn-Imprägnierung wurde das erhaltene Material bei 130 °C für 4 h im Trockenschrank getrocknet. Im nachfolgenden Na₂WO₄-Imprägnierungsschritt wurden 7,5 ml einer Na₂WO₄-Lösung mit einer Konzentration von 0,10 mol·L⁻¹ aus Na₂WO₄·2H₂O (Strem Chemical Inc., Reinheit > 99%, Chargennummer: 24581100) verwendet. Im Anschluss an die Imprägnierung erfolgte die Trocknung bei 110 °C über 12 h und eine Kalzinierung in unter statischen Luftatmosphäre bei 800 °C für 5h (Heizrate: 10 K·min⁻¹). Die mittlere Ausbeute von fünf hergestellten Ansätzen lag bei 5,15 g.

A2.2 Charakterisierung von Na₂WO₄/Mn/SiO₂

Zur Charakterisierung wurden Elementanalysen, Röntgenbeugungsexperimente an Pulvern, N₂-Physisorptionsexperimente, sowie für ausgewählte Materialien rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die genannten Methoden sind im Anhang A1 beschrieben.

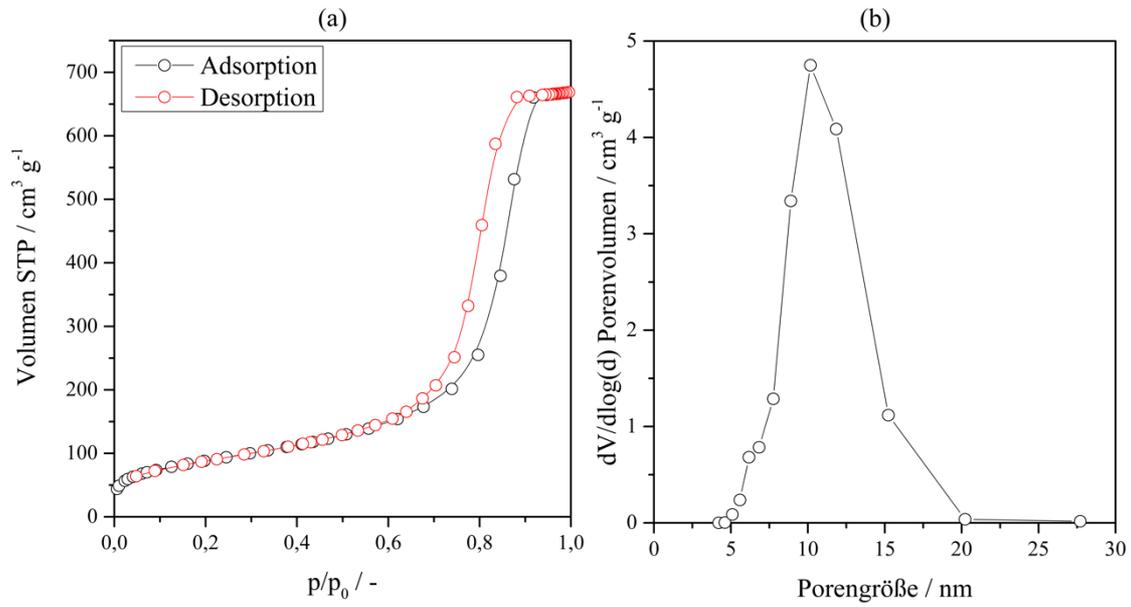


Abbildung A2- 1: N₂-Sorption am SiO₂ Ausgangsmaterial, Ad- und Desorptionsisotherme (a) und Porengrößenverteilung nach Auswertung der Desorptionsisotherme mit der BJH-Methode (b).

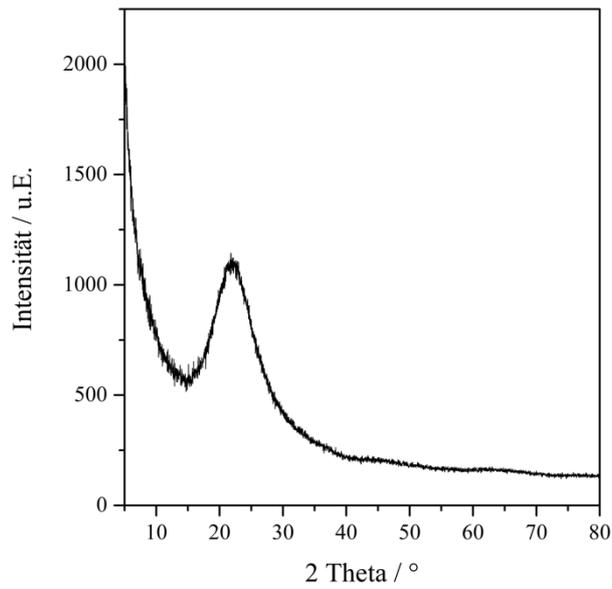


Abbildung A2- 2: Diffraktogramm aus dem XRD-Experiment am SiO₂-Trägermaterial.

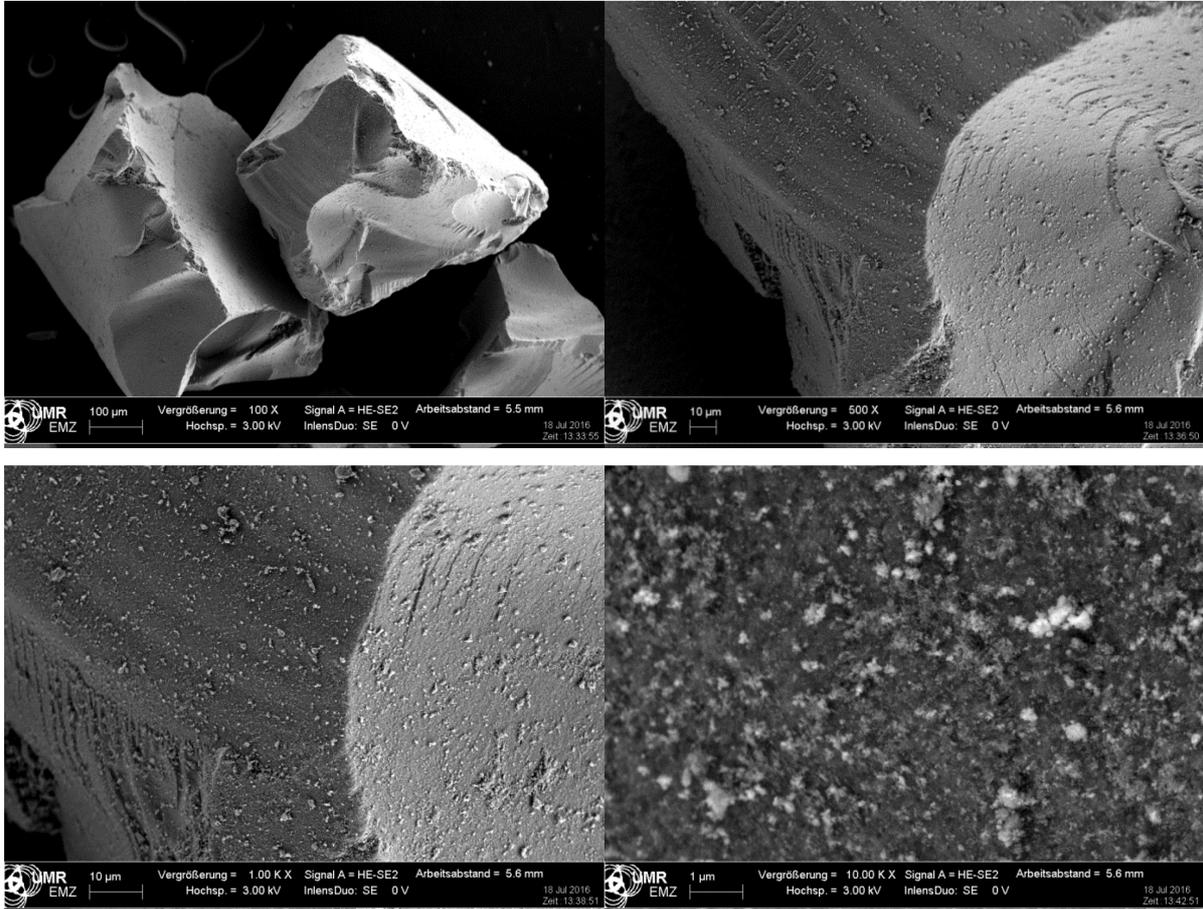


Abbildung A2- 3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des SiO₂-Trägermaterials.

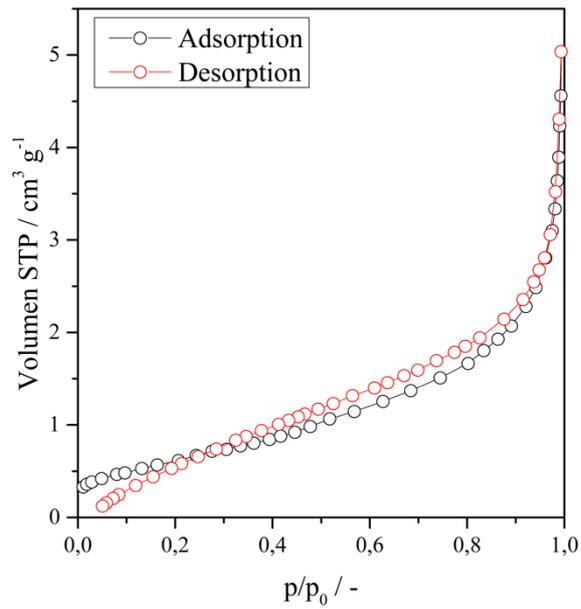


Abbildung A2- 4: N₂-Ad- und Desorptionsisotherme von Na-W-Mn/SiO₂.

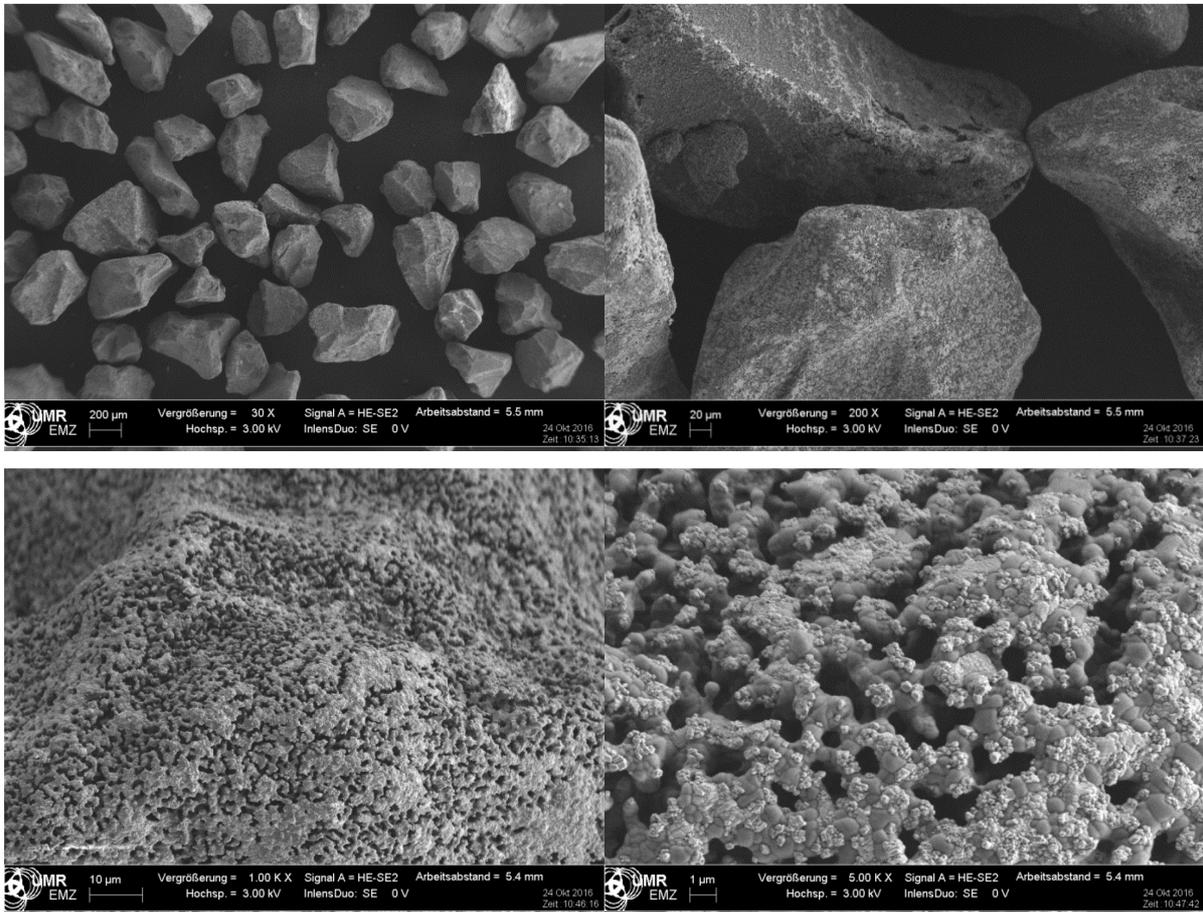


Abbildung A2- 5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Na-W-Mn/SiO₂-Katalysators.

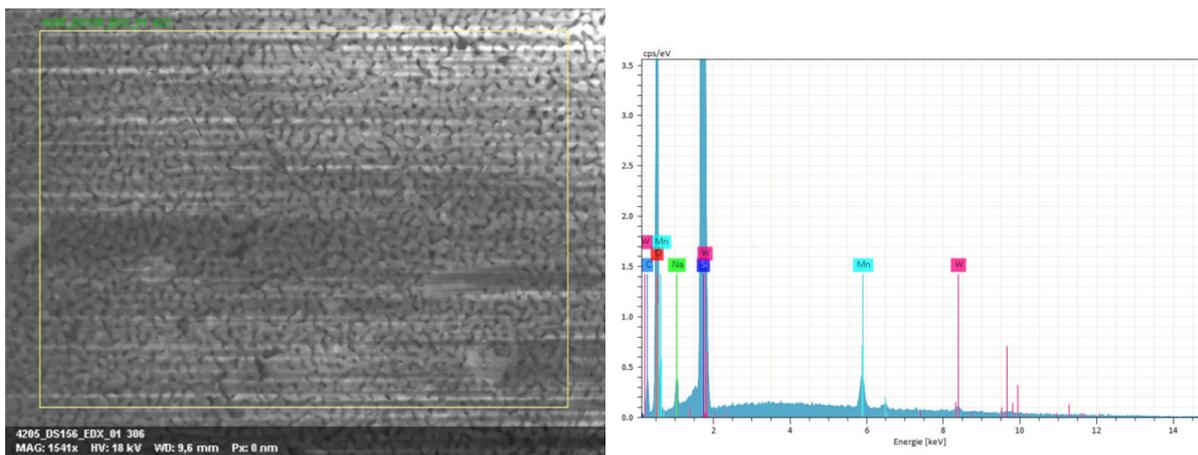


Abbildung A2- 6: EDX-Analyse der Na-W-Mn/SiO₂-Oberfläche, links ist der untersuchte Bereich dargestellt, der gelbe Rahmen markiert die Fläche, bei dem das rechts dargestellte EDX-Spektrum aufgenommen wurde.

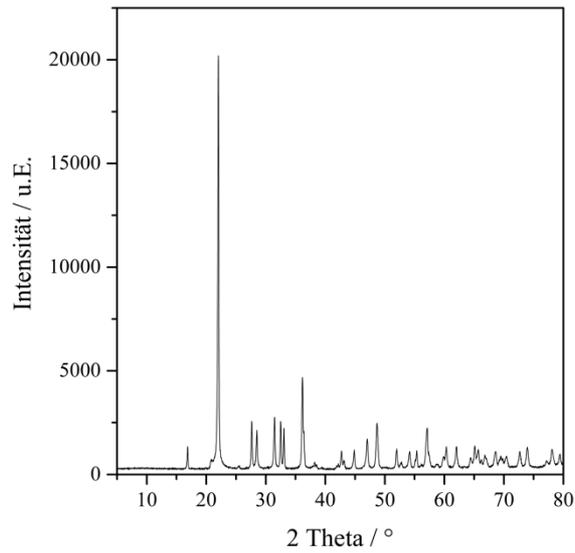


Abbildung A2- 7: Diffraktogramm aus dem XRD-Experiment am Na-W-Mn/SiO₂.

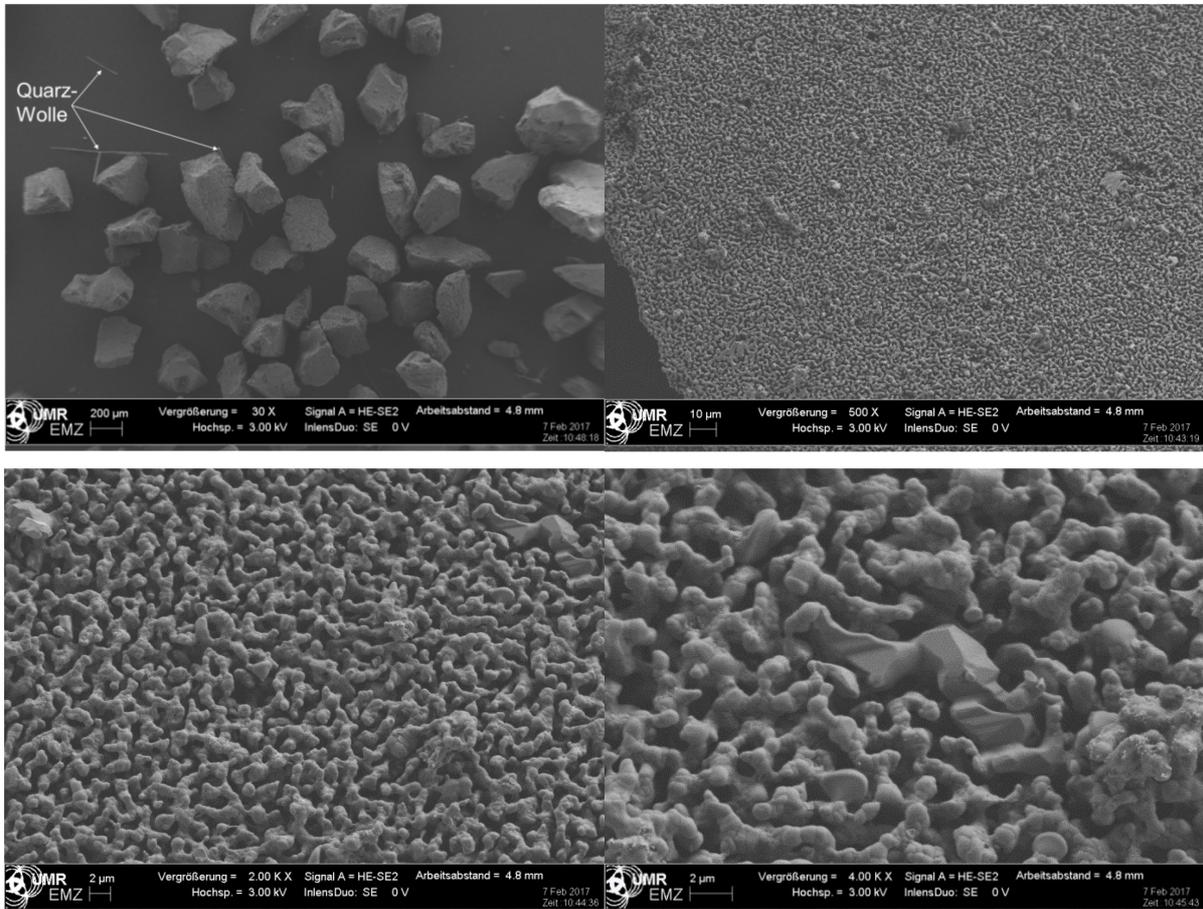


Abbildung A2- 8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Na-W-Mn/SiO₂-Katalysators nach der Austattung unter den Reaktionsbedingungen: CH₄: O₂: N₂: H₂O - 40: 3,33: 26,7: 30 Vol.%, T = 750-800 °C, TOS = 7,6 h, $\tau = 1,25-0,50 \text{ g}\cdot\text{ml}(\text{CH}_4)^{-1}\cdot\text{s}$.

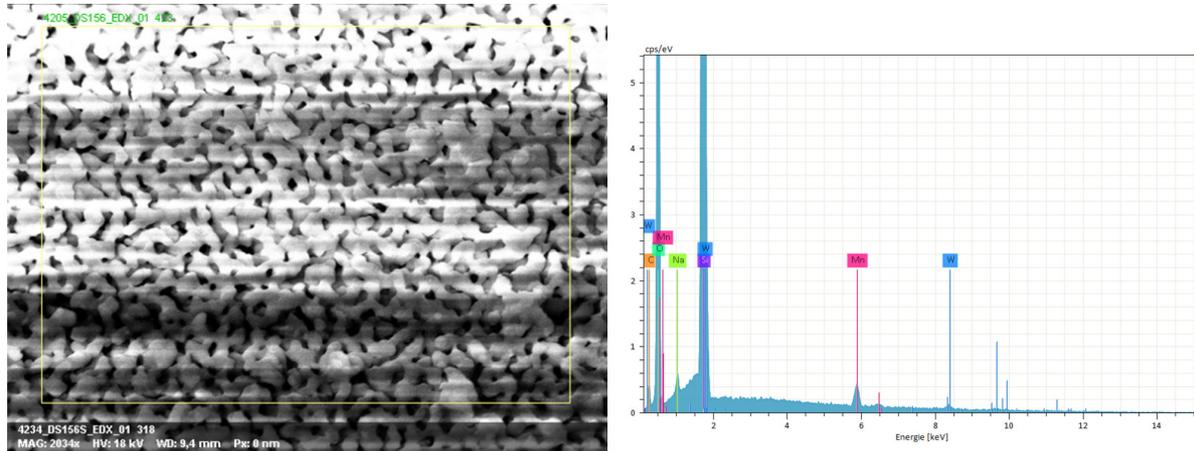


Abbildung A2- 9: EDX-Analyse der Na-W-Mn/SiO₂ Oberfläche nach der Austestung unter den Reaktionsbedingungen: CH₄: O₂: N₂: H₂O - 40: 3,33: 26,7: 30 Vol.%, T = 750-800 °C, TOS = 7,6 h, τ = 1,25-0,50 g·ml(CH₄)⁻¹·s, links ist der untersuchte Bereich dargestellt, der gelbe Rahmen markiert die Fläche, bei dem das rechts dargestellt EDX-Spektrum aufgenommen wurde.

A2.3 Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von Na-W-Mn/SiO₂ in der OCM

Die Berechnung des CH₄-Umsatzes ($X(\text{CH}_4)$), der Produktausbeuten ($Y(i)$) und der Produktselektivität ($S(i)$) erfolgte nach den Gleichungen (A.2.3-1 bis -3).

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}^0 - n_{\text{CH}_4}^p}{n_{\text{CH}_4}^0} \cdot 100\% \quad (\text{A2.3-1})$$

$$Y_i = \frac{n_i^p - n_i^0}{n_{\text{CH}_4}^0} \cdot 100\% \quad (\text{A2.3-2})$$

$$S_i = \frac{Y_i}{X_{\text{CH}_4}} \cdot 100\% \quad (\text{A2.3-3})$$

mit n_i^0 als molarem Stoffmengenfluss der Substanz i , n_i^p bezogen auf den Stoffmengenfluss CH₄ (\dot{n}_{CH_4}) der zur Reaktion gebracht wurde.

Tabelle A2- 2: Methanoxidation mit Quarzwolle im Temperaturbereich von 750-800 °C.

Temperatur	CH ₄ :O ₂ :N ₂	F(Gesamt)/ ml·min ⁻¹	X(CH ₄)/ %	X(O ₂)/ %	Y(C ₂ H ₆)/ %	Y(C ₂ H ₄)/ %	Y(CO)/ %	Y(CO ₂)/ %
750°C	40:10:50	33,6	0,15	1,09	0,08	0,0	0,07	0,0
750°C	40:6,67:53,3	33,6	0,09	0,88	0,05	0,0	0,04	0,0
750°C	40:5,0:55	33,6	0,06	0,80	0,04	0,0	0,02	0,0
775°C	40:10:50	58,9	0,15	0,62	0,09	0,0	0,06	0,0
775°C	40:6,67:53,3	58,9	0,08	0,55	0,05	0,0	0,03	0,0
775°C	40:5,0:55	58,9	0,06	0,79	0,04	0,0	0,02	0,0
800°C	40:10:50	68,9	0,28	1,82	0,15	0,02	0,11	0,0
800°C	40:6,67:53,3	72,0	0,14	0,95	0,09	0,0	0,05	0,0
800°C	40:5,0:55	72,0	0,10	1,50	0,06	0,0	0,03	0,0

Tabelle A2- 3: Methanoxidation mit Quarzwolle und 300 mg Quarzsand im Temperaturbereich von 750-800 °C.

Temperatur	CH ₄ :O ₂ :N ₂	F(Gesamt)/ ml·min ⁻¹	X(CH ₄)/ %	X(O ₂)/ %	Y(C ₂ H ₆)/ %	Y(C ₂ H ₄)/ %	Y(CO)/ %	Y(CO ₂)/ %
750°C	40:10:50	32,2	0,81	3,22	0,37	0,05	0,24	0,14
750°C	40:6,67:53,3	32,2	0,50	3,08	0,24	0,03	0,15	0,08
750°C	40:5,0:55	32,2	0,36	2,83	0,18	0,02	0,11	0,06
775°C	40:10:50	56,4	0,48	2,15	0,21	0,02	0,16	0,09
775°C	40:6,67:53,3	56,4	0,33	1,98	0,16	0,01	0,10	0,06
775°C	40:5,0:55	56,4	0,25	2,43	0,13	0,00	0,08	0,04
800°C	40:10:50	66,0	0,61	3,24	0,64	0,04	0,20	0,11
800°C	40:6,67:53,3	68,9	0,39	2,54	0,18	0,02	0,12	0,07
800°C	40:5,0:55	68,8	0,30	3,29	0,15	0,01	0,09	0,05

Tabelle A2- 4: Methanoxidation mit Quarzwolle, 300 mg Quarzsand und 20 mg SiC im Temperaturbereich von 750-800 °C.

Temperatur	CH ₄ :O ₂ :N ₂	F(Gesamt)/ ml·min ⁻¹	X(CH ₄)/ %	X(O ₂)/ %	Y(C ₂ H ₆)/ %	Y(C ₂ H ₄)/ %	Y(CO)/ %	Y(CO ₂)/ %
750°C	40:10:50	34,7	0,38	1,93	0,16	0,02	0,16	0,04
750°C	40:6,67:53,3	34,7	0,19	1,90	0,10	0,0	0,09	0,0
750°C	40:5,0:55	34,7	0,13	1,51	0,07	0,0	0,06	0,0
775°C	40:10:50	60,7	0,27	1,47	0,14	0,01	0,12	0,0
775°C	40:6,67:53,3	60,7	0,15	1,28	0,09	0,0	0,06	0,0
775°C	40:5,0:55	60,7	0,11	1,21	0,07	0,0	0,04	0,0
800°C	40:10:50	71,1	0,44	2,69	0,24	0,03	0,17	0,0
800°C	40:6,67:53,3	74,2	0,24	1,61	0,14	0,01	0,08	0,0
800°C	40:5,0:55	74,1	0,16	1,85	0,11	0,0	0,05	0,0

Tabelle A2- 5: Ergebnisse der Methanoxidation am Na-W-Mn/SiO₂-Katalysator bei 750 °C mit 0,01, 0,03, 0,06, 0,10 und 0,20 g Katalysator bei p(Gesamt) = 1,2 bar. Die Angabe der modifizierten Kontaktzeit ($\tau(\text{CH}_4)$) erfolgt in der Einheit g·ml(CH₄)⁻¹·s. Die Angabe der Gaszusammensetzung, der Selektivität und der Umsätze erfolgt in %.

$\tau(\text{CH}_4)$	CH ₄ :O ₂ :N ₂	X(CH ₄)	X(O ₂)	S(C ₂ H ₆)	S(C ₂ H ₄)	S(C ₃ H ₈)	S(C ₃ H ₆)	S(CO)	S(CO ₂)
0,123	20:5:75	0,64	2,67	34,7	0,0	0,0	0,0	27,5	37,8
0,372	20:5:75	1,69	7,13	33,9	4,02	0,0	0,0	17,2	44,8
0,765	20:5:75	4,15	17,1	33,4	7,24	0,0	0,06	13,1	46,2
1,25	20:5:75	7,07	27,9	33,0	10,4	0,30	0,35	12,7	43,3
2,56	20:5:75	18,9	70,9	26,4	21,6	0,70	1,26	8,61	41,5
0,064	40:10:50	1,25	5,72	33,2	5,57	0,0	0,0	31,4	29,8
0,186	40:10:50	3,22	15,0	33,3	7,79	0,0	0,26	20,5	38,2
0,382	40:10:50	7,39	33,2	31,4	12,6	0,38	0,58	14,6	40,4
0,624	40:10:50	12,1	51,4	29,9	17,6	0,63	1,03	12,7	38,2
1,28	40:10:50	24,2	98,2	23,3	28,3	1,21	2,39	7,96	36,8
0,128	20:3,3:76,7	0,47	3,24	38,1	0,0	0,0	0,0	24,1	37,8
0,371	20:3,3:76,7	1,28	7,49	38,7	3,75	0,0	0,0	15,1	42,5
0,764	20:3,3:76,7	3,29	18,2	38,4	7,03	0,0	0,0	11,8	42,8
1,25	20:3,3:76,7	5,61	29,1	38,2	10,1	0,34	0,31	11,2	39,9
2,56	20:3,3:76,7	15,1	73,5	31,6	21,4	0,79	1,20	7,60	37,4
0,064	40:6,7:53,3	0,78	5,38	37,8	4,64	0,0	0,0	26,5	31,1

Anhang

0,186	40:6,7:53,3	2,15	13,6	39,4	6,67	0,0	0,06	16,6	37,3
0,382	40:6,7:53,3	5,34	31,9	37,9	11,8	0,43	0,18	12,4	37,0
0,624	40:6,7:53,3	8,84	49,9	36,6	16,6	0,72	0,88	10,8	34,4
1,28	40:6,7:53,3	18,5	97,7	29,2	28,5	1,36	2,34	6,93	31,7
0,036	70:11,7: 18,3	1,47	9,34	35,4	7,61	0,0	0,33	30,2	26,5
0,106	70:11,7: 18,3	4,00	25,8	36,1	11,5	0,34	0,55	19,3	32,3
0,218	70:11,7: 18,3	9,43	58,2	32,4	18,8	0,77	1,31	14,0	32,7
0,357	70:11,7: 18,3	14,0	82,0	30,3	24,7	1,21	2,04	11,1	30,6
0,731	70:11,7: 18,3	17,7	100	28,8	29,4	1,58	2,85	7,86	29,6
0,128	20:2,5:77,5	0,38	3,49	41,6	0,0	0,0	0,0	22,6	35,8
0,371	20:2,5:77,5	1,05	7,86	42,6	3,65	0,0	0,0	13,6	40,1
0,764	20:2,5:77,5	2,76	19,0	42,2	6,88	0,0	0,0	11,0	40,0
1,25	20:2,5:77,5	4,73	30,5	42,1	9,82	0,36	0,29	10,3	37,2
2,56	20:2,5:77,5	12,7	75,9	35,6	21,0	0,84	1,14	6,96	34,5
0,064	40:5:55	0,78	5,38	41,0	4,21	0,0	0,0	31,1	23,7
0,186	40:5:55	2,15	13,6	43,6	6,16	0,0	0,0	35,6	14,6
0,382	40:5:55	5,34	31,9	42,2	11,2	0,46	0,42	34,5	11,2
0,624	40:5:55	8,84	49,9	41,2	15,8	0,76	0,79	31,7	9,74
1,28	40:5:55	18,5	97,7	33,4	27,9	1,41	2,21	28,8	6,28
0,036	70:8,8:21,2	1,10	8,65	39,4	7,05	0,0	0,25	26,7	26,6
0,106	70:8,8:21,2	3,00	23,9	40,9	10,6	0,36	0,44	16,6	31,1
0,218	70:8,8:21,2	7,33	54,6	37,9	17,5	0,84	1,11	12,3	30,4
0,357	70:8,8:21,2	11,2	78,1	35,7	23,6	1,31	1,84	9,79	27,7
0,731	70:8,8:21,2	14,9	100	32,7	29,7	1,69	2,84	6,95	26,2
0,077	40:3,88:56,1	0,97	4,32	42,0	6,19	0,0	0,0	16,2	35,6
0,175	40:3,88:56,1	1,71	11,6	45,7	7,46	0,0	0,0	11,6	35,3
0,369	40:3,88:56,1	3,34	26,8	43,9	11,1	0,39	0,44	11,1	32,9
0,637	40:3,88:56,1	6,67	49,1	41,0	15,8	0,77	0,82	7,94	33,7
1,20	40:3,88:56,1	10,6	82,8	36,8	22,7	1,09	1,61	7,48	30,2
0,064	40:2,91:57,1	0,80	8,46	65,7	10,5	0,0	0,30	17,7	5,79
0,193	40:2,91:57,1	1,15	10,8	62,0	9,64	0,30	0,27	11,8	15,9
0,385	40:2,91:57,1	2,64	24,2	54,5	14,0	0,53	0,59	8,14	22,3
0,643	40:2,91:57,1	4,61	42,7	50,7	19,0	0,79	1,03	7,42	21,1
1,29	40:2,91:57,1	7,83	71,6	44,0	25,7	1,11	1,81	7,19	20,2
0,064	40:2,44:57,56	0,73	8,81	65,9	10,0	0,0	0,28	16,7	7,02
0,193	40:2,44:57,56	0,99	12,1	65,8	9,47	0,31	0,26	11,5	12,7
0,385	40:2,44:57,56	2,32	25,1	56,9	13,4	0,53	0,54	7,48	21,2
0,643	40:2,44:57,56	4,04	43,8	53,0	17,8	0,78	0,91	6,79	20,7
1,29	40:2,44:57,56	6,93	75,5	46,4	24,4	1,10	1,65	6,51	19,9
0,064	40:2,1:57,9	0,68	4,20	65,5	9,40	0,0	0,0	9,42	15,6
0,193	40:2,1:57,9	0,89	12,5	68,0	9,22	0,30	0,24	11,2	11,0
0,385	40:2,1:57,9	1,96	25,4	62,6	13,7	0,55	0,52	15,1	7,47
0,643	40:2,1:57,9	3,66	44,7	54,6	17,1	0,76	0,84	20,4	6,39
1,29	40:2,1:57,9	6,25	77,0	48,4	23,4	1,08	1,53	19,5	6,03

Tabelle A2- 6: Ergebnisse der Methanoxidation am Na-W-Mn/SiO₂-Katalysator bei 775 °C mit 0,01, 0,03, 0,06, 0,10 und 0,20 g Katalysator bei p(Gesamt) = 1,2 bar. Die Angabe der modifizierten Kontaktzeit ($\tau(\text{CH}_4)$) erfolgt in der Einheit $\text{g}\cdot\text{ml}(\text{CH}_4)^{-1}\cdot\text{s}$. Die Angabe der Gaszusammensetzung, der Selektivität und der Umsätze erfolgt in %.

$\tau(\text{CH}_4)$	CH ₄ :O ₂ :N ₂	X(CH ₄)	X(O ₂)	S(C ₂ H ₆)	S(C ₂ H ₄)	S(C ₃ H ₈)	S(C ₃ H ₆)	S(CO)	S(CO ₂)
0,089	20:5:75	0,74	3,24	44,9	4,28	0,0	0,0	24,4	26,4
0,260	20:5:75	1,75	7,10	46,6	5,70	0,0	0,0	14,9	32,7
0,535	20:5:75	4,23	16,3	43,3	9,87	0,27	0,37	12,0	34,3
0,874	20:5:75	7,10	25,9	41,2	13,6	0,43	0,49	12,1	32,2
1,25	20:5:75	13,8	44,7	33,5	23,4	0,64	1,38	11,4	29,7
1,79	20:5:75	19,8	70,6	29,0	27,5	0,84	1,74	9,07	21,8
2,56	20:5:75	25,1	83,5	23,8	31,6	0,82	2,29	10,2	31,3
0,045	40:10:50	1,61	6,66	41,2	8,23	0,0	0,0	29,5	20,9
0,130	40:10:50	3,79	14,9	43,1	11,6	0,31	0,43	18,3	26,2
0,268	40:10:50	8,50	32,8	38,2	18,4	0,61	0,97	13,6	28,3
0,437	40:10:50	13,8	50,5	34,1	25,0	0,91	1,67	11,7	26,6
0,624	40:10:50	20,5	72,7	26,4	31,6	1,00	2,71	12,9	25,3
0,896	40:10:50	26,2	99,4	22,9	35,1	1,19	3,23	8,80	28,7
1,28	40:10:50	27,2	99,4	21,3	36,2	1,08	3,50	9,90	28,0
0,084	20:3,3:76,7	0,53	3,31	49,3	3,72	0,0	0,0	21,5	25,6
0,260	20:3,3:76,7	1,31	6,78	51,5	5,18	0,0	0,0	12,8	30,5
0,535	20:3,3:76,7	3,30	16,6	48,3	9,17	0,0	0,0	10,8	31,8
0,874	20:3,3:76,7	5,53	26,5	46,6	12,8	0,49	0,42	10,1	29,7
1,25	20:3,3:76,7	10,8	45,8	39,1	22,1	0,70	1,23	9,78	27,1
1,79	20:3,3:76,7	15,7	73,1	34,7	26,5	0,92	1,59	7,69	28,7
2,56	20:3,3:76,7	19,8	85,1	29,3	30,9	0,92	2,19	8,62	28,1
0,045	40:6,7:53,3	1,00	6,05	47,0	6,80	0,0	0,0	24,6	21,6
0,130	40:6,7:53,3	2,51	13,6	49,8	9,70	0,32	0,29	14,4	25,5
0,268	40:6,7:53,3	6,13	32,0	44,7	16,3	0,64	0,76	11,4	26,2
0,437	40:6,7:53,3	10,0	48,9	41,2	22,7	0,98	1,38	9,61	24,1
0,624	40:6,7:53,3	15,3	71,0	33,1	30,6	1,14	2,48	10,3	22,4
0,896	40:6,7:53,3	20,0	99,1	29,1	34,7	1,34	3,09	7,25	24,6
1,28	40:6,7:53,3	20,9	99,3	27,0	36,3	1,23	3,43	8,02	24,0
0,026	70:11,7: 18,3	1,74	10,1	43,1	10,8	0,0	0,43	28,0	17,6
0,074	70:11,7: 18,3	4,33	23,0	44,6	15,8	0,51	0,80	16,9	21,4
0,153	70:11,7: 18,3	10,2	52,0	37,3	25,7	1,01	1,90	12,3	21,8
0,250	70:11,7: 18,3	15,5	77,3	32,5	31,7	1,40	2,78	10,7	21,0
0,357	70:11,7: 18,3	19,0	94,2	27,4	36,3	1,42	3,83	11,2	19,9
0,512	70:11,7: 18,3	19,9	100	28,4	36,5	1,58	3,79	8,04	21,7
0,731	70:11,7: 18,3	20,2	100	26,7	37,9	1,46	4,27	8,91	20,7
0,089	20:2,5:77,5	0,43	3,03	53,6	0,0	0,0	0,0	20,9	25,5
0,260	20:2,5:77,5	1,11	6,98	54,4	4,93	0,0	0,0	11,8	28,9
0,535	20:2,5:77,5	2,84	17,4	51,1	8,75	0,0	0,0	10,1	30,1
0,874	20:2,5:77,5	4,75	27,4	49,6	12,2	0,45	0,38	9,25	28,1
1,25	20:2,5:77,5	9,02	47,1	43,1	21,2	0,71	1,11	8,79	25,1
1,79	20:2,5:77,5	13,4	75,4	38,3	25,5	0,94	1,48	6,95	26,9
2,56	20:2,5:77,5	16,5	87,0	33,6	30,0	0,96	2,05	7,47	26,0
0,045	40:5:55	0,76	5,79	50,7	6,13	0,0	0,0	21,8	21,3
0,130	40:5:55	1,97	12,9	54,0	8,79	0,32	0,24	12,3	24,4

Anhang

0,268	40:5:55	4,98	31,9	48,8	15,2	0,65	0,65	10,2	24,5
0,437	40:5:55	8,15	48,8	45,6	21,3	1,00	1,21	8,49	22,4
0,624	40:5:55	12,7	71,2	37,3	29,6	1,20	2,31	8,98	20,7
0,896	40:5:55	16,4	98,9	33,5	33,6	1,40	2,89	6,36	22,3
1,28	40:5:55	17,3	99,2	31,2	35,6	1,29	3,27	6,95	21,7
0,026	70:8,8:21,2	1,22	8,82	47,9	9,40	0,0	0,11	24,2	18,4
0,074	70:8,8:21,2	3,17	20,8	50,2	13,7	0,52	0,59	14,0	20,9
0,153	70:8,8:21,2	7,72	48,8	43,3	23,0	1,05	1,54	10,5	20,6
0,250	70:8,8:21,2	12,0	73,4	38,5	29,4	1,48	2,41	9,06	19,2
0,357	70:8,8:21,2	15,7	92,8	31,7	35,7	1,51	3,68	9,43	18,1
0,512	70:8,8:21,2	16,3	100	32,8	35,7	1,67	3,61	6,87	19,3
0,731	70:8,8:21,2	16,8	100	30,7	37,5	1,56	4,06	7,55	18,6
0,054	40:3,88:56,1	0,74	5,45	58,1	9,82	0,0	0,0	19,3	12,8
0,122	40:3,88:56,1	1,61	12,4	56,1	10,1	0,0	0,30	11,9	21,6
0,259	40:3,88:56,1	3,77	28,3	47,3	13,3	0,47	0,55	9,94	28,4
0,446	40:3,88:56,1	7,10	52,5	46,0	20,1	0,95	1,11	7,72	24,1
0,843	40:3,88:56,1	11,3	86,7	38,7	27,4	1,12	2,04	6,87	23,9
0,045	40:2,91:57,1	0,99	8,76	64,9	11,9	0,22	0,37	15,6	7,03
0,135	40:2,91:57,1	1,29	11,7	65,6	11,4	0,33	0,36	10,8	11,5
0,269	40:2,91:57,1	2,85	24,4	58,7	16,8	0,60	0,75	7,38	15,8
0,450	40:2,91:57,1	5,28	44,1	52,1	22,4	0,86	1,28	6,75	16,7
0,900	40:2,91:57,1	8,88	76,2	44,0	29,7	1,12	2,18	6,61	16,5
0,045	40:2,44:57,56	0,89	9,07	65,4	11,1	0,22	0,33	14,5	8,48
0,135	40:2,44:57,56	1,17	12,3	66,2	10,7	0,33	0,33	9,80	12,7
0,269	40:2,44:57,56	2,51	24,7	61,2	16,0	0,59	0,68	6,81	14,8
0,450	40:2,44:57,56	4,70	45,9	54,3	21,3	0,84	1,17	6,17	16,2
0,900	40:2,44:57,56	7,78	78,1	46,9	28,4	1,11	2,00	5,95	15,7
0,045	40:2,1:57,9	0,81	8,28	65,7	10,5	0,0	0,30	13,6	9,93
0,135	40:2,1:57,9	1,06	12,4	67,3	10,2	0,31	0,30	9,39	12,5
0,269	40:2,1:57,9	2,18	26,0	64,9	15,8	0,59	0,63	6,57	11,6
0,450	40:2,1:57,9	4,20	47,6	56,2	20,3	0,81	1,06	5,72	15,9
0,900	40:2,1:57,9	6,91	80,4	49,3	27,0	1,08	1,83	5,41	15,4

Tabelle A2- 7: Ergebnisse der Methanoxidation am Na-W-Mn/SiO₂-Katalysator bei 800 °C mit 0,01, 0,03, 0,06, 0,10 und 0,20 g Katalysator bei p(Gesamt) = 1,2 bar. Die Angabe der modifizierten Kontaktzeit ($\tau(\text{CH}_4)$) erfolgt in der Einheit $\text{g}\cdot\text{ml}(\text{CH}_4)^{-1}\cdot\text{s}$. Die Angabe der Gaszusammensetzung, der Selektivität und der Umsätze erfolgt in %.

$\tau(\text{CH}_4)$	CH ₄ :O ₂ :N ₂	X(CH ₄)	X(O ₂)	S(C ₂ H ₆)	S(C ₂ H ₄)	S(C ₃ H ₈)	S(C ₃ H ₆)	S(CO)	S(CO ₂)
0,051	20:5:75	0,71	2,87	53,6	4,76	0,0	0,0	22,3	19,3
0,149	20:5:75	1,58	5,75	56,2	6,50	0,0	0,0	13,4	23,9
0,306	20:5:75	3,66	13,2	51,0	10,9	0,39	0,28	11,2	26,4
0,499	20:5:75	6,14	21,2	47,9	14,4	0,46	0,49	11,8	24,9
1,02	20:5:75	13,8	46,3	39,1	25,1	0,84	1,31	8,95	24,7
1,25	20:5:75	23,6	73,3	24,6	34,3	0,67	2,65	11,9	25,9
2,56	20:5:75	30,9	99,4	20,0	38,0	0,67	3,28	9,40	28,7
0,026	40:10:50	1,40	5,58	48,7	8,21	0,0	0,36	26,9	15,9
0,074	40:10:50	3,09	11,1	51,8	11,6	0,34	0,35	16,1	19,9
0,153	40:10:50	7,02	24,4	45,6	18,9	0,64	0,90	12,4	21,6
0,250	40:10:50	11,7	39,1	40,3	25,7	0,95	1,59	11,1	20,4

Anhang

0,512	40:10:50	25,2	89,9	25,2	37,5	1,20	3,21	10,6	22,3
0,624	40:10:50	27,5	98,1	19,9	38,4	0,82	3,78	12,9	23,9
1,28	40:10:50	28,5	100	20,3	39,6	0,87	4,21	10,8	24,2
0,051	20:3,3:76,7	0,52	2,88	57,2	4,06	0,0	0,0	20,0	18,8
0,149	20:3,3:76,7	1,17	5,78	60,8	5,79	0,0	0,0	11,1	22,1
0,306	20:3,3:76,7	2,81	13,8	55,6	9,81	0,0	0,0	10,0	24,6
0,499	20:3,3:76,7	4,72	21,9	53,0	13,1	0,45	0,40	9,91	23,1
1,02	20:3,3:76,7	10,7	48,7	44,9	23,0	0,85	1,10	7,61	22,6
1,25	20:3,3:76,7	18,7	74,2	30,1	34,0	0,75	2,58	9,83	22,8
2,56	20:3,3:76,7	24,3	100	25,4	38,2	0,76	3,24	7,81	24,6
0,255	40:6,7:53,3	0,90	5,06	54,0	6,74	0,0	0,0	23,2	16,1
0,743	40:6,7:53,3	2,08	9,99	58,1	9,79	0,33	0,25	12,7	18,8
0,153	40:6,7:53,3	5,01	23,8	51,8	16,4	0,62	0,67	10,5	20,1
0,250	40:6,7:53,3	8,34	37,8	47,6	22,6	0,96	1,23	9,08	18,6
0,512	40:6,7:53,3	17,4	81,1	34,3	34,2	1,36	2,64	8,53	19,0
0,624	40:6,7:53,3	21,3	97,2	25,5	39,3	0,96	3,85	10,1	20,3
1,28	40:6,7:53,3	22,2	100	25,7	40,4	1,02	4,22	8,39	20,3
0,016	70:11,7: 18,3	1,47	7,90	50,2	10,7	0,0	0,86	25,6	12,7
0,042	70:11,7: 18,3	3,38	16,1	53,6	14,7	0,54	0,61	14,7	16,0
0,087	70:11,7: 18,3	8,42	38,6	44,9	25,1	1,04	1,63	10,9	16,3
0,143	70:11,7: 18,3	14,2	64,4	37,0	33,3	1,41	2,75	10,1	15,5
0,292	70:11,7: 18,3	20,9	100	28,4	40,6	1,46	4,26	8,26	17,1
0,357	70:11,7: 18,3	20,4	100	24,1	41,0	1,03	4,75	11,3	17,8
0,731	70:11,7: 18,3	20,9	100	24,7	41,5	1,12	5,02	10,0	17,6
0,051	20:2,5:77,5	0,42	2,92	60,9	0,0	0,0	0,0	20,3	18,8
0,149	20:2,5:77,5	0,97	5,89	63,5	5,43	0,0	0,0	10,3	20,8
0,306	20:2,5:77,5	2,39	14,7	58,2	9,19	0,0	0,0	9,31	23,3
0,499	20:2,5:77,5	4,00	23,1	56,1	12,3	0,43	0,34	8,99	21,8
1,02	20:2,5:77,5	9,09	51,3	48,4	21,5	0,83	0,96	6,89	21,4
1,25	20:2,5:77,5	15,5	75,8	34,3	33,1	0,78	2,45	8,51	20,9
2,56	20:2,5:77,5	19,9	100	29,9	37,3	0,81	3,08	6,77	22,2
0,255	40:5:55	0,70	4,70	56,0	5,81	0,0	0,0	22,01	16,2
0,743	40:5:55	1,62	9,71	62,2	8,83	0,0	0,0	10,9	18,0
0,153	40:5:55	4,03	23,9	55,6	14,9	0,59	0,56	9,36	19,0
0,250	40:5:55	6,71	37,8	51,9	20,6	0,92	1,03	8,14	17,4
0,512	40:5:55	14,0	80,7	39,6	31,9	1,39	2,33	8,28	17,5
0,624	40:5:55	17,7	97,0	29,5	38,9	1,02	3,76	8,53	18,3
1,28	40:5:55	18,5	100	29,7	39,9	1,09	4,05	7,12	18,1
0,015	70:8,8:21,2	1,05	7,26	54,1	8,92	0,0	0,67	23,1	13,3
0,042	70:8,8:21,2	2,49	15,0	58,5	12,8	0,51	0,44	12,2	15,5
0,087	70:8,8:21,2	6,28	36,2	50,6	22,0	1,00	1,27	9,53	15,7
0,143	70:8,8:21,2	10,5	58,6	44,0	29,4	1,42	2,19	8,58	14,5
0,292	70:8,8:21,2	17,0	100	32,9	39,3	1,54	4,00	6,97	15,4
0,357	70:8,8:21,2	17,1	100	27,7	41,3	1,10	4,75	9,37	18,9
0,731	70:8,8:21,2	17,6	100	28,3	41,7	1,20	4,99	8,28	15,5
0,041	40:3,88:56,1	0,91	7,60	62,4	8,58	0,0	0,0	10,5	18,6
0,090	40:3,88:56,1	2,20	18,3	58,6	12,0	0,37	0,37	8,91	19,7
0,172	40:3,88:56,1	5,12	38,9	55,5	18,8	0,83	0,87	6,45	17,6
0,336	40:3,88:56,1	10,6	81,6	43,1	31,0	1,15	2,22	6,15	16,4

0,077	40:2,91:57,1	1,05	9,66	73,0	11,4	0,30	0,32	10,8	4,29
0,154	40:2,91:57,1	2,25	17,3	65,9	16,3	0,54	0,62	7,12	9,53
0,257	40:2,91:57,1	4,43	35,0	57,4	21,0	0,74	1,02	6,41	13,4
0,514	40:2,91:57,1	8,03	64,2	48,3	29,3	1,04	1,94	6,22	13,2
0,077	40:2,44:57,56	0,94	9,93	74,5	10,8	0,29	0,28	10,0	4,11
0,154	40:2,44:57,56	2,00	19,5	67,8	15,6	0,52	0,56	6,58	8,97
0,257	40:2,44:57,56	3,94	36,4	59,3	19,8	0,70	0,91	5,92	13,4
0,514	40:2,44:57,56	7,09	66,1	50,8	27,5	1,00	1,74	5,60	13,3
0,154	40:2,1:57,9	1,85	19,5	67,7	15,6	0,49	0,50	6,00	10,7
0,257	40:2,1:57,9	3,73	34,1	58,5	18,2	0,65	0,81	9,03	12,8
0,514	40:2,1:57,9	6,34	68,3	53,3	26,5	0,97	1,61	5,21	12,4

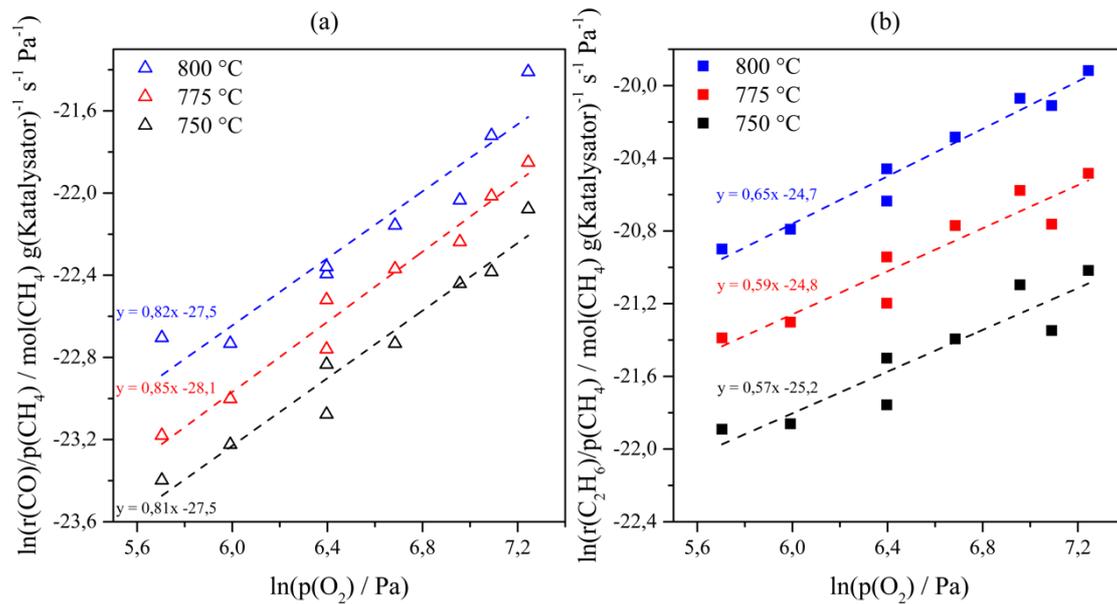


Abbildung A2- 10: Darstellung der Abhängigkeit der (a) CO- und (b) C₂H₆-Bildungsrate vom Sauerstoffpartialdruck bei 750, 775 und 800 °C.

Tabelle A2- 8: Ergebnisse der Methanoxidation am Na-W-Mn/SiO₂-Katalysator bei 800 °C bei Zugabe von 5 Vol.-%-H₂O zum Feed mit 0,01, 0,03, 0,06, 0,10 und 0,20 g Katalysator bei p(Gesamt) = 1,2 bar. Die Angabe der modifizierten Kontaktzeit ($\tau(\text{CH}_4)$) erfolgt in der Einheit $\text{g}\cdot\text{ml}(\text{CH}_4)^{-1}\cdot\text{s}$. Die Angabe der Gaszusammensetzung, der Selektivität und der Umsätze erfolgt in %.

$\tau(\text{CH}_4)$	CH ₄ :O ₂ :N ₂	X(CH ₄)	X(O ₂)	S(C ₂ H ₆)	S(C ₂ H ₄)	S(C ₃ H ₈)	S(C ₃ H ₆)	S(CO)	S(CO ₂)
0,045	40:6,67:48,3	5,35	13,0	48,1	26,8	0,65	2,31	16,3	5,73
0,133	40:6,67:48,3	12,5	49,1	31,5	37,9	0,75	3,17	14,5	12,0
0,266	40:6,67:48,3	16,0	66,9	31,8	407	1,09	3,61	11,3	11,3
0,452	40:6,67:48,3	20,0	88,5	25,2	45,1	0,95	4,27	12,1	12,0
0,924	40:6,67:48,3	21,5	99,4	21,6	46,2	0,72	5,10	10,6	14,7
0,045	40:4,44:50,6	4,09	11,3	55,9	24,8	0,74	1,43	11,4	5,43
0,133	40:4,44:50,6	9,32	47,3	40,8	37,8	0,95	3,06	10,6	6,40
0,266	40:4,44:50,6	12,6	58,4	38,5	40,0	1,26	3,46	7,71	8,96
0,452	40:4,44:50,6	15,8	88,0	31,4	43,2	1,08	4,08	8,55	11,3
0,924	40:4,44:50,6	16,5	99,4	27,2	46,0	0,78	5,05	7,80	12,5
0,045	40:3,33:51,7	3,68	20,4	58,0	22,7	0,76	1,27	9,87	7,19
0,133	40:3,33:51,7	8,13	50,7	44,8	35,2	1,00	2,80	9,34	6,66

0,266	40:3,33:51,7	11,1	72,0	41,6	37,5	1,28	3,19	7,31	8,88
0,452	40:3,33:51,7	13,3	90,2	36,1	41,7	1,15	3,88	7,38	9,33
0,924	40:3,33:51,7	13,8	100	30,9	44,1	0,81	4,73	6,95	11,8

Tabelle A2- 9: Ergebnisse der Methanoxidation am Na-W-Mn/SiO₂ Katalysator bei 800 °C bei Zugabe von 15 Vol.-%-H₂O zum Feed mit 0,01, 0,03, 0,06, 0,10 und 0,20 g Katalysator bei p(Gesamt) = 1,2 bar. Die Angabe der modifizierten Kontaktzeit ($\tau(\text{CH}_4)$) erfolgt in der Einheit $\text{g}\cdot\text{ml}(\text{CH}_4)^{-1}\cdot\text{s}$. Die Angabe der Gaszusammensetzung, der Selektivität und der Umsätze erfolgt in %.

$\tau(\text{CH}_4)$	CH ₄ :O ₂ :N ₂	X(CH ₄)	X(O ₂)	S(C ₂ H ₆)	S(C ₂ H ₄)	S(C ₃ H ₈)	S(C ₃ H ₆)	S(CO)	S(CO ₂)
0,045	40:6,67:38,3	7,01	25,5	45,5	30,5	0,82	2,06	16,4	3,67
0,133	40:6,67:38,3	15,2	59,1	28,4	41,9	0,81	3,52	17,5	7,66
0,266	40:6,67:38,3	19,7	80,1	27,7	42,4	1,11	3,81	12,6	12,0
0,452	40:6,67:38,3	22,7	94,0	23,6	44,9	0,96	4,32	12,9	12,7
0,924	40:6,67:38,3	22,7	99,0	20,9	45,8	0,69	5,06	11,9	16,4
0,045	40:4,44:40,6	5,55	27,4	52,4	28,4	0,94	2,06	11,5	4,77
0,133	40:4,44:40,6	11,8	60,5	36,3	40,6	1,00	3,39	11,7	6,29
0,266	40:4,44:40,6	15,5	78,3	34,3	42,0	1,28	3,75	9,06	9,22
0,452	40:4,44:40,6	17,5	94,8	30,2	44,4	1,11	4,22	8,57	10,4
0,924	40:4,44:40,6	17,2	100	26,3	45,8	0,77	4,92	8,86	12,1
0,045	40:3,33:41,7	4,71	25,1	56,9	27,0	0,98	1,94	9,28	3,75
0,133	40:3,33:41,7	9,92	61,0	41,4	38,5	1,09	3,16	9,25	6,13
0,266	40:3,33:41,7	13,0	84,0	39,0	40,8	1,36	3,56	7,21	7,57
0,452	40:3,33:41,7	14,6	95,5	33,7	43,2	1,12	4,16	6,86	10,3
0,924	40:3,33:41,7	14,1	100	30,5	45,1	0,80	4,77	7,16	10,7

Tabelle A2- 10: Ergebnisse der Methanoxidation am Na-W-Mn/SiO₂ Katalysator bei 750 °C bei Zugabe von 30 Vol.-%-H₂O zum Feed mit 0,01, 0,03, 0,06, 0,10 und 0,20 g Katalysator bei p(Gesamt) = 1,2 bar. Die Angabe der modifizierten Kontaktzeit ($\tau(\text{CH}_4)$) erfolgt in der Einheit $\text{g}\cdot\text{ml}(\text{CH}_4)^{-1}\cdot\text{s}$. Die Angabe der Gaszusammensetzung, der Selektivität und der Umsätze erfolgt in %.

$\tau(\text{CH}_4)$	CH ₄ :O ₂ :N ₂	X(CH ₄)	X(O ₂)	S(C ₂ H ₆)	S(C ₂ H ₄)	S(C ₃ H ₈)	S(C ₃ H ₆)	S(CO)	S(CO ₂)
0,073	40:6,67: 23,3	5,34	9,90	47,5	22,0	0,72	1,21	16,7	11,9
0,166	40:6,67: 23,3	9,43	30,5	41,4	28,4	1,12	1,93	12,6	14,4
0,346	40:6,67: 23,3	15,3	60,8	31,1	35,0	1,25	2,83	12,6	17,2
0,662	40:6,67: 23,3	19,7	84,9	28,6	38,7	1,48	3,26	10,7	17,3
1,19	40:6,67:23,3	21,8	99,1	26,9	39,6	1,45	3,67	9,46	18,9
0,073	40:4,44: 25,6	4,27	21,8	55,5	21,4	0,90	1,09	12,6	8,62
0,166	40:4,44: 25,6	7,82	40,4	47,3	27,9	1,44	1,88	9,50	12,0
0,346	40:4,44: 25,6	12,4	69,8	38,2	35,0	1,62	2,79	8,92	13,5
0,662	40:4,44: 25,6	15,6	89,4	35,2	37,7	1,85	3,23	7,84	14,2
1,19	40:4,44:25,6	16,5	99,5	33,8	38,7	1,77	3,51	7,07	15,1
0,073	40:3,33: 26,7	3,68	20,3	59,5	20,4	0,96	0,44	11,0	7,70
0,166	40:3,33: 26,7	6,77	42,3	51,9	26,2	1,58	1,67	7,70	11,0
0,346	40:3,33: 26,7	10,6	72,0	43,3	33,7	1,80	2,59	7,22	11,5
0,662	40:3,33: 26,7	13,3	91,1	40,7	36,8	2,04	2,98	6,08	11,4
1,19	40:3,33:26,7	13,7	100	38,7	36,9	1,88	3,16	6,01	13,3

Tabelle A2- 11: Ergebnisse der Methanoxidation am Na-W-Mn/SiO₂ Katalysator bei 775 °C bei Zugabe von 30 Vol.-%-H₂O zum Feed mit 0,01, 0,03, 0,06, 0,10 und 0,20 g Katalysator bei p(Gesamt) = 1,2 bar. Die Angabe der modifizierten Kontaktzeit ($\tau(\text{CH}_4)$) erfolgt in der Einheit $\text{g}\cdot\text{ml}(\text{CH}_4)^{-1}\cdot\text{s}$. Die Angabe der Gaszusammensetzung, der Selektivität und der Umsätze erfolgt in %.

$\tau(\text{CH}_4)$	CH ₄ :O ₂ :N ₂	X(CH ₄)	X(O ₂)	S(C ₂ H ₆)	S(C ₂ H ₄)	S(C ₃ H ₈)	S(C ₃ H ₆)	S(CO)	S(CO ₂)
0,051	40:6,67: 23,3	5,84	17,7	50,4	26,1	0,85	1,26	14,3	7,21
0,116	40:6,67: 23,3	10,8	37,1	40,4	33,7	1,24	2,4	11,7	10,6
0,242	40:6,67: 23,3	17,1	67,5	30,1	40,3	1,23	3,27	12,0	13,2
0,464	40:6,67: 23,3	21,7	89,4	27,7	43,1	1,42	3,66	10,3	13,9
0,835	40:6,67:23,3	22,3	99,5	27,0	44,4	1,32	1,35	9,67	16,2
0,051	40:4,44: 25,6	4,96	21,6	55,0	24,3	0,95	1,46	10,6	7,72
0,116	40:4,44: 25,6	8,77	40,6	47,0	31,6	1,45	2,17	8,65	9,15
0,242	40:4,44: 25,6	13,6	70,9	37,5	38,8	1,49	3,08	8,51	10,5
0,464	40:4,44: 25,6	17,1	92,6	34,9	41,8	1,67	2,53	7,20	10,9
0,835	40:4,44:25,6	17,3	100	33,3	41,8	1,46	3,80	6,99	12,7
0,051	40:3,33: 26,7	4,48	20,7	58,4	24,5	1,01	1,38	9,22	5,60
0,116	40:3,33: 26,7	7,42	39,2	52,2	29,9	1,56	1,93	7,14	7,30
0,242	40:3,33: 26,7	11,4	72,0	43,1	37,1	1,62	2,84	6,74	8,61
0,464	40:3,33: 26,7	14,3	94,8	40,0	40,3	1,77	3,33	5,57	9,00
0,835	40:3,33:26,7	14,5	100	37,9	40,6	1,53	3,56	5,65	10,7

Tabelle A2- 12: Ergebnisse der Methanoxidation am Na-W-Mn/SiO₂ Katalysator bei 800 °C bei Zugabe von 30 Vol.-%-H₂O zum Feed mit 0,01, 0,03, 0,06, 0,10 und 0,20 g Katalysator bei p(Gesamt) = 1,2 bar. Die Angabe der modifizierten Kontaktzeit ($\tau(\text{CH}_4)$) erfolgt in der Einheit $\text{g}\cdot\text{ml}(\text{CH}_4)^{-1}\cdot\text{s}$. Die Angabe der Gaszusammensetzung, der Selektivität und der Umsätze erfolgt in %.

$\tau(\text{CH}_4)$	CH ₄ :O ₂ :N ₂	X(CH ₄)	X(O ₂)	S(C ₂ H ₆)	S(C ₂ H ₄)	S(C ₃ H ₈)	S(C ₃ H ₆)	S(CO)	S(CO ₂)
0,029	40:6,67: 23,3	8,12	21,0	45,5	32,6	0,83	2,13	13,6	5,40
0,066	40:6,67: 23,3	9,95	25,9	45,5	34,3	1,24	2,34	10,1	6,58
0,138	40:6,67: 23,3	16,2	49,8	34,0	41,5	1,23	3,18	11,1	8,97
0,265	40:6,67: 23,3	22,5	86,7	27,8	46,2	1,27	3,80	10,5	10,4
0,477	40:6,67:23,3	24,2	98,5	26,1	46,8	1,16	4,20	9,81	11,9
0,029	40:4,44: 25,6	6,64	31,4	51,5	31,5	0,93	1,93	10,6	3,54
0,066	40:4,44: 25,6	7,95	35,9	52,2	31,6	1,38	1,95	7,45	5,40
0,138	40:4,44: 25,6	12,8	60,9	41,2	39,4	1,42	2,91	7,93	7,21
0,265	40:4,44: 25,6	17,7	89,6	35,1	44,1	1,48	3,56	7,41	8,34
0,477	40:4,44:25,6	18,5	98,8	33,2	45,0	1,31	3,88	7,06	9,60
0,029	40:3,33: 26,7	5,78	32,7	55,3	30,8	0,96	1,24	8,82	2,88
0,066	40:3,33: 26,7	6,74	37,1	57,0	30,0	1,42	1,77	6,26	3,54
0,138	40:3,33: 26,7	10,9	64,4	45,7	37,4	1,51	2,68	6,33	6,40
0,265	40:3,33: 26,7	14,8	91,6	40,4	42,1	1,57	3,29	5,61	7,0
0,477	40:3,33:26,7	15,2	99,1	38,4	42,9	1,37	3,54	5,57	7,96
0,279	40:2,67:27:3	9,70	74,2	53,9	31,2	1,89	1,96	2,83	7,63
0,425	40:2,67:27:3	11,9	97,0	46,9	34,0	1,64	2,35	5,20	9,11
0,868	40:2,67:27:3	12,9	100	44,4	38,1	1,53	2,99	3,86	8,25
0,279	40:2,22:27,8	8,74	77,8	55,5	29,0	1,78	1,73	4,45	7,02
0,425	40:2,22:27,8	10,2	97,2	50,4	32,5	1,57	2,14	4,44	8,19
0,868	40:2,22:27,8	10,5	100	50,2	32,4	1,63	2,15	4,27	8,74

Tabelle A2- 13: Ergebnisse der Methanoxidation am Na-W-Mn/SiO₂ Katalysator bei 800 °C bei Zugabe von 50 Vol.-%-H₂O zum Feed mit 0,03, 0,06 und 0,20 g Katalysator bei p(Gesamt) = 1,2 bar. Die Angabe der modifizierten Kontaktzeit ($\tau(\text{CH}_4)$) erfolgt in der Einheit g·ml(CH₄)⁻¹·s. Die Angabe der Gaszusammensetzung, der Selektivität und der Umsätze erfolgt in %.

$\tau(\text{CH}_4)$	CH ₄ :O ₂ :N ₂	X(CH ₄)	X(O ₂)	S(C ₂ H ₆)	S(C ₂ H ₄)	S(C ₃ H ₈)	S(C ₃ H ₆)	S(CO)	S(CO ₂)
0,141	40:6,67:3,33	15,6	60,0	26,8	44,7	0,72	3,27	18,2	6,37
0,438	40:6,67: 3,33	22,3	88,6	23,1	46,1	0,81	3,84	16,0	8,57
0,885	40:6,67: 3,33	23,4	98,2	23,7	46,4	0,88	4,16	12,7	9,95
0,045	40:4,44:5,56	11,9	57,4	35,4	43,6	0,89	3,27	11,1	4,85
0,452	40:4,44: 5,56	16,9	88,9	30,7	47,6	0,95	3,87	9,39	6,53
0,924	40:4,44: 5,56	17,9	98,5	29,9	46,6	0,95	4,06	8,74	7,78
0,045	40:3,33:6,67	9,87	57,8	41,4	41,2	0,97	3,00	8,61	3,80
0,452	40:3,33: 6,67	14,0	89,6	35,4	45,4	0,98	3,64	7,93	5,30
0,924	40:3,33: 6,67	14,8	98,7	34,0	44,5	0,94	3,76	7,53	6,60

Tabelle A2- 14: Ergebnisse der Methanoxidation am Na-W-Mn/SiO₂ Katalysator bei 800 °C bei Zugabe von 5 Vol.-%-CO₂ zum Feed mit 0,01, 0,03, 0,06, 0,10 und 0,20 g Katalysator bei p(Gesamt) = 1,2 bar. Die Angabe der modifizierten Kontaktzeit ($\tau(\text{CH}_4)$) erfolgt in der Einheit g·ml(CH₄)⁻¹·s. Die Angabe der Gaszusammensetzung, der Selektivität und der Umsätze erfolgt in %.

$\tau(\text{CH}_4)$	CH ₄ :O ₂ :N ₂	X(CH ₄)	X(O ₂)	S(C ₂ H ₆)	S(C ₂ H ₄)	S(C ₃ H ₈)	S(C ₃ H ₆)	S(CO)	S(CO ₂)
0,027	40,0:6,67:48,3	0,95	3,95	49,5	7,62	0,0	0,0	21,4	21,5
0,079	40,0:6,67:48,3	2,27	10,2	55,0	13,5	0,28	0,48	15,8	14,9
0,166	40,0:6,67:48,3	4,98	22,7	49,1	19,3	0,56	0,95	18,3	11,8
0,262	40,0:6,67:48,3	8,81	39,9	46,8	24,5	1,04	1,39	17,1	9,17
0,512	40,0:6,67:48,3	18,2	86,8	31,4	36,3	1,22	3,08	18,9	9,07

A2.4 Berechnung des Brennwertes der Produktgase

Der Brennwert des Produktgases wurde unter der Annahme berechnet, dass bei realer Verwendung kein Inertgas genutzt und H₂O auskondensiert wird. Daher wurden die Anteile an N₂ und H₂O für die Berechnung nicht berücksichtigt.

Die Berechnung des Brennwertes erfolgte nach Gleichung A2.4.1

$$H_{s,s} = \sum \chi_i \cdot H_{s,i} , i - \text{Einzelkomponente im Produktgas } S \quad (\text{A2.4.1})$$

$$\chi_i = \frac{\chi_i}{\sum \chi_i} \quad (\text{A2.4.2})$$

(χ_i – Molenbruch der Komponente i)

Die in Abbildung 2-3 (b) dargestellten Brennwerte $H_{s,i}$ wurden für die Berechnungen genutzt.

Tabelle A2- 15: Übersicht der erzielten Brennwerte (H_s) bei 750 °C und einem Gesamtdruck von 1,25 bar. Die Angabe der modifizierten Kontaktzeit ($\tau(\text{CH}_4)$) erfolgt in der Einheit $\text{g}\cdot\text{ml}(\text{CH}_4)^{-1}\cdot\text{s}$ und die Angabe der Gaszusammensetzung in Vol.%, der Selektivität und der Umsätze erfolgt in %.

$\tau(\text{CH}_4)$	$\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2$	$X(\text{CH}_4)$	$X(\text{O}_2)$	$S(\text{C}_{2+})$	$S(\text{CO}_x)$	H_s / kWhm^{-3}
1,19	40: 6,67: 30: 23,3	21,8	99,1	71,6	28,4	11,13
1,19	40: 4,44: 30: 25,6	16,5	99,5	77,9	22,1	11,29
1,19	40: 3,33: 30: 26,7	13,7	100	80,7	19,3	11,32

Tabelle A2- 16: Übersicht der erzielten Brennwerte (H_s) bei 775 °C und einem Gesamtdruck von 1,25 bar. Die Angabe der modifizierten Kontaktzeit ($\tau(\text{CH}_4)$) erfolgt in der Einheit $\text{g}\cdot\text{ml}(\text{CH}_4)^{-1}\cdot\text{s}$ und die Angabe der Gaszusammensetzung in Vol.%, der Selektivität und der Umsätze erfolgt in %.

$\tau(\text{CH}_4)$	$\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2$	$X(\text{CH}_4)$	$X(\text{O}_2)$	$S(\text{C}_{2+})$	$S(\text{CO}_x)$	H_s / kWhm^{-3}
0,835	40: 6,67: 30: 23,3	22,3	99,5	74,1	25,9	11,20
0,835	40: 4,44: 30: 25,6	17,3	100	80,3	19,7	11,36
0,835	40: 3,33: 30: 26,7	14,5	100	83,6	16,4	11,40

Tabelle A2- 17: Übersicht der erzielten Brennwerte (H_s) bei 800 °C und einem Gesamtdruck von 1,25 bar. Die Angabe der modifizierten Kontaktzeit ($\tau(\text{CH}_4)$) erfolgt in der Einheit $\text{g}\cdot\text{ml}(\text{CH}_4)^{-1}\cdot\text{s}$ und die Angabe der Gaszusammensetzung in Vol.%, der Selektivität und der Umsätze erfolgt in %.

$\tau(\text{CH}_4)$	$\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2$	$X(\text{CH}_4)$	$X(\text{O}_2)$	$S(\text{C}_{2+})$	$S(\text{CO}_x)$	H_s / kWhm^{-3}
0,477	40: 6,67: 30: 23,3	24,2	98,5	78,3	27,7	11,38
0,477	40: 4,44: 30: 25,6	18,5	98,8	83,3	16,7	11,47
0,477	40: 3,33: 30: 26,7	15,2	99,1	86,5	13,5	11,48
0,868	40: 2,67: 30: 26,7	12,9	100	87,9	12,1	11,46
0,868	40: 2,22: 30: 26,7	10,5	100	87,0	13,0	11,45

A3 Methanoxidation zu Formaldehyd

A3.1 Synthese der Trägermaterialien und der VO_x-Katalysatoren

Die Darstellung der vier Trägermaterialien erfolgte in Anlehnung an die von Igelsia *et al.*¹⁸⁷ beschriebene Methode zur Herstellung von Zr-SBA-15. Um die ausgewählten Dotierungselemente in das SiO₂-Netzwerk zu integrieren, musste eine Modifizierung der Methode vorgenommen werden. Diese bestand in der Anhebung des pH-Werts der Syntheselösung von pH~0 auf pH~8 zur Bildung von Metalloxid- bzw. Metallhydroxiden. In einem 500 ml Rundkolben wurden 8,0 g Poly(Ethylenglykol)-Block-Poly(Propylenglykol)-Block-Poly(Ethylenglykol) (Pluronic® P123, Sigma Aldrich, LOT#MKBS9793V, Mn~5800) in 240 g entionisiertem Wasser bei 40 °C unter starken Rühren gelöst. Zu der vorgelegten Lösung wurden 2,47 mmol Metallchlorid (TiCl₄ (Merck, Reinheit: zur Synthese, gelagert bei 6 °C), FeCl₂ 2H₂O (Sigma Aldrich, Reinheit >99%) bzw. ZnCl₂ (wasserfrei, Strem Chemicals, Reinheit > 99%, gelagert unter Argon)) zugegeben und 1 h bei 35 °C gerührt. Anschließend wurden 83,3 mmol Tetraethylorthosilicat (TEOS, Sigma Aldrich, LOT#WXBB7674V, Reinheit 98%) zugegeben. Die hergestellte Lösung wurde über 20 h isotherm bei 35 °C gerührt. Nach Ablauf der Reifungszeit wurde der pH-Wert durch tropfenweise Zugabe von NH₃-Lösung (25 Gew.%, Fisher Scientific) von pH 1,77, 3,13 bzw. 4,47 (Ti, Fe bzw. Zn) auf pH-8 eingestellt. Die Suspension wurde unter starkem Rühren weitere 4h bei 35 °C behandelt. Im nächsten Schritt wurde die Suspension in einen 500 ml Autoklaven überführt und für weitere 24 h bei 100 °C hydrothermal behandelt. Anschließend wurde die Suspension durch Filtration von der überstehenden Lösung getrennt und mit entionisiertem Wasser Chlorid-ionenfrei (Chlorid-Ionen Nachweis mit AgNO₃ Lösung) gewaschen. Der Feststoff wurde bei 80 °C getrocknet und bei 625 °C für 16 h kalziniert (Heizrate 1 K·min⁻¹, unter statischer Luftatmosphäre). Die erzielten Ausbeuten sind in Tabelle A3- 1 wiedergegeben.

Zur Darstellung der Trägermaterialien mit verschiedenen Zn-Gehalten wurde die Menge an zugegebenen ZnCl₂ (0,673, 1,35, 3,62 mmol) variiert und nach dem gleichen Syntheseprotokoll verfahren. Die Darstellung des Referenz SBA-15 erfolgte ebenfalls nach der gleichen Methode, jedoch wurde anstelle von 240 g entionisiertem Wasser 240 g 2M HCl verwendet.

Die VO_x-Funktionalisierung der Trägermaterialien wurde mit einer oberflächensensitiven „Grafting-Methode“ durchgeführt. Genutzt wurde eine von Baltes *et al.*¹⁸¹ beschriebene Methode zum Grafting von VO(acac)₂ auf MCM-48. Eine schematische Darstellung der Interaktionen von VO(acac)₂ mit der SiO₂-Oberfläche und die beim Waschen stattfindende Reaktion von H₂O mit ausgebildetem Komplex zeigt Abbildung A3- 1. Die von Baltes *et al.*¹⁸¹ beschriebenen Methode wurde in einer modifizierten Form verwendet, eine genaue Vorgehensweise wird unten beschrieben.

Die verwendeten Trägermaterialien wurden vor der VO_x-Funktionalisierung bei 110 °C für 14 h getrocknet und in 250 ml Rundkolben unter Argon-Atmosphäre überführt. Die zum Grafting verwendete V-haltige Lösung wurde nach der folgenden Prozedur hergestellt: i) 2,7 g Vanadylacetylacetonat (VO(acac)₂, Strem Chemical, Reinheit >99%, wasserfrei, gelagert unter Argon) wurden in 1 l Toluol (wasserfrei) gelöst, ii) für 18 h unter Argon Atmosphäre gerührt und iii) 30 min auf 70 °C erwärmt, um VO(acac)₂ vollständig zu lösen (dunkelblaue Lösung). Das VO(acac)₂ Grafting erfolgte durch Zugabe der VO(acac)₂ Lösung (100 ml·g(Träger)⁻¹) zum Trägermaterial unter Argon-Atmosphäre. Die entstandene Suspension wurde für 5 h bei 25 °C gerührt. Nach Ablauf der Zeit wurde der nun schwarze Feststoff von der überstehenden Lösung durch Filtration getrennt und mit technischem Toluol solange gewaschen bis das Filtrat farblos war. Anschließend erfolgte eine erste Trocknung an Luft bei Raumtemperatur für 2 h, bevor der nun hellbraune Feststoff bei 90 °C für 12 h getrocknet

wurde. Die abschließende Kalzinierung erfolgte unter statischer Luftatmosphäre bei 625 °C für 16 h (Heizrata 1 K·min⁻¹). Die erzielten Ausbeuten sind in Tabelle A3- 1 wiedergegeben.

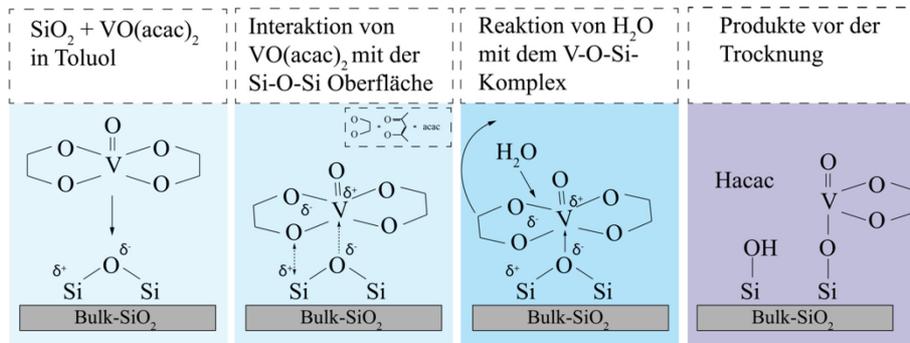


Abbildung A3- 1: Schematische Darstellung der während des Graftings von VO(acac)₂ in Toluol auf SiO₂ stattfindenden Reaktionen, modifizierte Darstellung der Referenz 181.

A3.2 Charakterisierung der Materialeigenschaften

Tabelle A3- 1: Übersicht der erzielten Ausbeuten der verschiedenen Materialien und der optischen Färbungen der Materialien.

Probe	Ausbeute/ g	Farbe
SBA-15	4,87	farblos
V/SBA-15	n.B.	hellgelb
Ti-SiO ₂	5,14	farblos
V/Ti-SiO ₂	n.B.	hellgelb
Fe-SiO ₂	5,00	hellorange
V/Fe-SiO ₂	n.B.	hellgelb
Zn-SiO ₂	5,03	farblos
V/Zn-SiO ₂	n.B.	hellgelb

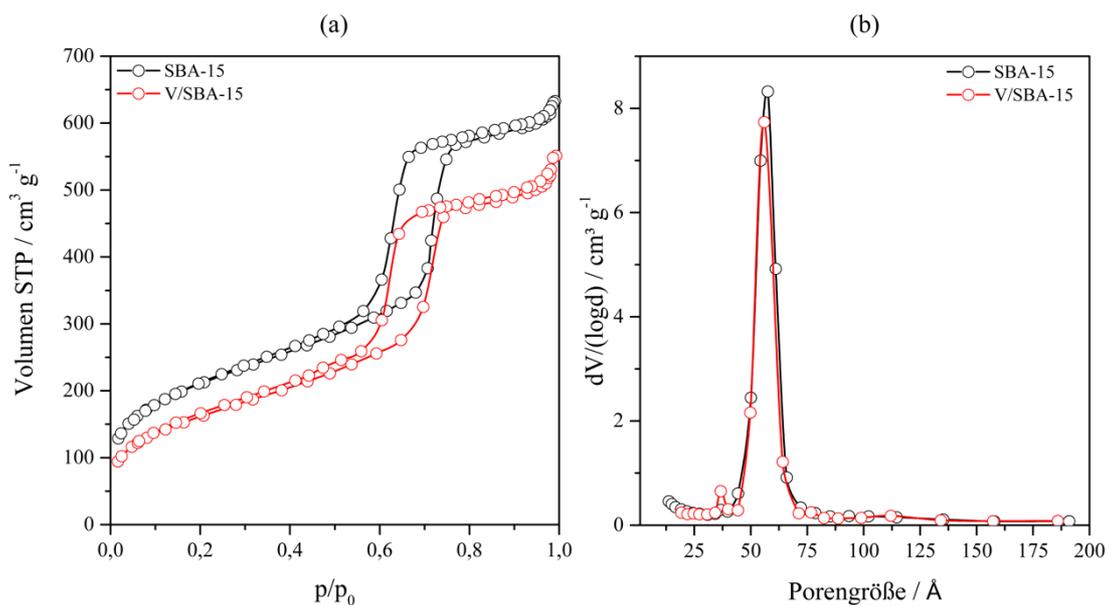


Abbildung A3- 2: (a) N₂-Sorptionsisothermen und (b) Verteilung der Porengrößen nach Auswertung mit der BJH-Methode von SBA-15 sowie V/SBA-15.

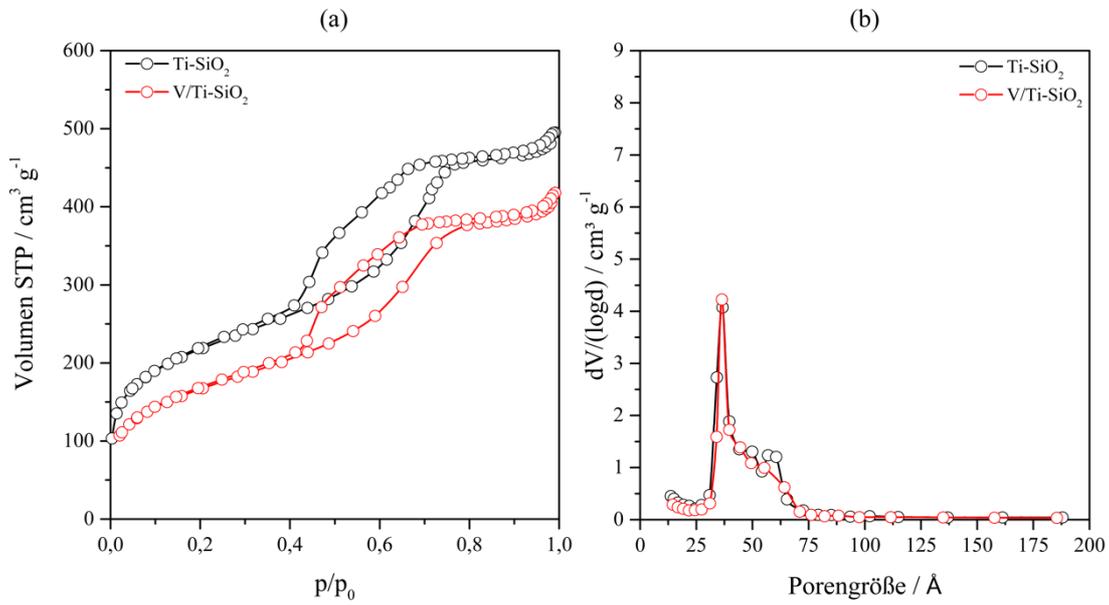


Abbildung A3- 3: (a) N₂-Sorptionisothermen und (b) Verteilung der Porengrößen nach Auswertung mit der BJH-Methode von Ti-SiO₂ sowie V/Ti-SiO₂.

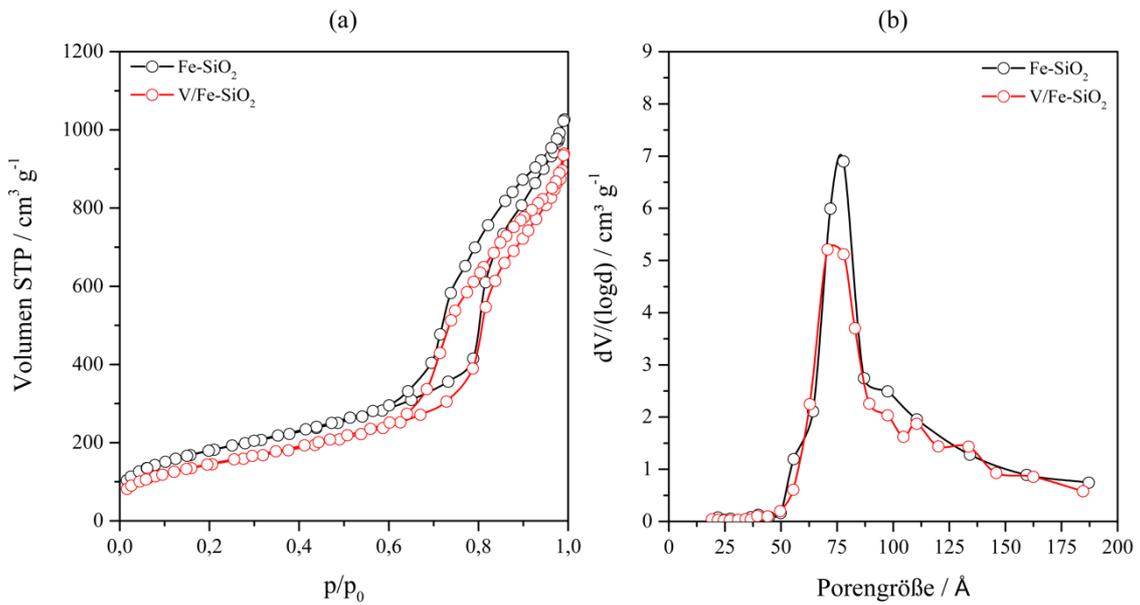


Abbildung A3- 4: (a) N₂-Sorptionisothermen und (b) Verteilung der Porengrößen nach Auswertung mit der BJH-Methode von Fe-SiO₂ sowie V/Fe-SiO₂.

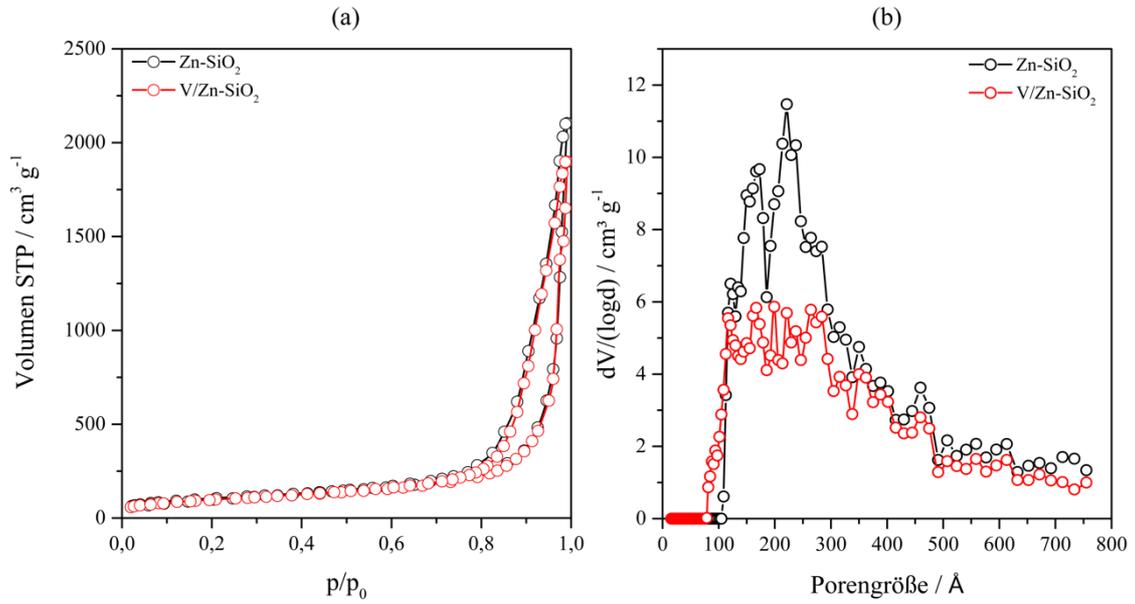


Abbildung A3- 5: (a) N₂-Sorptionisothermen und (b) Verteilung der Porengrößen die nach der NLDFT-Methode berechnet wurde von Zn-SiO₂ sowie V/Zn-SiO₂.

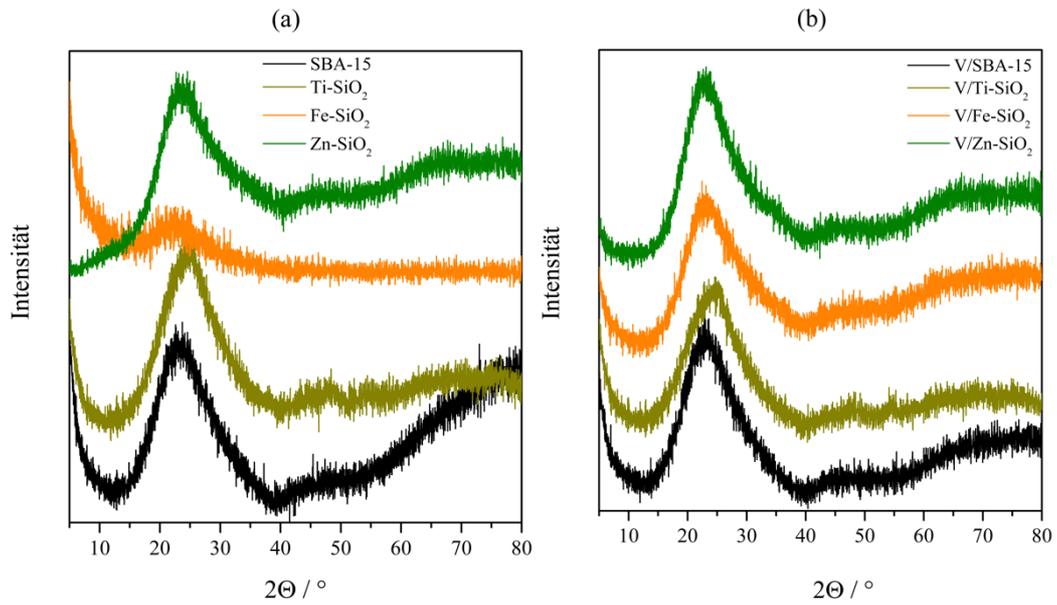


Abbildung A3- 6: Röntgenbeugung im Bereich von 5-80 2θ an den Trägern (a) und den VO_x/Trägerkatalysatoren (b).

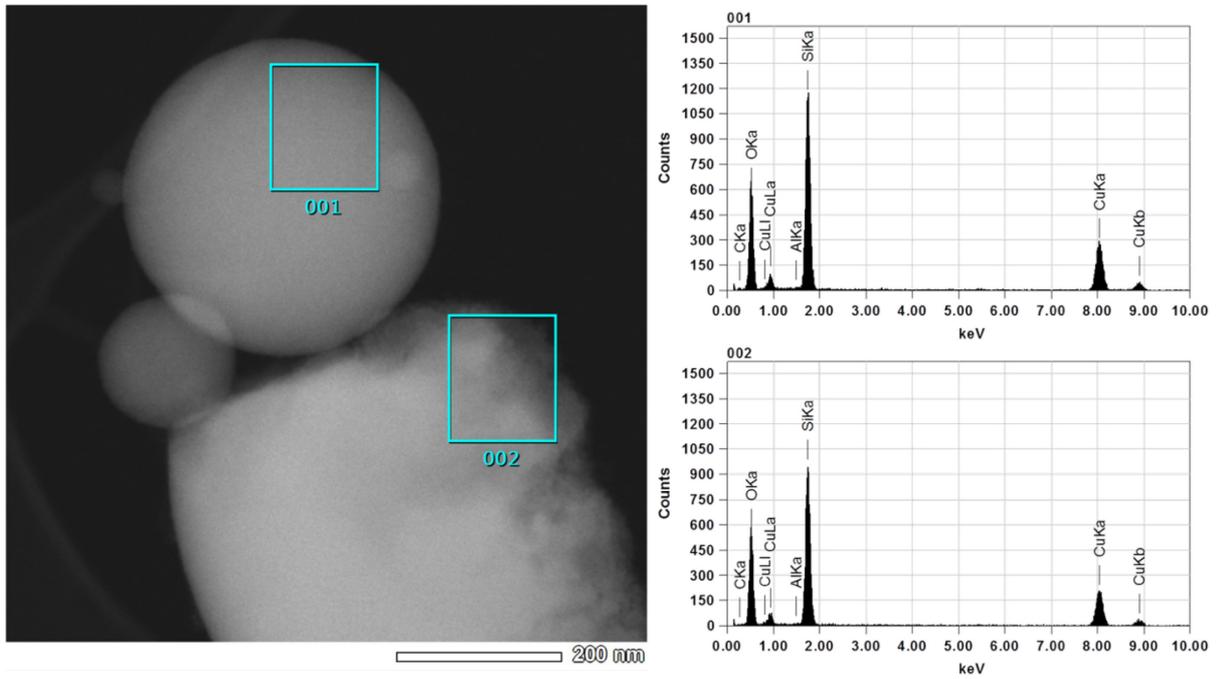


Abbildung A3- 7: EDX-Untersuchung an SBA-15 Partikeln, links dargestellt die untersuchten Bereiche des Materials und rechts dargestellt die zugehörigen Spektren.

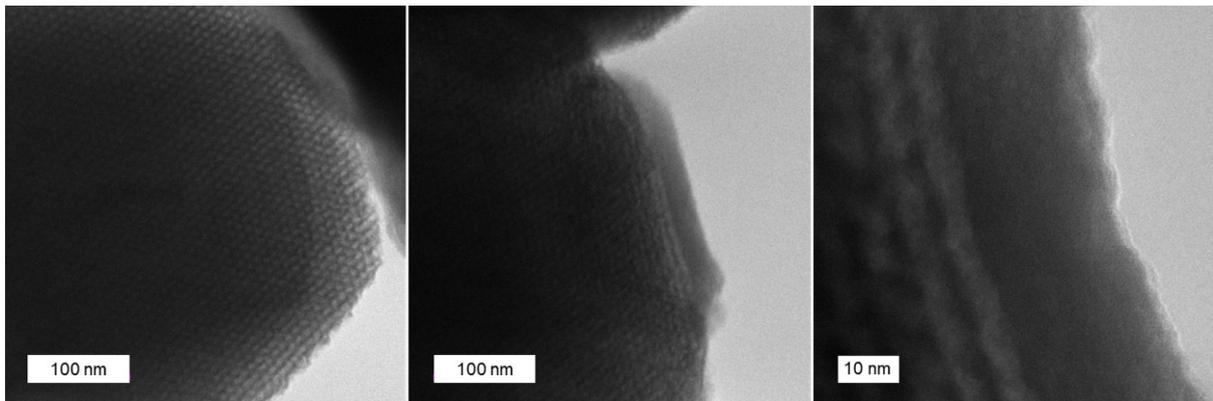


Abbildung A3- 8: TEM (Hellfeldaufnahme) der ausgebildeten hexagonalen Poren im Ti-SiO₂ (links). Die mittlere und rechte TEM-Aufnahmen zeigen die Ausbildung von ungeordneten Strukturen an den geordneten Strukturen.

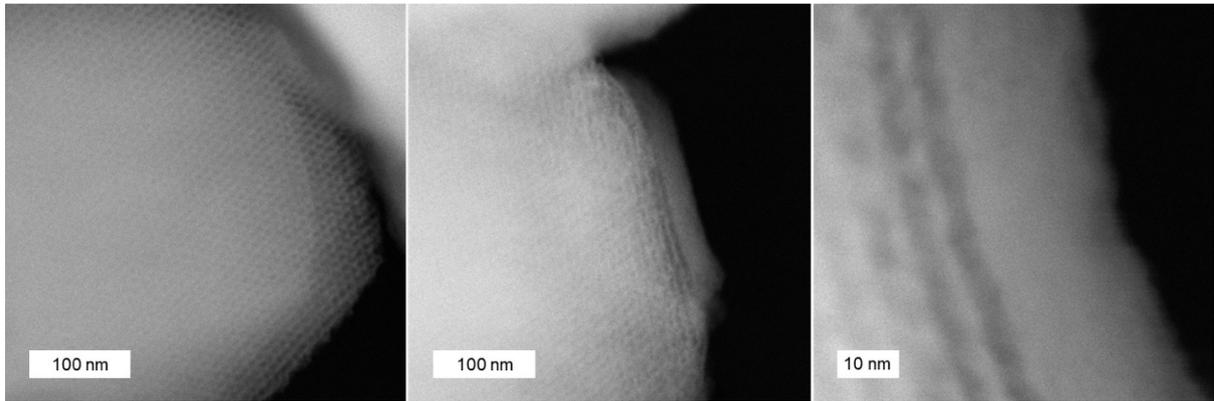


Abbildung A3- 9: TEM (Dunkelfeldaufnahme) der ausgebildeten hexagonalen Poren im Ti-SiO₂ (links). Die mittlere und rechte TEM-Aufnahmen zeigen die Ausbildung von ungeordneten Strukturen an den geordneten Strukturen.

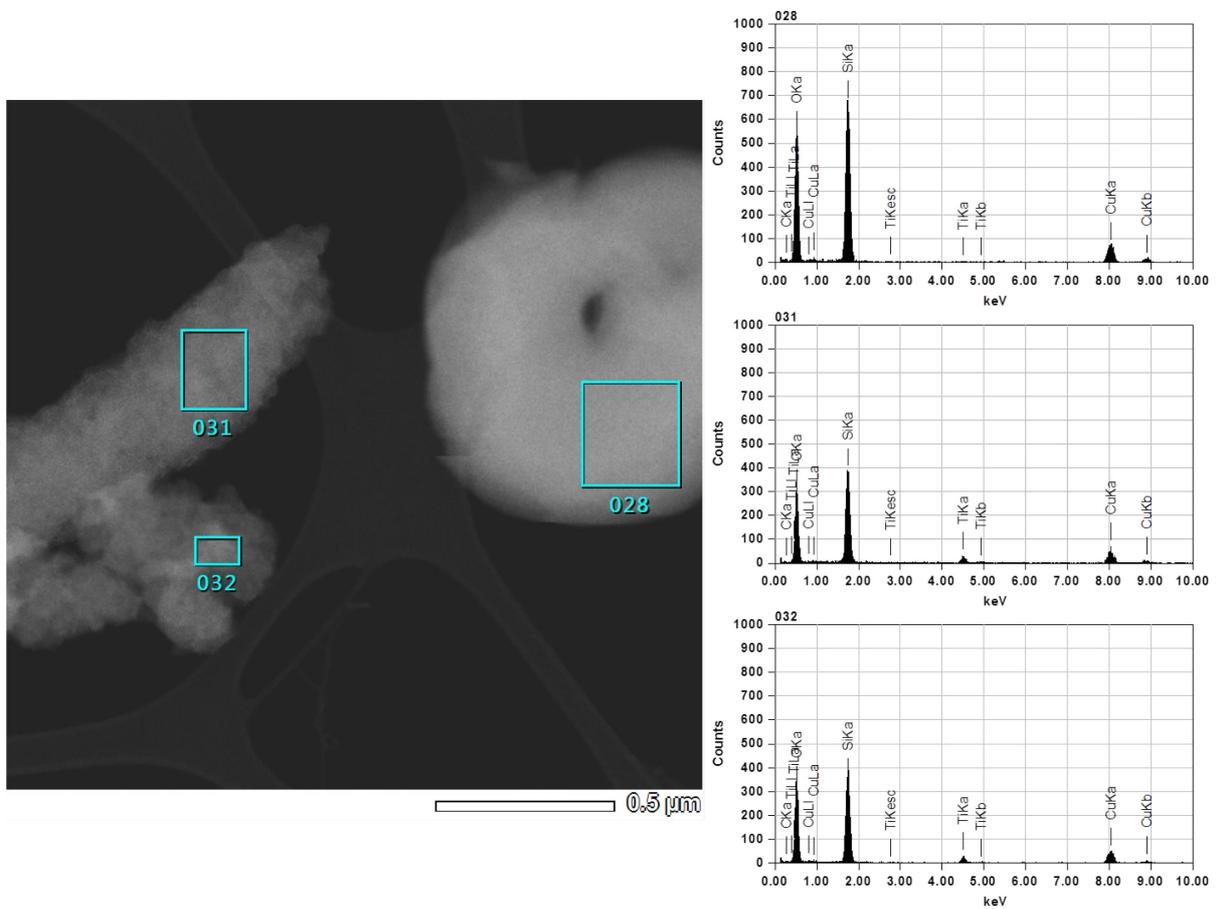


Abbildung A3- 10: EDX-Untersuchung an verschiedenen Formen der Ti-SiO₂ Partikeln, links dargestellt die untersuchten Bereiche des Materials und rechts dargestellt die zugehörigen Spektren.

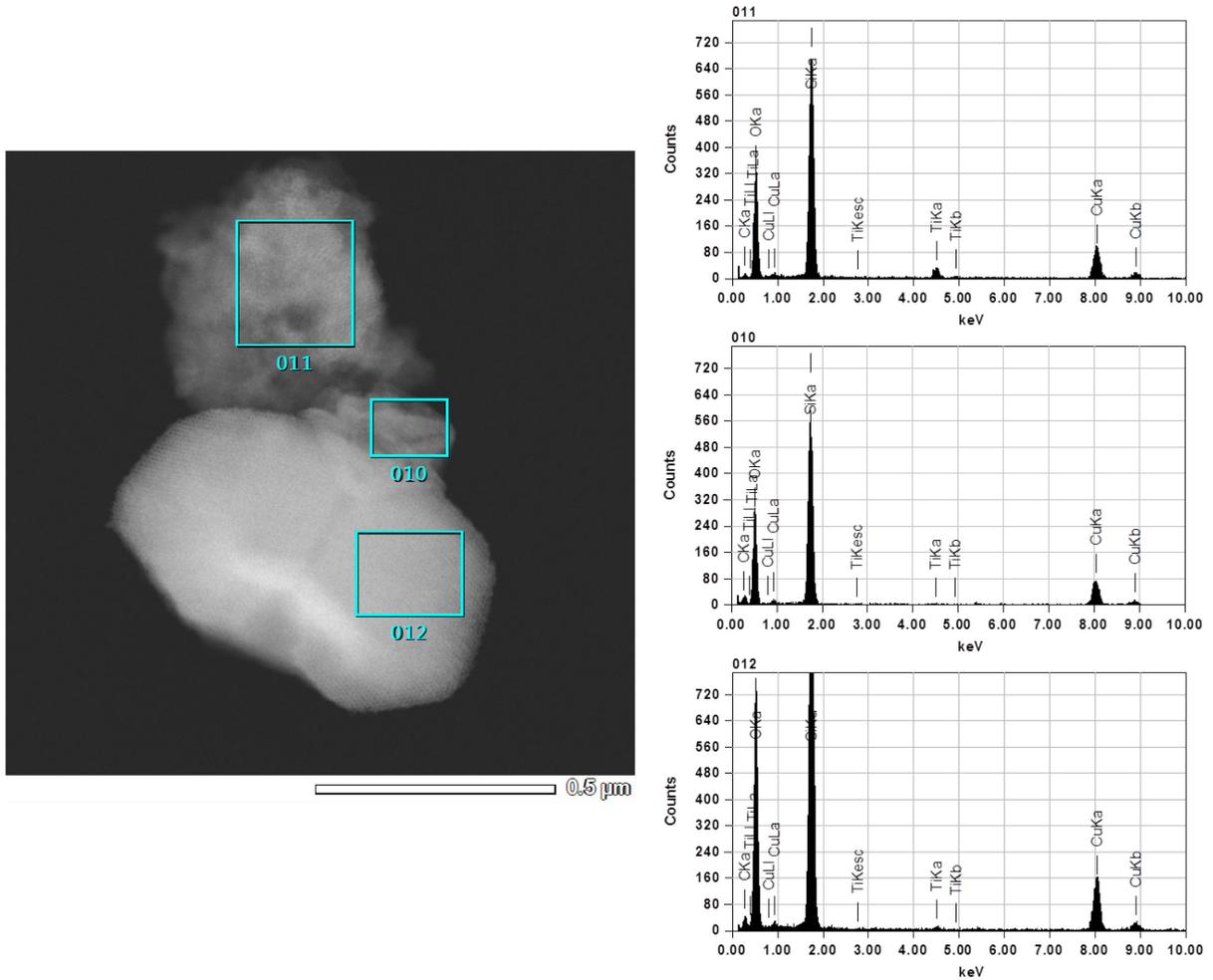


Abbildung A3- 11: EDX-Untersuchung an verschiedenen Formen der Ti-SiO₂ Partikeln, links dargestellt die untersuchten Bereiche des Materials und rechts dargestellt die zugehörigen Spektren.

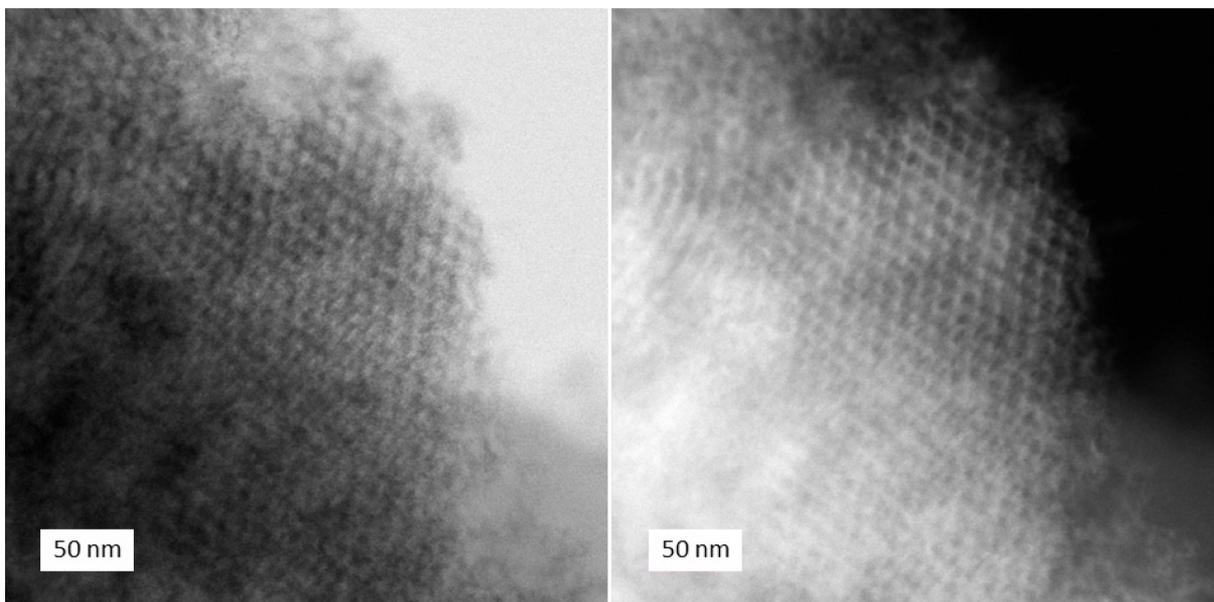


Abbildung A3- 12: TEM-Aufnahme der hexagonalen Porenstruktur im Fe-SiO₂, links Hellfeld- und rechts Dunkelfeldaufnahme.

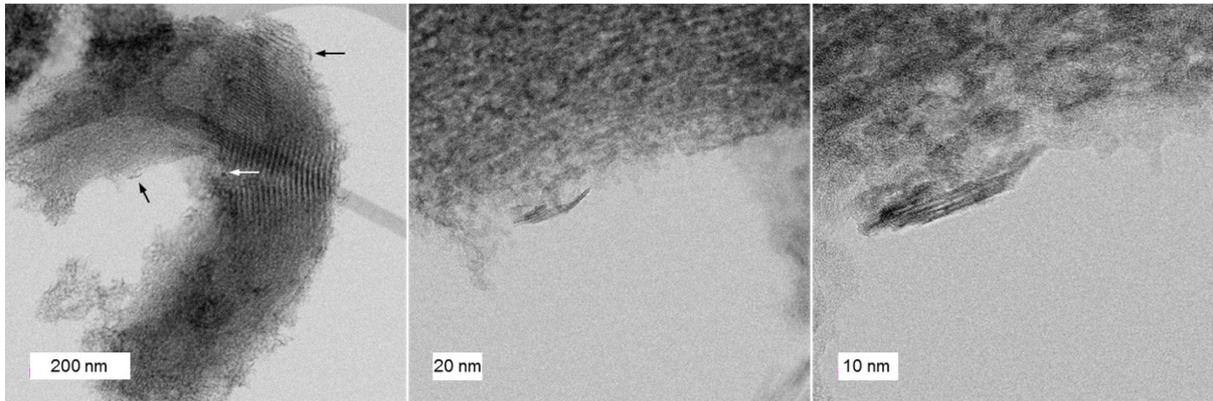


Abbildung A3- 13: TEM (Hellfeldaufnahme) der ausgebildeten Porenstruktur mit geordneten Kanälen sowie ungeordneten Strukturen im Fe-SiO₂ (links). Die mittlere und rechte TEM Aufnahmen zeigen die Ausbildung von Schichtsilikat-Strukturen an den geordneten Strukturen.

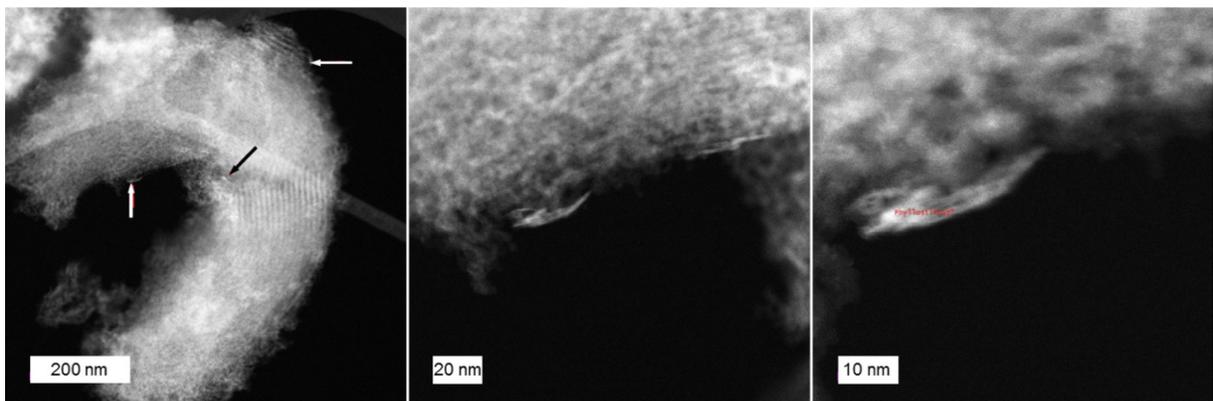


Abbildung A3- 14: TEM (Dunkelfeldaufnahme) der ausgebildeten Porenstruktur mit geordneten Kanälen sowie ungeordneten Strukturen im Fe-SiO₂ (links). Die mittlere und rechte TEM Aufnahmen zeigen die Ausbildung von Schichtsilikat-Strukturen an den geordneten Strukturen.

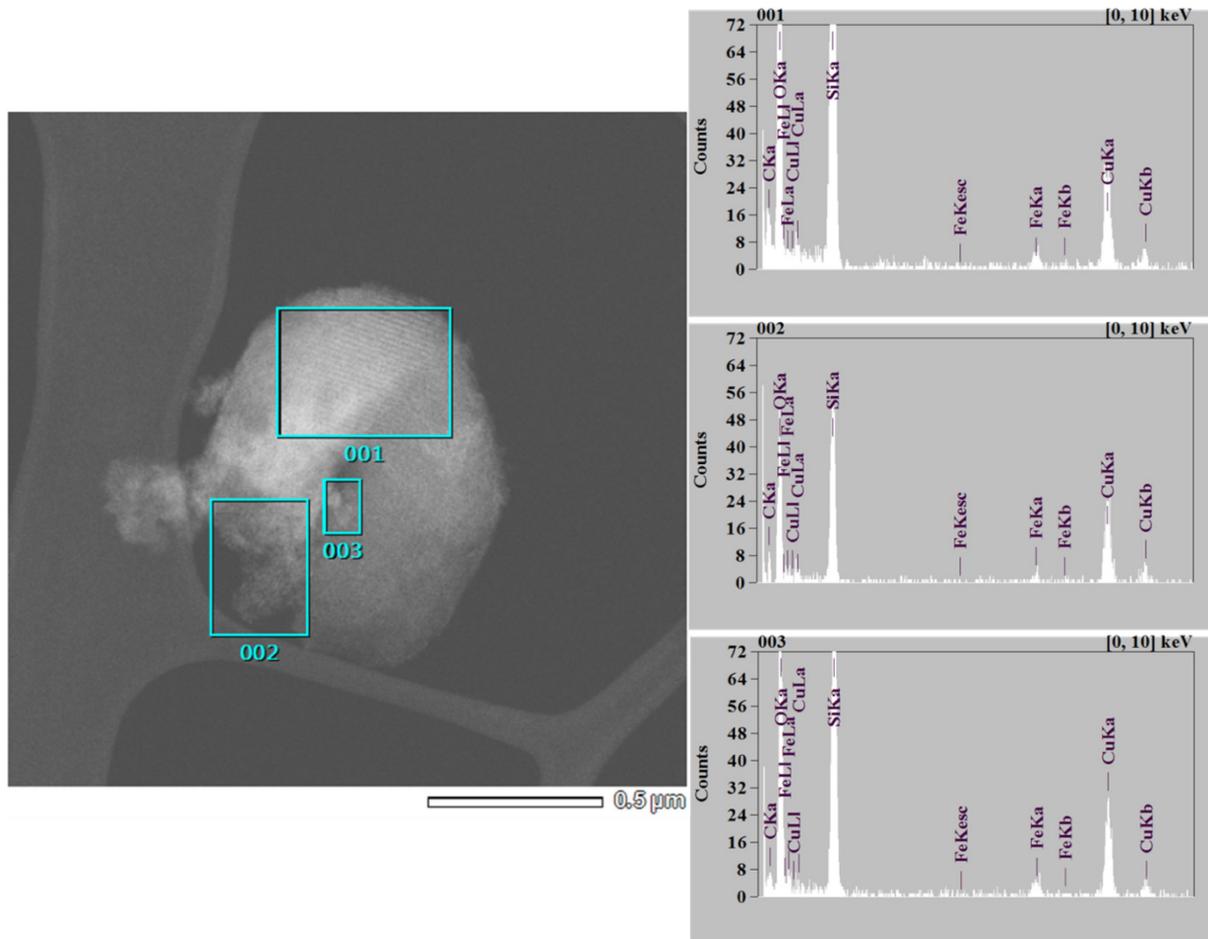


Abbildung A3- 15: EDX-Untersuchung an einem geordneten Fe-SiO₂ Partikel, links dargestellt die untersuchten Bereiche des Materials und rechts dargestellt die zugehörigen Spektren.

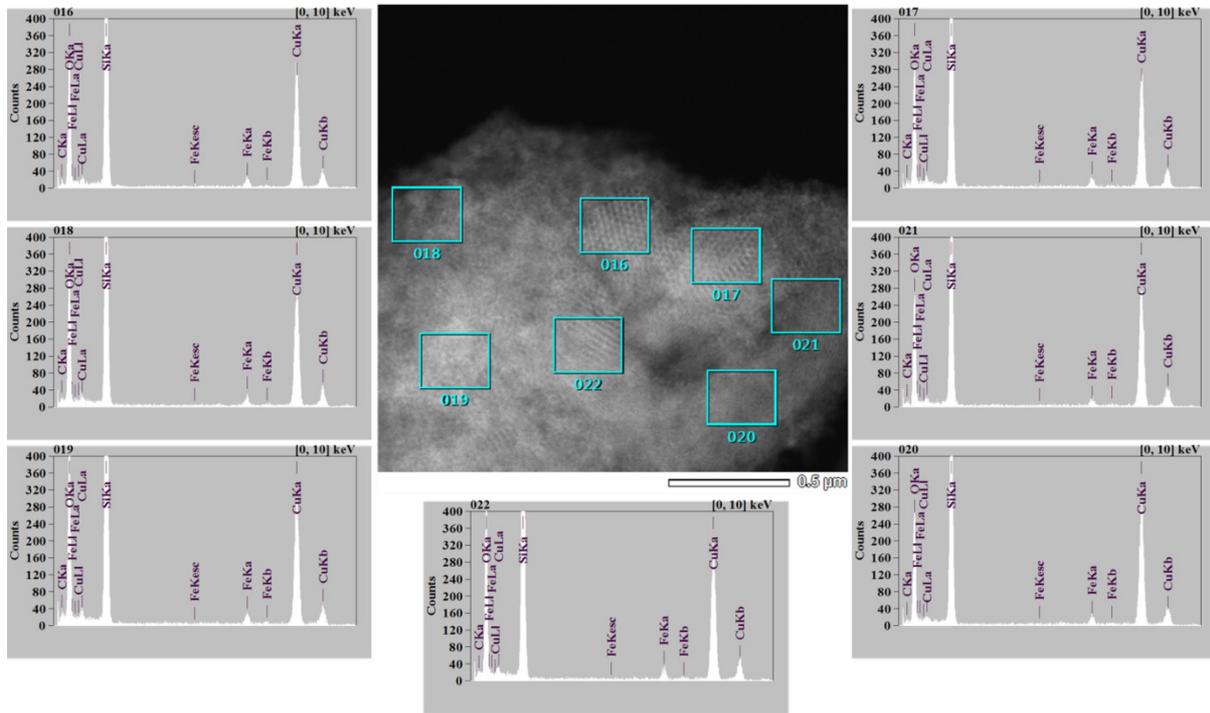


Abbildung A3- 16: EDX-Untersuchung an verschiedenen (geordneten als auch ungeordneten) Bereichen im Fe-SiO₂ Partikel, in der Mitte dargestellt die untersuchten Bereiche des Materials und rechts und links angeordnet die zugehörigen Spektren.

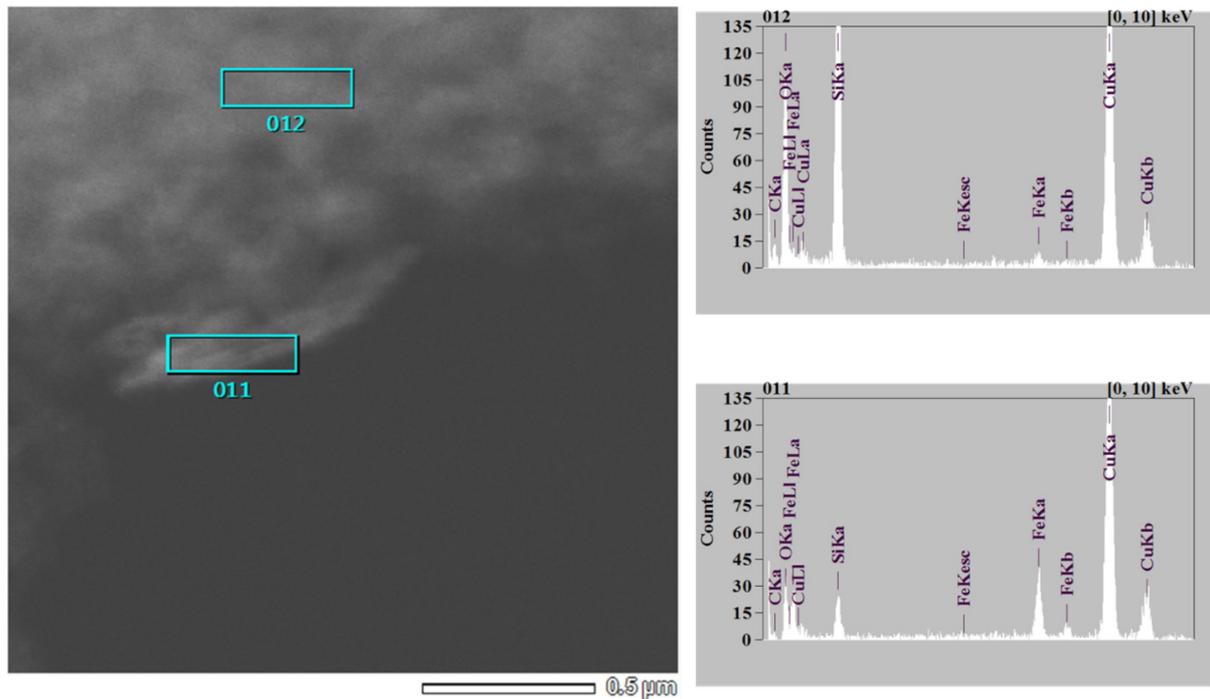


Abbildung A3- 17: EDX-Untersuchung an einer Schichtsilikat-Struktur im Vergleich mit überwiegend ausgebildeter Struktur in Fe-SiO₂ Partikeln, links dargestellt die untersuchten Bereiche des Materials und rechts dargestellt die zugehörigen Spektren.

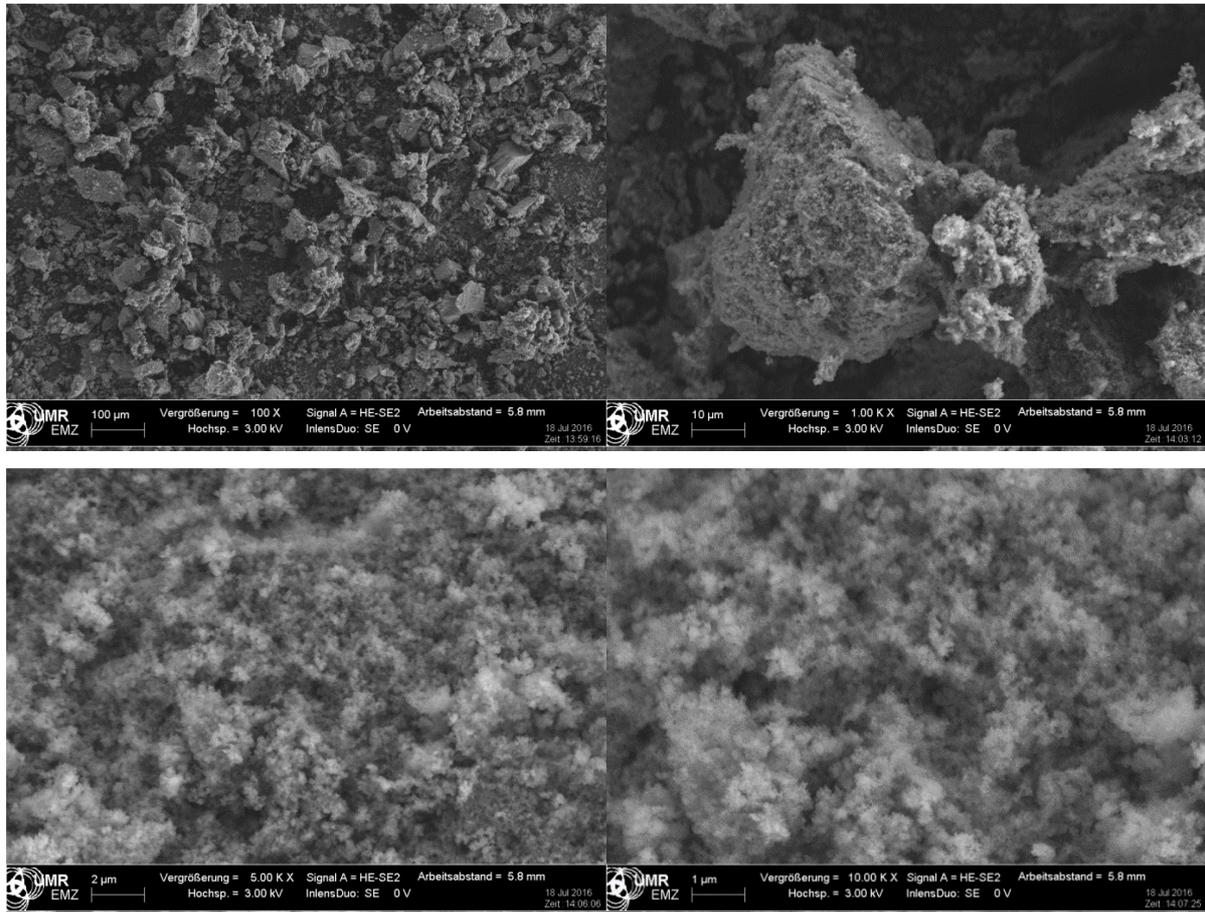


Abbildung A3- 18: REM-Untersuchung an Zn-SiO₂.

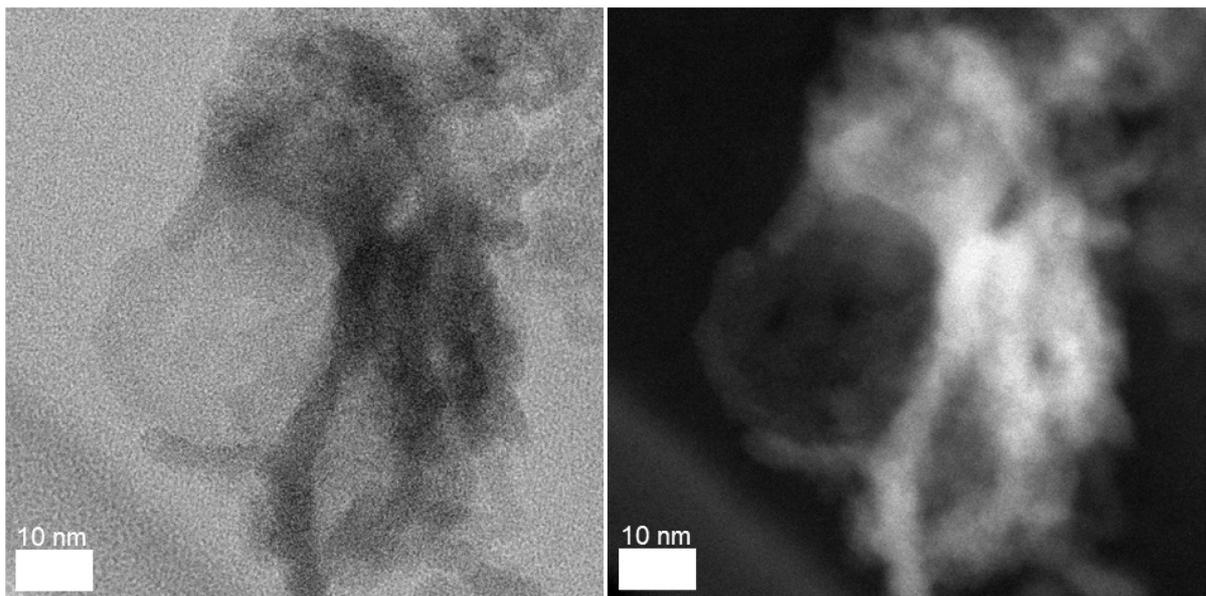


Abbildung A3- 19: TEM-Abbildung einer Zn-SiO₂-Porenstruktur, Hellfeld- (links) und Dunkelfeldaufnahme (rechts).

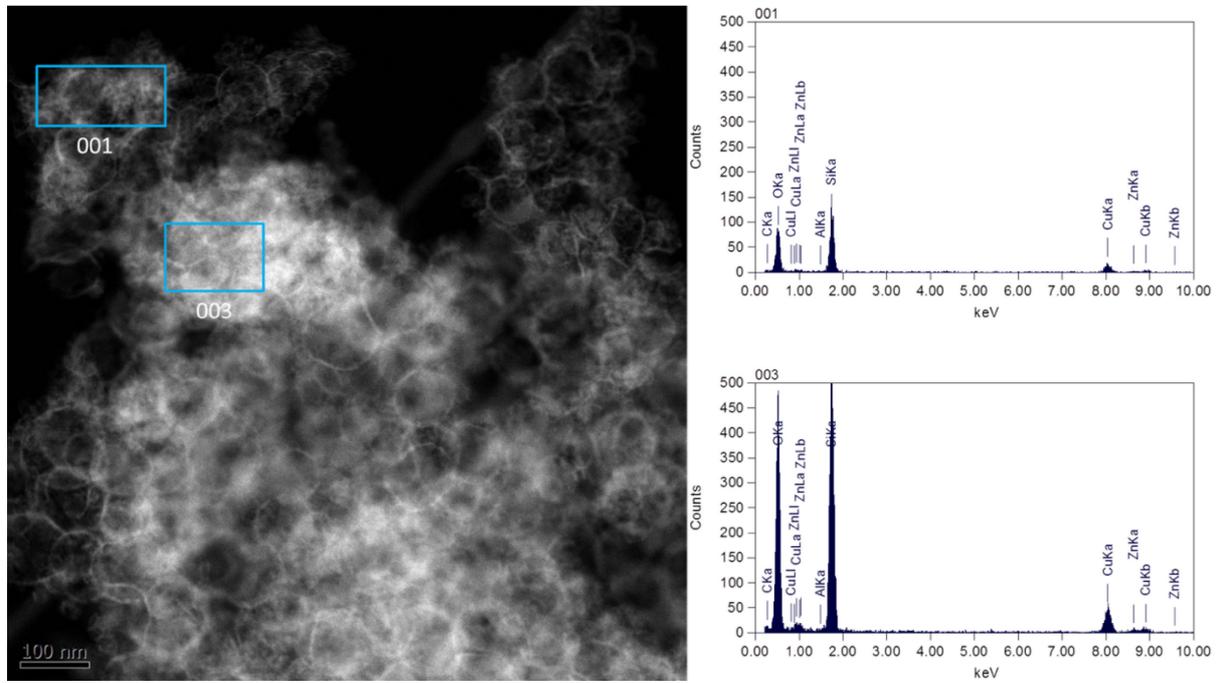


Abbildung A3- 20: EDX-Untersuchung an verschiedenen Bereichen im Zn-SiO₂ Strukturen, links dargestellt die untersuchten Bereiche des Materials und rechts dargestellt die zugehörigen Spektren.

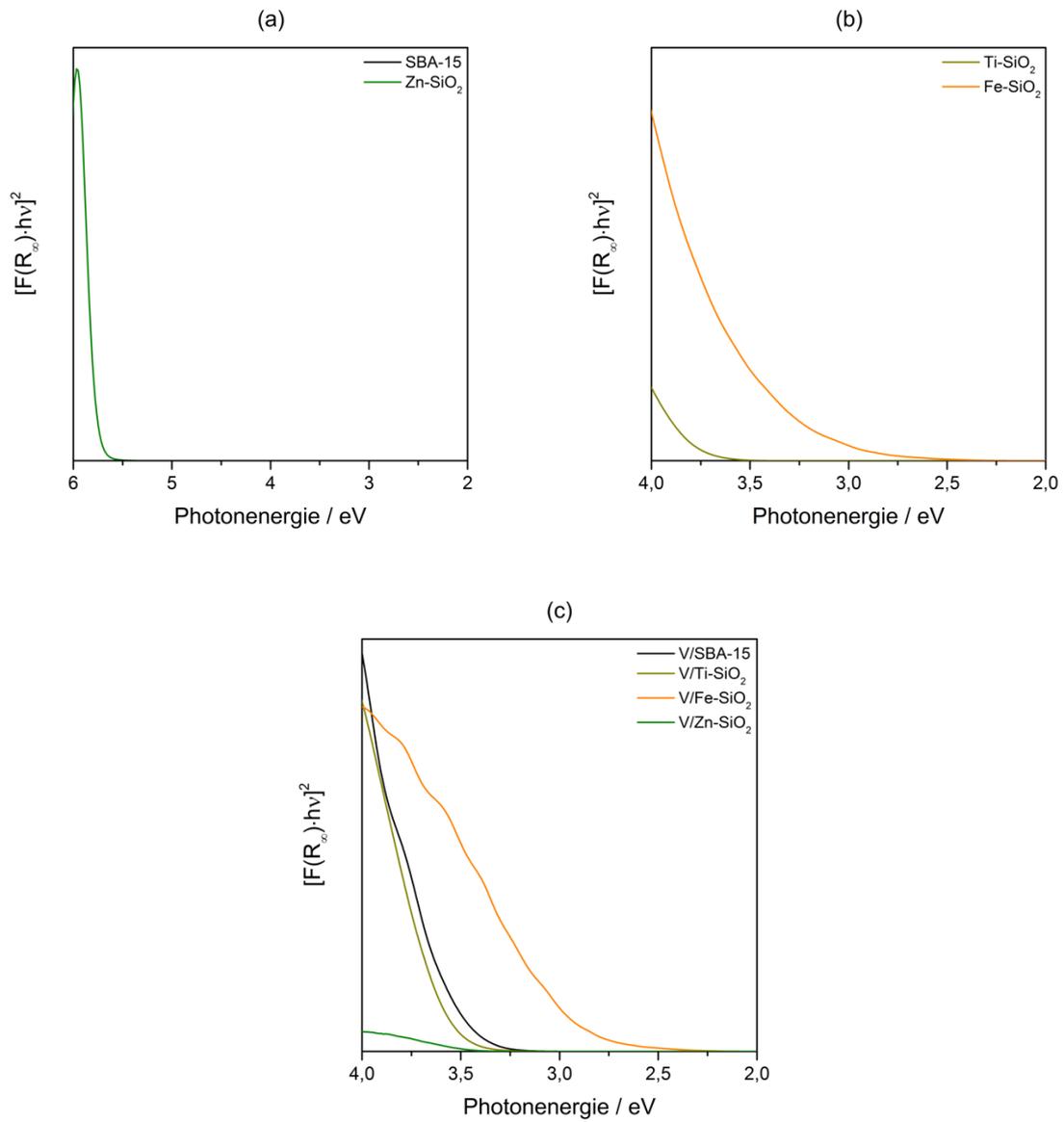


Abbildung A3- 21: UV-Vis-DR-Spektrendarstellung von $[F(R_\infty)hv]^2$ in Abhängigkeit der Photonenergie zur Bestimmung der Absorptionskanten der Trägermaterialien sowie der V-Katalysatoren.

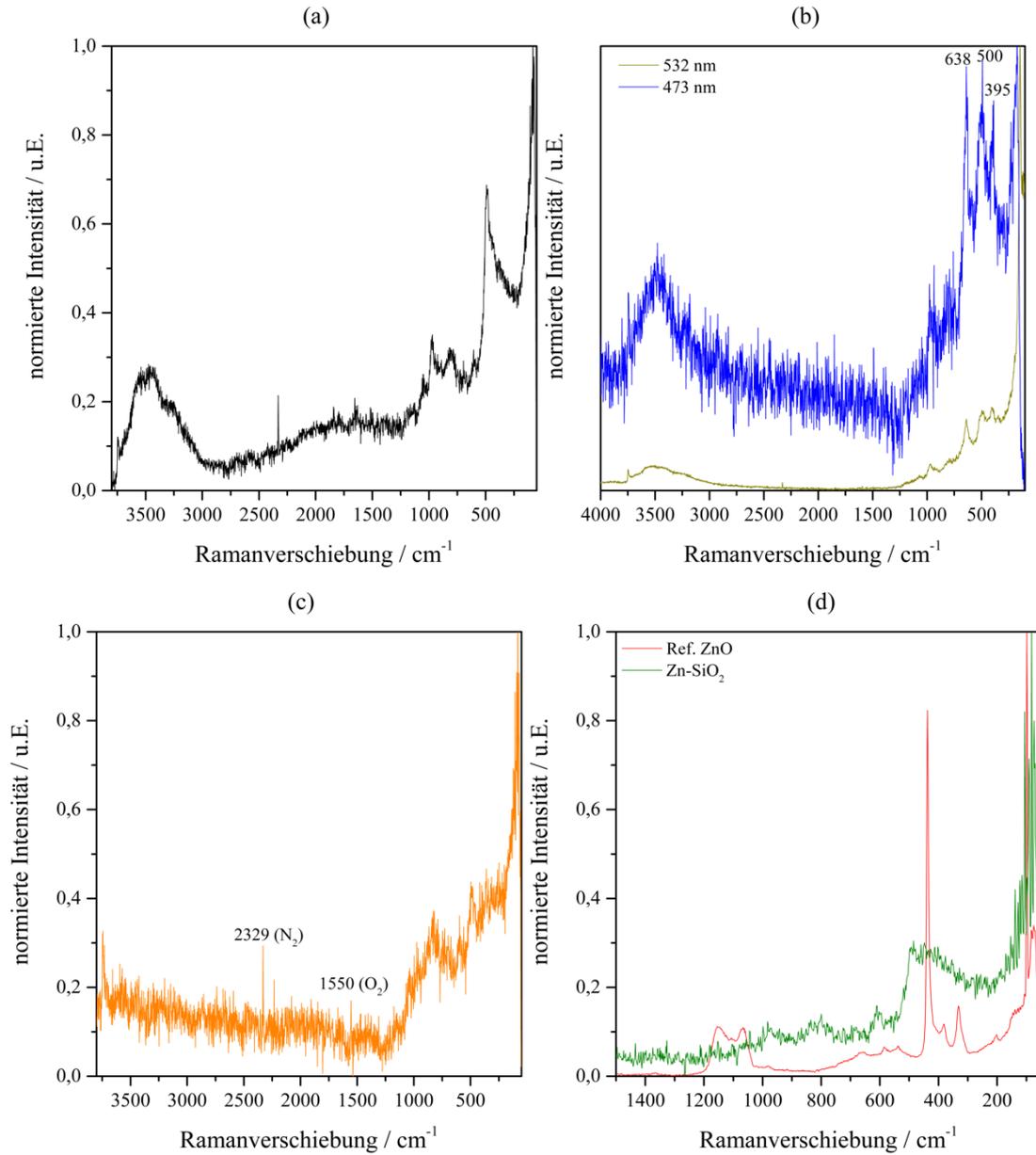


Abbildung A3- 22: Hydratisierte Raman-Spektren von (a) SBA-15 bei $\lambda = 532$ nm im Bereich von 150-3750 cm^{-1} , (b) Ti-SiO₂ bei $\lambda = 532$ und 473 nm im Bereich von 150-4000 cm^{-1} , (c) Fe-SiO₂ bei $\lambda = 532$ nm im Bereich von 150-3750 cm^{-1} und (d) Vergleich von ZnO mit Zn-SiO₂ bei $\lambda = 532$ nm im Bereich von 150-1500 cm^{-1} .

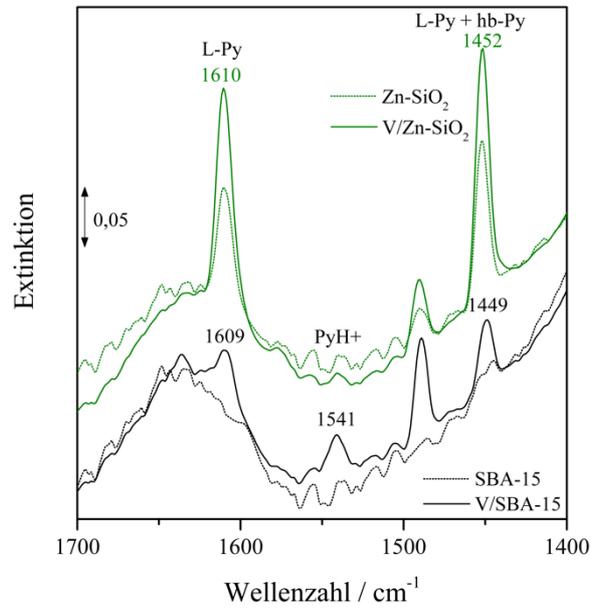


Abbildung A3- 23: Pyridin-Adsorption bei 200 °C an SBA-15, V/SBA-15, Zn-SiO₂ und V/Zn-SiO₂.

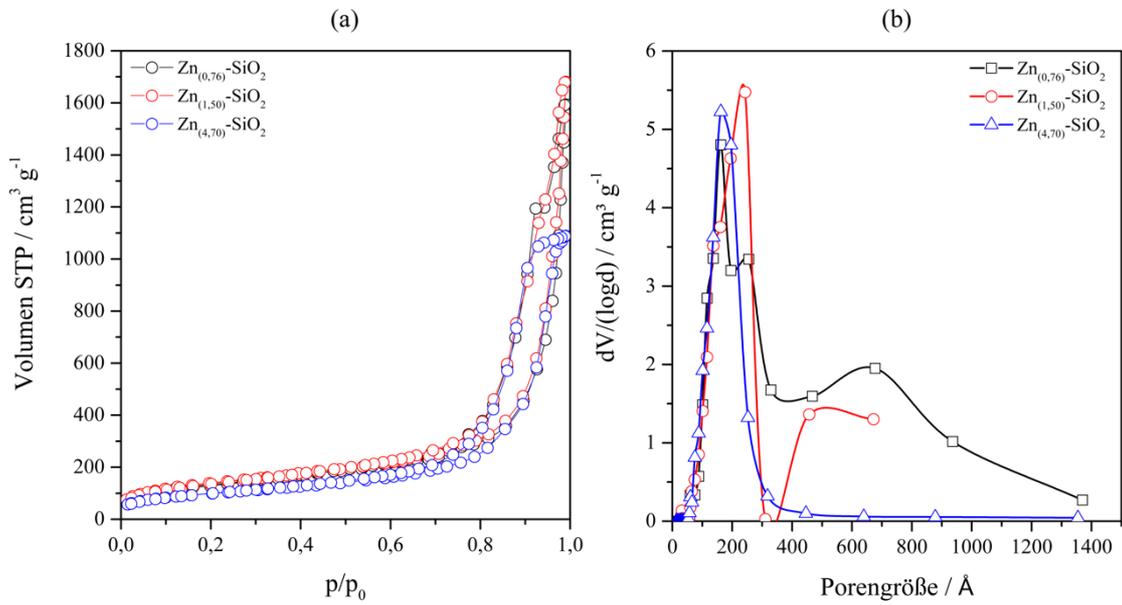


Abbildung A3- 24: (a) N₂-Sorptionisothermen und (b) Verteilung der Porengröße berechnet nach der NLDFT-Methode von Zn_(0,76)-SiO₂, Zn_(1,50)-SiO₂ sowie Zn_(4,70)-SiO₂.

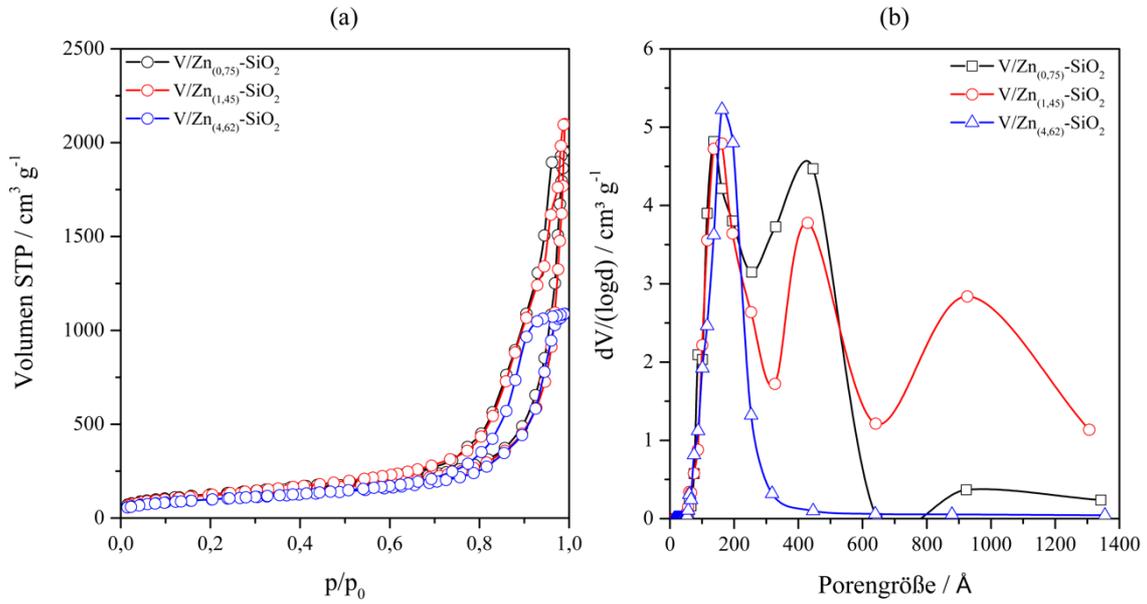


Abbildung A3- 25: a) N₂-Sorptionsisothermen und (b) Verteilung der Porengröße berechnet nach der NLDFT-Methode von V/Zn_(0,75)-SiO₂, V/Zn_(1,45)-SiO₂ sowie V/Zn_(4,62)-SiO₂.

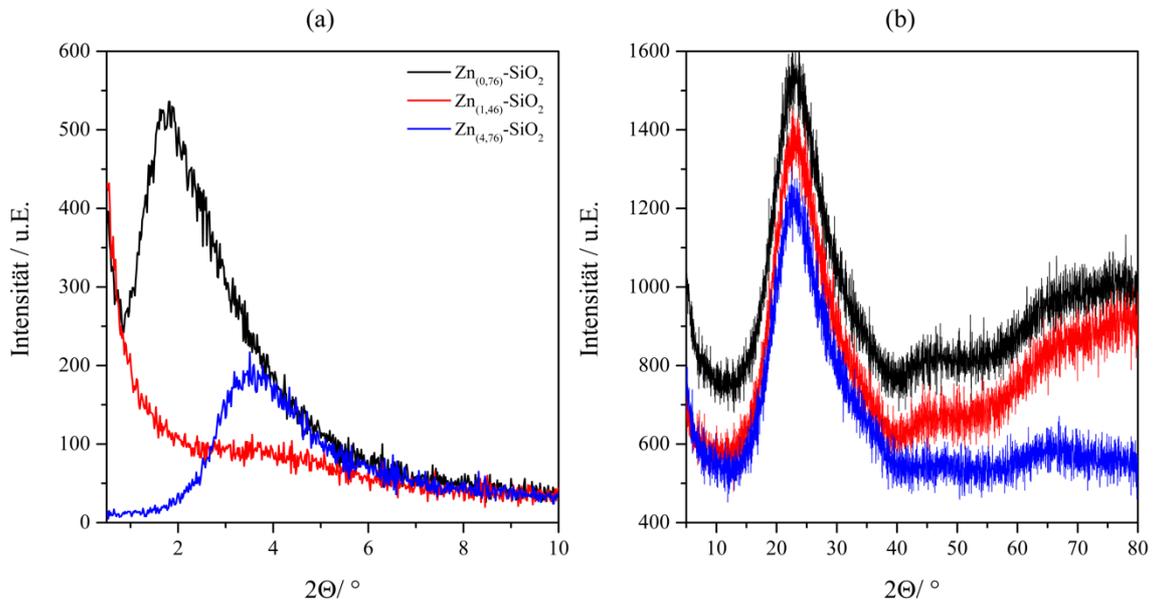


Abbildung A3- 26: Röntgenbeugung an den Zn_(x,xx)-SiO₂-Trägern im Bereich von (a) 0,5-10 ° und (b) 5-80 ° 2Θ.

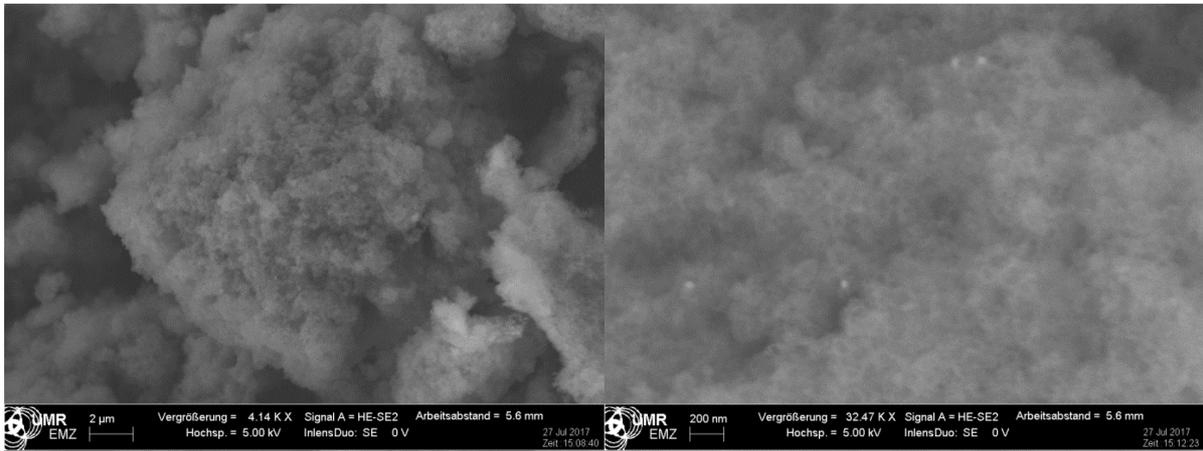


Abbildung A3- 27: REM-Untersuchung an V/Zn_(0,75)-SiO₂.

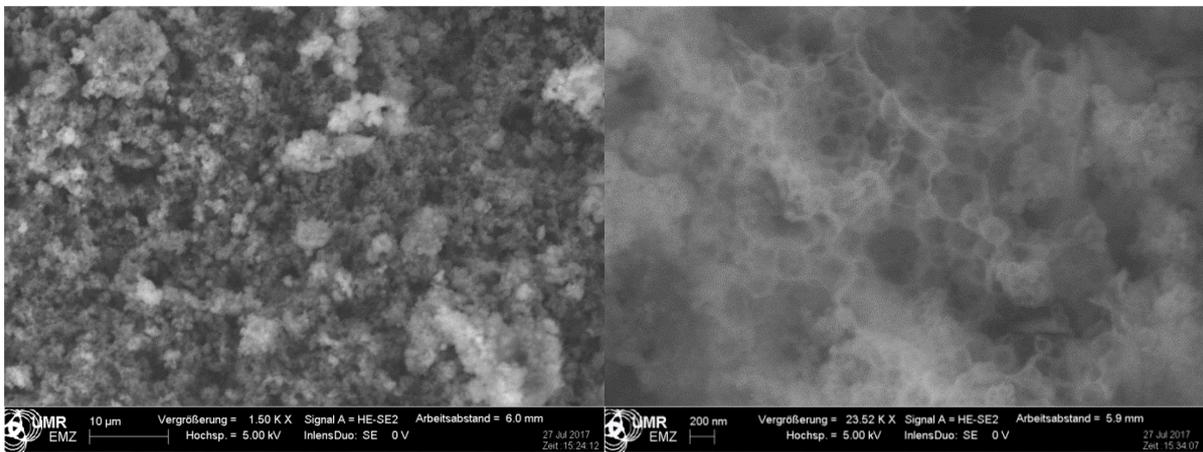


Abbildung A3- 28: REM-Untersuchung an V/Zn_(1,45)-SiO₂.

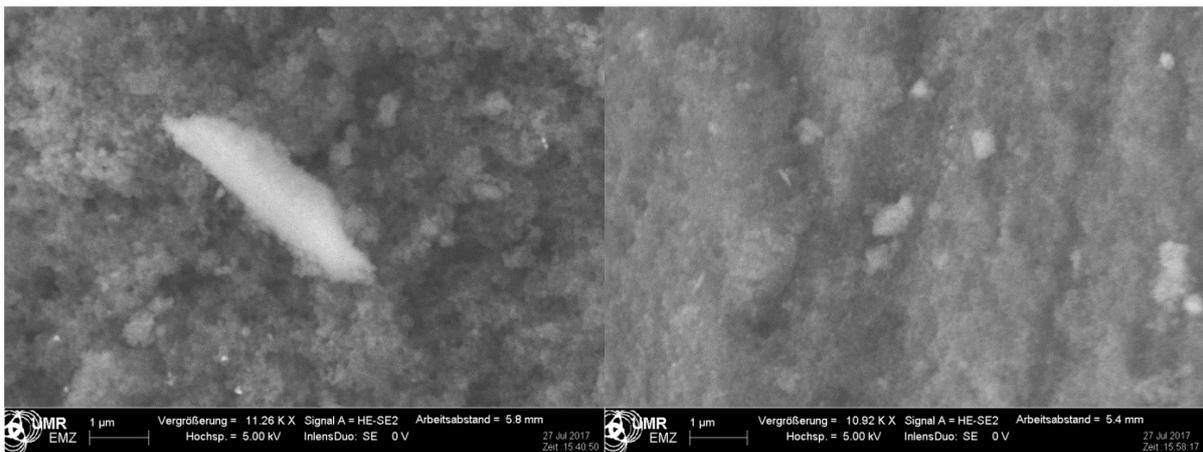


Abbildung A3- 29: REM-Untersuchung an V/Zn_(4,62)-SiO₂.

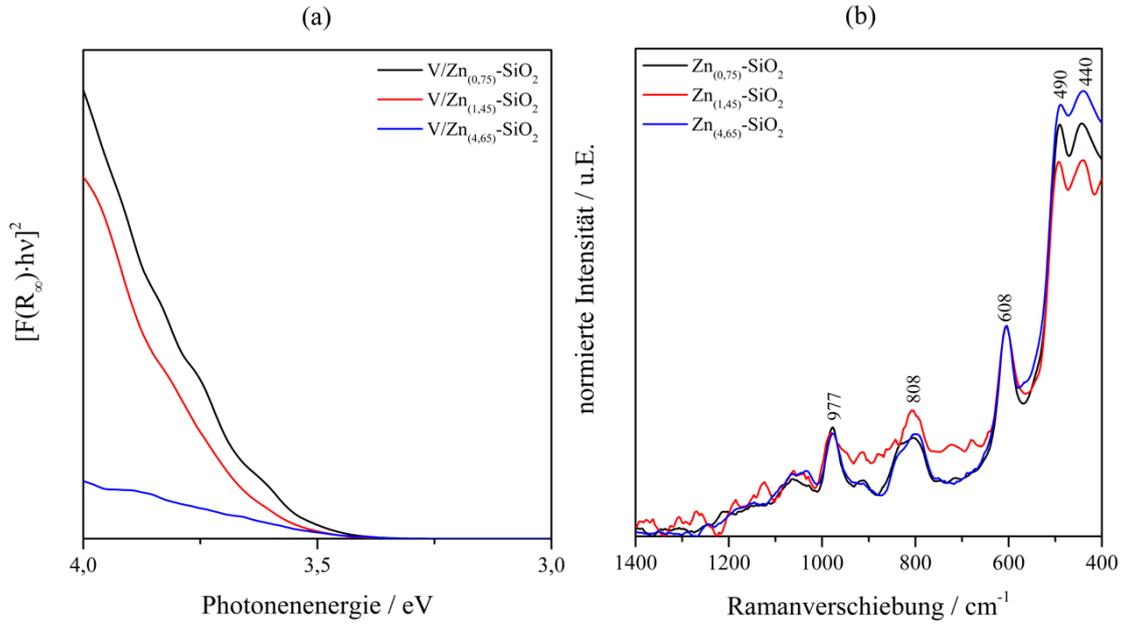


Abbildung A3- 30: (a) UV-Vis DR Spektrendarstellung von $[F(R_x) \cdot hv]^2$ in Abhängigkeit der Photonenergie zur Bestimmung der Absorptionskanten der $V/Zn_{(x,xx)}-SiO_2$ Katalysatoren und (b) Raman-Spektren von $Zn_{(x,xx)}-SiO_2$ bei $\lambda = 532 \text{ nm}$ im Bereich von $400-1400 \text{ cm}^{-1}$.

A3.2 Ergebnisse der katalytischen Methanoxidation zu Formaldehyd

Die Berechnung des CH_4 -Umsatzes ($X(CH_4)$), der Ausbeute von Produkt i $Y(i)$, der Selektivität zu Produkt i ($S(i)$) und der CH_2O -Raum-Zeit-Ausbeute ($RZA(CH_2O)$) wurden nach den folgenden Gleichungen vorgenommen:

$$X(CH_4) = \frac{n_{CH_4}^0 - n_{CH_4}^p}{n_{CH_4}^0} \cdot 100\% \quad (A3.2.1)$$

$$Y(i) = \frac{n_i^p - n_i^0}{n_{CH_4}^0} \cdot 100\% \quad (A3.2.2)$$

$$S(i) = \frac{Y(i)}{X(CH_4)} \cdot 100\% \quad (A3.2.3)$$

$$RZA(CH_2O) = \frac{\dot{m}_{CH_2O}}{m_{Katalysator}} ; \dot{m}(CH_2O) = Y(CH_2O) \cdot \dot{n}_{CH_4} \cdot M(CH_2O) \quad (A3.2.4)$$

mit n_i^0 als molarem Stoffmengenfluss der Substanz i , n_i^p bezogen auf den Stoffmengenfluss CH_4 (\dot{n}_{CH_4}), der zur Reaktion gebracht wurde, die molare Masse von CH_2O ($M(CH_2O)$) und dem CH_2O -Massenfluss ($\dot{m}(CH_2O)$).

Tabelle A3- 2: Methanoxidation bei 610°C an verschiedenen VO_x-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄:O₂ - 9:1, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, TOS(610 °C) = 1 h. Einheiten: Umsatz (X) und Selektivität (S) in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Katalysator)⁻¹·h⁻¹.

Katalysator	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
V/SBA-15	0,42	72,9	21,6	3,13	0,51	2,65
V/Ti-SiO ₂	0,16	60,6	34,8	6,30	0,0	0,88
V/Fe-SiO ₂	0,49	34,3	54,4	11,7	0,0	1,44
V/Zn-SiO ₂	0,31	74,4	21,0	2,64	0,01	2,01

Tabelle A3- 3: Methanoxidation bei 630°C an verschiedenen VO_x-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄:O₂ - 9:1, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, TOS(630 °C) = 1 h. Einheiten: Umsatz (X) und Selektivität (S) in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Katalysator)⁻¹·h⁻¹.

Katalysator	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
V/SBA-15	2,57	20,8	67,9	9,59	0,50	4,65
V/Ti-SiO ₂	0,39	47,2	48,5	1,15	0,0	1,60
V/Fe-SiO ₂	1,20	15,0	53,6	32,2	0,0	1,57
V/Zn-SiO ₂	0,50	67,6	26,0	4,34	0,65	2,95

Tabelle A3- 4: Selektivitäts-Umsatz-Beziehung von V/SBA-15 bei 610 °C. Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄:O₂ - 9:1, F(Gesamt)= 300, 250, 200, 150, 100 oder 50 ml·min⁻¹. Einheiten: Raumgeschwindigkeit (GHSV) in l(Gasgemisch)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

GHSV	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
120000	5,46	18,9	74,3	5,15	1,03	1,49
240000	2,73	37,9	58,0	2,80	1,12	3,00
360000	1,38	54,5	42,4	1,98	1,16	3,29
480000	0,83	65,2	32,9	1,68	1,21	3,16
600000	0,56	71,4	26,5	1,55	1,27	2,90
720000	0,43	75,5	23,1	1,48	1,34	2,80

Tabelle A3- 5: Selektivitäts-Umsatz-Beziehung von V/Ti-SiO₂ bei 610 °C. Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄:O₂ - 9:1, F(Gesamt)= 300, 250, 200, 150, 100 oder 50 ml·min⁻¹. Einheiten: Raumgeschwindigkeit (GHSV) in l(Gasgemisch)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

GHSV	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
120000	2,09	28,1	62,7	9,03	0,16	0,85
240000	0,95	36,1	55,5	7,58	0,14	0,99
360000	0,66	43,3	50,7	5,43	0,05	1,24
480000	0,51	45,8	48,9	5,09	0,02	1,37
600000	0,42	47,4	47,3	5,14	0,03	1,46
720000	0,37	47,0	46,6	5,46	0,00	1,53

Tabelle A3- 6: Selektivitäts-Umsatz-Beziehung von V/Fe-SiO₂-15 bei 610 °C. Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄:O₂ - 9:1, F(Gesamt)= 300, 250, 200, 150, 100 oder 50 ml·min⁻¹. Einheiten: Raumgeschwindigkeit (GHSV) in l(Gasgemisch)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

GHSV	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
120000	1,19	17,8	63,5	18,4	0,30	0,31
240000	0,69	27,9	54,6	17,0	0,28	0,56
360000	0,52	33,5	49,7	16,4	0,34	0,76

480000	0,43	36,8	46,9	16,0	0,24	0,93
600000	0,39	38,6	45,0	15,9	0,25	1,11
720000	0,38	39,0	44,6	16,3	0,00	1,32

Tabelle A3- 7: Selektivitäts-Umsatz-Beziehung von V/Zn-SiO₂-15 bei 610 °C. Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄:O₂ - 9:1, F(Gesamt)= 300, 250, 200, 150, 100 oder 50 ml·min⁻¹. Einheiten: Raumgeschwindigkeit (GHSV) in l(Gasgemisch)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

GHSV	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
120000	2,76	39,0	49,0	11,3	0,65	1,56
240000	0,68	61,5	25,9	12,2	0,46	1,21
360000	0,38	73,9	17,6	8,22	0,20	1,24
480000	0,27	78,3	14,3	7,00	0,08	1,21
600000	0,21	80,3	13,6	6,12	0,00	1,20
720000	0,17	82,1	12,6	5,17	0,13	1,20

Tabelle A3- 8: Selektivitäts-Umsatz-Beziehung von Fe-SiO₂-15 bei 610 °C, Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄:O₂ - 9:1, F(Gesamt)= 300, 250, 200, 150, 100 oder 50 ml·min⁻¹. Einheiten: Raumgeschwindigkeit (GHSV) in l(Gasgemisch)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

GHSV	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
120000	1,09	25,7	26,8	47,2	0,00	0,41
240000	0,73	37,8	22,4	29,8	0,00	0,79
360000	0,67	41,5	21,5	36,7	0,00	1,21
480000	0,61	44,0	20,8	34,7	0,00	1,55
600000	0,61	44,7	21,2	34,1	0,00	2,00
720000	0,56	46,4	20,5	33,0	0,00	2,27

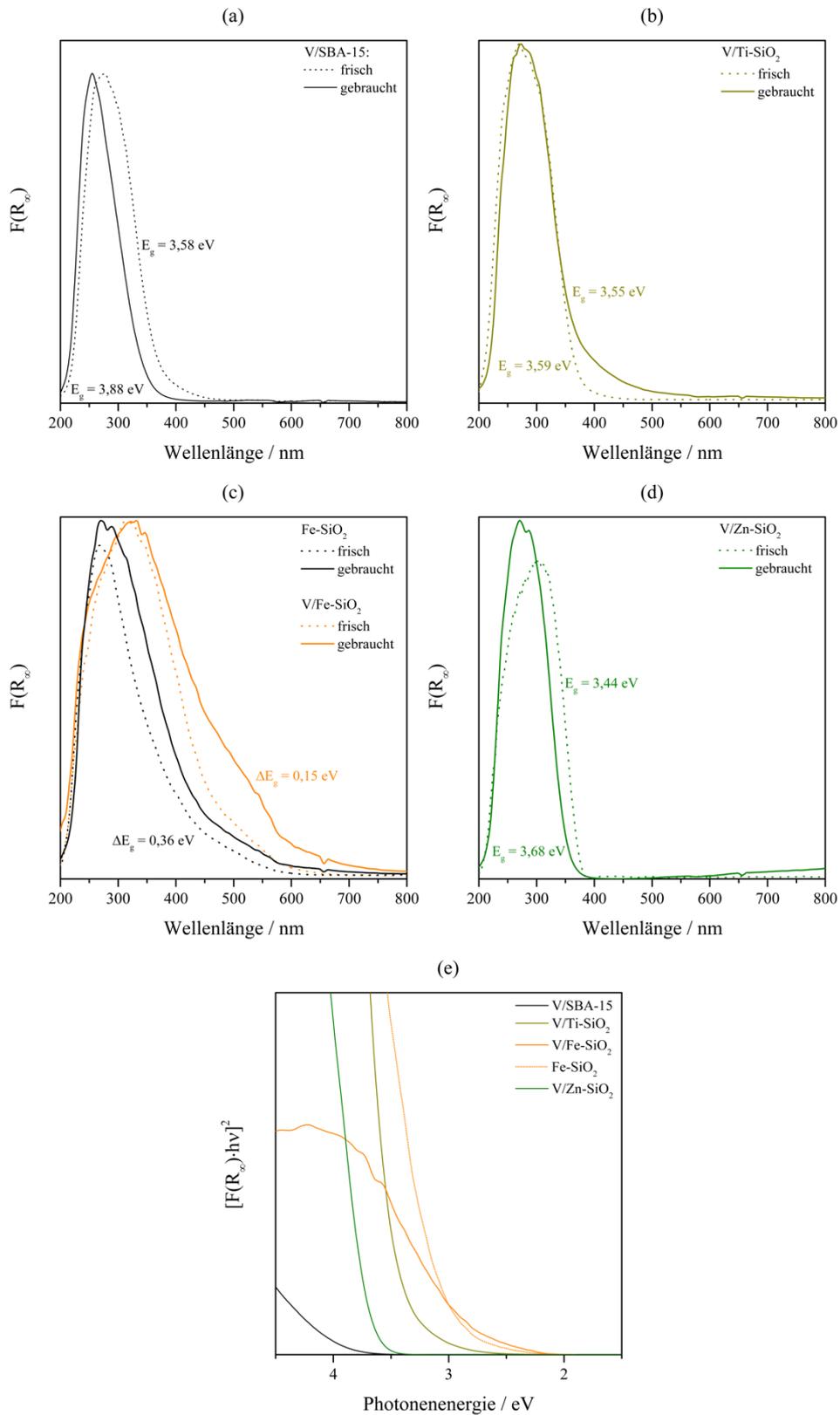


Abbildung A3- 31: (a-d): Vergleich der UV-Vis-DR-Spektren der frischen und gebrauchten dehydratisierten Katalysatoren. (e) Auftragung von $[F(R_\lambda) \cdot hv]^2$ gegen die Photonenergie zur Bestimmung der Absorptionskante der gebrauchten Katalysatoren.

Tabelle A3- 9: Methanoxidation mit Zugabe von 2,2 Vol.-%-H₂O bei 610°C an VO_x-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄: O₂: H₂O - 88: 9,8: 2,2 Vol.%, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, TOS(610 °C) = 1 h. Einheiten: Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

Katalysator	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
V/SBA-15	5,12	12,5	77,5	9,51	0,29	5,43
V/Ti-SiO ₂	0,38	46,1	50,8	3,04	0,35	1,51
V/Fe-SiO ₂	0,29	54,7	43,0	2,37	0,00	1,33
V/Zn-SiO ₂	0,54	74,1	20,0	0,0	3,37	3,40

Tabelle A3- 10: Methanoxidation mit Zugabe von 5,2 Vol.-%-H₂O bei 610°C an VO_x-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄: O₂: H₂O - 85,3: 9,5: 5,2 Vol.%, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, TOS(610 °C) = 1 h. Einheiten: Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

Katalysator	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
V/SBA-15	5,27	17,6	72,8	7,94	0,70	7,63
V/Ti-SiO ₂	4,64	10,6	77,9	11,5	0,23	4,04
V/Fe-SiO ₂	0,19	60,0	35,8	4,93	0,00	0,92
V/Zn-SiO ₂	1,12	67,3	25,7	0,0	3,76	6,39

Tabelle A3- 11: Methanoxidation mit Zugabe von 10,2 Vol.-%-H₂O bei 610°C an VO_x-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄: O₂: H₂O - 80,8: 8,8: 10,2 Vol.%, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, TOS(610 °C) = 1 h. Einheiten: Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

Katalysator	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
V/SBA-15	1,00	68,1	18,6	2,28	5,85	5,29
V/Ti-SiO ₂	0,01	-	-	-	-	0,48
V/Fe-SiO ₂	0,10	55,5	39,0	4,96	0,60	0,44
V/Zn-SiO ₂	6,76	17,6	73,9	6,50	0,77	9,03

Tabelle A3- 12: Methanoxidation mit Zugabe von 14,5 Vol.-%-H₂O bei 610°C an VO_x-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄: O₂: H₂O - 77: 8,5: 14,5 Vol.%, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, TOS(610 °C) = 1 h. Einheiten: Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

Katalysator	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
V/SBA-15	0,96	62,8	18,5	3,09	8,00	4,50
V/Ti-SiO ₂	0,01	-	-	-	-	0,30
V/Fe-SiO ₂	0,15	59,4	33,9	5,22	1,53	0,73
V/Zn-SiO ₂	3,91	19,9	67,2	10,1	1,21	5,76

Tabelle A3- 13: Laufzeitstabilität von V/Zn-SiO₂ in der Methanoxidation mit H₂O-Zugabe von 10,2 Vol.% bei 610°C. Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄: O₂: H₂O - 80,8: 8,8: 10,2 Vol.%, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹. Einheiten: Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

TOS / h	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	S(C ₂)	RZA(CH ₂ O)
0,89	7,12	15,8	74,9	7,21	0,57	1,55	8,77
1,39	6,58	17,6	74,2	6,14	0,77	1,26	9,05
1,89	6,67	17,6	75,1	5,32	0,73	1,22	9,15
2,39	6,44	18,9	73,9	5,34	0,82	1,07	9,52
2,89	6,33	19,2	73,3	5,62	0,85	1,03	9,51
3,39	6,37	19,1	73,4	5,78	0,87	0,95	9,48

3,89	6,23	18,6	73,6	5,94	0,84	1,01	9,05
4,39	6,34	18,3	73,5	6,29	0,84	1,04	9,07
19,89	6,75	17,2	74,8	6,81	0,73	0,44	8,16
20,39	6,51	18,8	74,1	5,86	0,77	0,44	8,81
20,89	6,23	19,4	73,2	6,06	0,84	0,50	9,31
21,39	6,07	19,8	72,6	6,23	0,88	0,50	9,29
21,89	6,08	19,6	72,7	6,30	0,91	0,54	9,31
22,39	6,12	19,9	72,9	5,78	0,87	0,57	9,49
22,89	6,06	20,2	72,1	6,23	0,90	0,61	9,54
23,39	6,05	20,1	72,2	6,15	0,90	0,66	9,51
23,89	6,08	20,0	72,3	6,11	0,90	0,62	9,52
24,39	6,00	20,2	72,4	5,77	0,93	0,63	9,48
24,89	6,15	20,0	72,5	5,97	0,92	0,70	9,58
25,39	6,01	20,1	71,8	6,42	0,97	0,75	9,43

Tabelle A3- 14: Methanoxidation bei 650°C an verschiedenen Zn_(x,xx)-SiO₂ Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄: O₂ - 9:1, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, TOS(650 °C) = 1 h. Einheiten: Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

Katalysator	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(C ₂)	RZA(CH ₂ O)
Zn _(0,76) -SiO ₂	0,04	-	-	-	-	0,141
Zn _(1,46) -SiO ₂	0,06	-	-	-	-	0,139
Zn _(4,76) -SiO ₂	0,06	-	-	-	-	0,040

Tabelle A3- 15: Methanoxidation an V/Zn_(0,75)-SiO₂ Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen. Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄:O₂ - 9:1, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹. Einheiten: Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

Temperatur / °C	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
610	0,18	84,4	13,6	0,40	0,81	1,30
630	0,35	79,9	17,1	0,65	0,83	2,47
650	0,68	66,7	27,7	3,45	0,88	3,94

Tabelle A3- 16: Methanoxidation an V/Zn_(1,45)-SiO₂ Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen. Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄:O₂ - 9:1, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹. Einheiten: Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

Temperatur / °C	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
610	0,21	86,0	13,6	0,22	0,21	1,61
630	0,41	78,6	18,1	2,59	0,70	2,81
650	7,72	15,0	77,3	5,90	0,23	10,1

Tabelle A3- 17: Methanoxidation an V/Zn_(4,62)-SiO₂ Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen. Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄:O₂ - 9:1, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹. Einheiten: Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

Temperatur / °C	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
610	0,10	84,4	10,7	3,04	1,68	0,74
630	0,20	83,5	14,6	0,34	1,20	1,47
650	0,41	77,8	18,5	3,66	1,03	2,74

Tabelle A3- 18: Selektivitäts-Umsatz-Beziehung von V/Zn_(0,75)-SiO₂-15 bei 610 °C, Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄:O₂ - 9:1, F(Gesamt) = 300, 250, 200, 150, 100 ml·min⁻¹. Einheiten: Raumgeschwindigkeit (GHSV) in l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

GHSV	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
240000	0,85	70,2	29,0	0,11	0,54	1,73
360000	0,44	75,0	21,9	1,06	0,94	1,43
480000	0,33	81,5	16,6	0,04	0,91	1,57
600000	0,26	82,9	14,5	0,44	0,96	1,58
720000	0,22	84,2	14,2	0,00	1,12	1,60

Tabelle A3- 19: Selektivitäts-Umsatz-Beziehung von V/Zn_(1,45)-SiO₂-15 bei 610 °C, Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄:O₂ - 9:1, F(Gesamt) = 300, 250, 200, 150, 100 ml·min⁻¹. Einheiten: Raumgeschwindigkeit (GHSV) in l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

GHSV	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
240000	0,88	70,2	28,4	1,17	0,29	1,79
360000	0,47	76,3	22,2	1,21	0,33	1,56
480000	0,37	82,8	17,0	0,0	0,14	1,76
600000	0,29	84,8	15,0	0,0	0,12	1,81
720000	0,26	85,3	14,6	0,0	0,06	1,90

Tabelle A3- 20: Selektivitäts-Umsatz-Beziehung von V/Zn_(4,62)-SiO₂-15 bei 610 °C Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄:O₂ - 9:1, F(Gesamt) = 300, 250, 200, 150, 100 ml·min⁻¹. Einheiten: Raumgeschwindigkeit (GHSV) in l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

GHSV	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
240000	0,34	77,8	19,4	0,32	0,42	0,77
360000	0,21	82,9	16,6	0,0	0,55	0,76
480000	0,16	85,6	12,9	0,0	0,52	0,78
600000	0,13	87,2	11,3	0,0	0,34	0,79
720000	0,11	87,0	10,1	1,35	0,78	0,80

Tabelle A3- 21: Selektivitäts-Umsatz-Beziehung von V/Zn_(0,75)-SiO₂-15 bei 634 °C, Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄:O₂ - 9:1, F(Gesamt) = 300, 250, 200, 150, 100 ml·min⁻¹. Einheiten: Raumgeschwindigkeit (GHSV) in l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

GHSV	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
240000	2,80	46,4	46,3	6,30	0,49	3,58
360000	1,14	60,8	30,9	6,49	0,73	3,00
480000	0,62	67,4	25,5	4,01	1,32	2,26
600000	0,42	71,5	21,6	0,72	1,60	2,26
720000	0,35	78,3	17,3	0,58	1,63	2,39

Tabelle A3- 22: Selektivitäts-Umsatz-Beziehung von V/Zn_(1,45)-SiO₂-15 bei 634 °C, Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄:O₂ - 9:1, F(Gesamt) = 300, 250, 200, 150, 100 ml·min⁻¹. Einheiten: Raumgeschwindigkeit (GHSV) in l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

GHSV	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
240000	5,81	25,4	68,1	6,21	0,27	4,28
360000	3,50	36,2	58,0	5,44	0,40	5,51
480000	0,92	72,2	26,8	0,0	0,51	3,87
600000	0,59	75,6	22,8	0,0	0,89	3,25
720000	0,46	79,0	19,0	0,0	0,92	3,18

Tabelle A3- 23: Selektivitäts-Umsatz-Beziehung von V/Zn_(3,01)-SiO₂-15 bei 634 °C, Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄:O₂ - 9:1, F(Gesamt) = 300, 250, 200, 150, 100 ml·min⁻¹. Einheiten: Raumgeschwindigkeit (GHSV) in l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

GHSV	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
240000	4,10	31,8	64,2	3,08	0,23	3,78
360000	2,32	42,2	53,8	2,70	0,25	4,26
480000	1,16	55,2	42,1	1,52	0,23	3,73
600000	0,70	60,5	35,9	1,89	0,27	3,09
720000	0,52	65,5	30,2	2,86	0,16	2,97

Tabelle A3- 24: Selektivitäts-Umsatz-Beziehung von V/Zn_(4,62)-SiO₂-15 bei 634 °C, Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄:O₂ - 9:1, F(Gesamt) = 300, 250, 200, 150, 100 und 50 ml·min⁻¹. Einheiten: Raumgeschwindigkeit (GHSV) in l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

GHSV	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
120000	3,21	39,5	52,9	7,19	0,31	1,63
240000	0,99	66,1	31,7	1,21	0,42	1,89
360000	0,51	74,1	23,6	0,39	0,97	1,64
480000	0,38	81,4	17,2	0,30	0,93	1,80
600000	0,29	84,1	14,6	0,11	1,04	1,79
720000	0,24	84,8	13,9	0,0	1,26	1,80

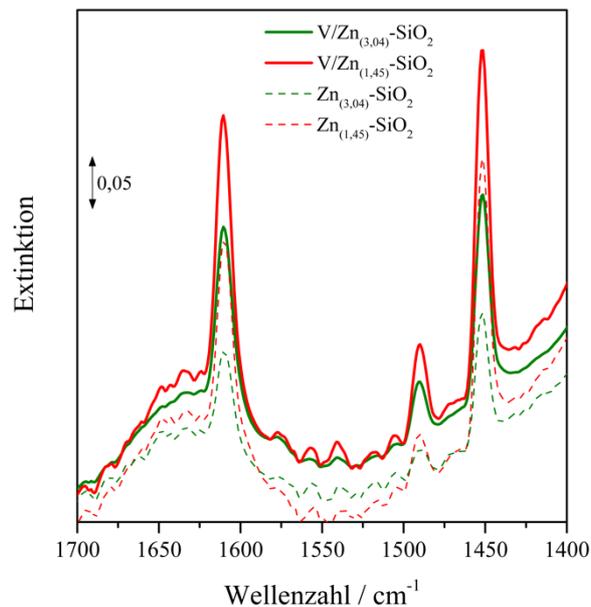


Abbildung A3- 32: Pyridin-Adsorption an Zn_(1,45)-SiO₂, Zn_(3,04)-SiO₂, V/Zn_(1,45)-SiO₂ und V/Zn_(3,04)-SiO₂ bei 200 °C.

Tabelle A3- 25: Methanoxidation mit Zugabe von 2,2 Vol.-% H₂O bei 610 °C und einem CH₄:O₂-Verhältnis von 9:1 an verschiedenen V/Zn_(x,xx)-SiO₂-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄: O₂: H₂O - 88: 9,8: 2,2 Vol.%, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, TOS = 1 h. Einheiten: Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

Katalysator	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
V/Zn _(0,75) -SiO ₂	0,44	72,4	15,8	2,69	4,56	2,69
V/Zn _(1,45) -SiO ₂	0,46	75,3	12,3	3,61	3,90	2,93
V/Zn _(4,62) -SiO ₂	0,16	77,9	10,5	0,89	5,53	1,06

Tabelle A3- 26: Methanoxidation mit Zugabe von 5,2 Vol.-H₂O bei 610°C und einem CH₄:O₂-Verhältnis von 9:1 an verschiedenen V/Zn_(x,xx)-SiO₂-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄: O₂: H₂O - 85,3: 9,5: 5,2 Vol.%, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, TOS = 1 h. Einheiten: Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

Katalysator	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
V/Zn _(0,75) -SiO ₂	0,55	67,9	13,4	4,86	7,70	3,06
V/Zn _(1,45) -SiO ₂	0,78	62,1	23,0	4,69	6,07	3,99
V/Zn _(4,62) -SiO ₂	0,21	76,7	9,91	2,72	10,1	1,29

Tabelle A3- 27: Methanoxidation mit Zugabe von 7,5 Vol.-H₂O bei 610°C und einem CH₄:O₂-Verhältnis von 9:1 an verschiedenen V/Zn_(x,xx)-SiO₂-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄: O₂: H₂O - 83,25: 9,25: 7,5 Vol.%, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, TOS = 1 h. Einheiten Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

Katalysator	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
V/Zn _(0,75) -SiO ₂	0,84	57,3	26,5	3,37	6,28	3,90
V/Zn _(1,45) -SiO ₂	1,99	31,8	54,2	8,35	2,38	5,02
V/Zn _(4,62) -SiO ₂	0,28	68,6	15,0	1,22	8,59	1,54

Tabelle A3- 28: Methanoxidation mit Zugabe von 10,2 Vol.-H₂O bei 610°C und einem CH₄:O₂-Verhältnis von 9:1 an verschiedenen V/Zn_(x,xx)-SiO₂-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄: O₂: H₂O - 88,8: 9,0: 10,2 Vol.%, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, TOS = 1 h. Einheiten: Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

Katalysator	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
V/Zn _(0,75) -SiO ₂	0,60	67,3	17,1	2,77	10,2	3,17
V/Zn _(1,45) -SiO ₂	7,03	22,7	67,7	6,56	0,58	12,4
V/Zn _(4,62) -SiO ₂	0,38	68,4	18,1	0,25	9,30	2,04

Tabelle A3- 29: Methanoxidation mit Zugabe von 12,5 Vol.-%-H₂O bei 610°C am V/Zn_(1,45)-SiO₂-Katalysator. Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄: O₂: H₂O - 78,75: 8,75: 12,5 Vol.%, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹, TOS = 1 h. Einheiten: Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

Katalysator	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
V/Zn _(1,45) -SiO ₂	0,98	64,8	14,8	0,18	10,7	4,83

Tabelle A3- 30: Methanoxidation mit Zugabe von 14,5 Vol.-H₂O bei 610°C und einem CH₄:O₂-Verhältnis von 9:1 an verschiedenen V/Zn_(x,xx)-SiO₂-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: m_{Katalysator} = 25 mg, CH₄: O₂: H₂O - 76,95: 8,55: 14,5, GHSV = 720000 l·kg_{Katalysator}⁻¹·h⁻¹, TOS = 1 h. Einheiten: Umsatz (X) und Selektivität (S) in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Katalysator)⁻¹·h⁻¹.

Katalysator	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
V/Zn _(0,75) -SiO ₂	0,57	61,7	14,3	0,79	12,9	2,61
V/Zn _(1,45) -SiO ₂	0,68	58,1	13,0	3,52	13,3	2,95
V/Zn _(4,62) -SiO ₂	0,33	64,9	15,3	2,00	11,7	1,57

Tabelle A3- 31: Methanoxidation am V/Zn_(1,45)-SiO₂-Katalysator mit Zugabe von 7,5 Vol.-%-H₂O bei einem CH₄:O₂-Verhältnis von 4:1 bei verschiedenen Temperaturen. Reaktionsbedingungen: m(Kat.) = 25 mg, CH₄: O₂: H₂O - 90,2: 2,3: 7,5 Vol.%, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹. Einheiten: Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

Temperatur / °C	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
610	0,73	65,2	11,4	2,69	9,14	3,39
612	0,81	70,2	15,2	2,3	10,2	4,07
614	1,05	72,4	16,7	1,62	8,15	5,43

616	1,21	71,4	19,0	1,42	7,28	6,19
618	1,43	68,7	21,8	2,19	6,31	7,04
620	6,72	12,0	75,7	11,0	0,60	5,77

Tabelle A3- 32: Methanoxidation am V/Zn_(1,45)-SiO₂-Katalysator mit Zugabe von 7,5 Vol.-%-H₂O bei einem CH₄:O₂-Verhältnis von 9:1 bei verschiedenen Temperaturen. Reaktionsbedingungen: m(Kat.)= 25 mg, CH₄: O₂: H₂O - 90,2: 2,3: 7,5 Vol.%, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹. Einheiten: Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

Temperatur / °C	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
610	0,94	72,0	15,3	1,02	6,46	5,48
612	1,10	68,7	16,8	1,27	6,37	6,08
614	1,28	66,5	19,0	1,58	60,5	6,83
616	1,56	66,1	21,1	1,69	4,89	8,32
618	1,90	63,1	25,9	1,53	3,86	9,65
620	8,74	16,0	74,9	6,56	0,29	11,3

Tabelle A3- 33: Methanoxidation am V/Zn_(1,45)-SiO₂-Katalysator mit Zugabe von 7,5 Vol.-%-H₂O bei einem CH₄:O₂-Verhältnis von 19:1 bei verschiedenen Temperaturen. Reaktionsbedingungen: m(Kat.)= 25 mg, CH₄: O₂: H₂O - 90,2: 2,3: 7,5 Vol.%, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹. Einheiten: Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

Temperatur / °C	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
610	0,95	69,9	16,4	1,41	6,98	5,62
612	1,05	69,2	17,7	1,42	6,37	6,29
614	1,13	69,2	19,3	1,48	5,84	6,67
616	1,20	68,9	20,6	1,46	5,37	7,05
618	1,31	67,1	22,4	1,24	4,94	7,53
620	1,45	68,8	22,9	1,11	4,73	8,48
622	1,66	64,7	24,7	1,26	4,10	9,13
624	1,88	62,0	27,5	2,71	3,26	9,89
626	2,07	59,3	30,4	3,32	2,81	10,4
628	2,35	55,2	33,2	5,85	2,17	11,0
630	2,48	54,4	37,7	2,43	1,91	11,5
632	2,78	50,2	41,6	3,22	1,67	11,9
634	3,18	45,3	45,1	5,22	1,26	12,2
636	3,49	41,6	48,3	6,19	1,02	12,3
638	3,73	39,9	51,4	6,02	0,87	12,3

Tabelle A3- 34: Methanoxidation am V/Zn_(1,45)-SiO₂-Katalysator mit Zugabe von 7,5 Vol.-%-H₂O bei einem CH₄:O₂-Verhältnis von 39:1 bei verschiedenen Temperaturen. Reaktionsbedingungen: m(Kat.)= 25 mg, CH₄: O₂: H₂O - 90,2: 2,3: 7,5 Vol.%, GHSV = 720000 l·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹. Einheiten: Umsatz und Selektivität in % und CH₂O-Raum-Zeit-Ausbeute in kg(CH₂O)·kg(Kat.)⁻¹·h⁻¹.

Temperatur / °C	X(CH ₄)	S(CH ₂ O)	S(CO)	S(CO ₂)	S(CH ₃ OH)	RZA(CH ₂ O)
610	0,79	70,4	15,1	0,65	7,71	4,87
612	0,84	69,8	16,2	1,18	7,25	52,9
614	0,94	69,3	17,1	1,82	6,88	5,65
616	0,99	69,5	18,3	1,04	6,61	5,98
618	1,04	69,4	19,6	0,35	6,28	6,32
620	1,12	67,9	20,6	1,44	5,91	6,64
622	1,25	67,1	22,6	1,29	4,53	7,29
624	1,36	67,9	1201	1,19	4,00	8,06
626	1,45	67,9	24,4	1,11	3,78	8,58

Anhang

628	1,54	66,8	26,3	0,76	3,61	8,93
630	1,63	65,2	28,2	0,99	3,40	9,28
632	1,85	60,7	29,8	4,98	2,55	9,78
634	1,91	60,2	32,3	3,42	2,34	10,0
636	1,96	59,5	34,9	2,37	2,26	10,2
638	2,16	55,0	36,5	6,07	1,71	10,4
640	2,20	54,2	39,4	4,18	1,52	10,4
642	2,36	49,9	40,4	7,65	1,39	10,3
644	2,39	48,7	43,3	6,06	1,22	10,1
646	2,40	47,7	45,8	4,80	1,11	9,98

A4 Totaloxidation von Methan an Edelmetallkatalysatoren

A4.1 Synthese der verwendeten Materialien

Die verwendeten SiO₂ PG und nPG werden von den Firmen Biosearch Technologies INC., Biovita (Steinach, D-96523) bzw. Grace GmbH & Co.KG (Worms, D-67547) unter den Produktnamen TRISOPOR[®] bzw. SP 540-11290 hergestellt. Das verwendete Al₂O₃ wird von der Firma Sasol (Hamburg, D-20537) unter dem Produktnamen PURALOX[®] (TH 100/90) hergestellt und vertrieben.

Die verwendeten weiteren Metalloxide (Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO und CeO₂) wurden durch Zersetzung der jeweiligen Metallnitrats bei 450 °C für 2 h in statischer Luftatmosphäre (Heizrate - 5 K·min⁻¹) synthetisiert. Hierzu wurden je 20 g Fe(NO₃)₂·9H₂O (Reinheit 99,9%, Fluka), Co(NO₃)₂·6H₂O (Reinheit 99%, LOT 31438800, Strem Chemicals), Ni(NO₃)₂·6H₂O (Reinheit 99,9+%, LOT #B4418056, Strem Chemicals) und Ce(NO₃)₃·6H₂O (Reinheit 99,9%, LOT 28365800, Strem Chemicals) verwendet. Die Ausbeuten lagen bei 3,09 g, 4,93 g, 3,63 g und 7,96 g.

Die Synthese des CeO₂-SiO₂ (PG) erfolgte nach der von Hoffmann *et al.*^{244, 294} beschriebenen Vorschrift. Zur Synthese des CeO₂-SiO₂ (nPG) wurde zunächst das Porenvolumen von SiO₂ (nPG) durch Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit ermittelt. Dies lag bei 1,25 ml·g⁻¹. Danach wurde analog zur Hoffmann-Methode die Menge Ce(NO₃)₃·6H₂O berechnet. Zur Herstellung von CeO₂-SiO₂ (nPG) wurden 3 g SiO₂ (nPG) und 10,71 g Ce(NO₃)₃·6H₂O bei Raumtemperatur mit einander vermischt, anschließend auf 235 °C erwärmt, erneut verrührt und erneut auf 235 °C temperiert. Das erhaltene Rohmaterial wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und bei 450 °C für 2h in statischer Luftatmosphäre (Heizrate - 5 K·min⁻¹) kalziniert. Es konnte eine Ausbeute von 7,44 g erzielt werden.

Die Herstellung der Pd-Katalysatoren erfolgte mittels Trockenimprägnierung der Trägermaterialien mit einer wässrigen Pd(NO₃)₂-Lösung. Im Vorfeld der Imprägnierung wurde die Wasseraufnahmefähigkeit der jeweiligen Materialien bestimmt. Diese ergab für CeO₂, CeO₂-SiO₂ (PG) und CeO₂-SiO₂ (nPG) einen Wert von 0,525 ml·g⁻¹, 0,44 ml·g⁻¹ bzw. 0,44 ml·g⁻¹. Je nach einzustellendem Pd-Anteil und der Menge an Trägermaterial wurde die entsprechende Menge Pd(NO₃)₂·2H₂O (Pd-Anteil 40,36%, LOT 230816, ChemPur GmbH) und entionisiertes H₂O verwendet. Nach der Imprägnierung wurde das Material bei 70 °C für 2h getrocknet und anschließend bei 500 °C für 2h in statischer Luftatmosphäre (Heizrate - 5 K·min⁻¹) kalziniert.

A4.2 Charakterisierung der Materialeigenschaften

Das verwendete Al₂O₃ liegt in der θ -Al₂O₃-Kristallphase³¹⁴ vor und hat eine spezifische Oberfläche von 110 m²·g⁻¹. Die berechnete Al₂O₃-Kristallitgröße liegt bei 13,9 nm. Die durch Kalzinierung der Metallnitrats hergestellten Eisen-, Kobalt- und Nickeloxide liegen als Fe₂O₃ (Hämatit-Phase, in einer isotyp Struktur vom Korund vor³¹⁵), als Co₃O₄ (in einer Spinell-Struktur in der Co²⁺ tetraedisch und Co³⁺ oktaedrisch mit Sauerstoff koordiniert sind³¹⁶) und als NiO (in einem NaCl ähnlichen Kristallgitter indem Ni²⁺ oktaedrischen mit Sauerstoffatomen koordiniert ist³¹⁷) vor.

Tabelle A4- 1: Übersicht der Materialeigenschaften: spezifische Oberfläche (SA₀) nach der BET-Methode aus der N₂-Adsorptionsisotherme berechnet, aus den Diffraktogrammen berechnete Kristallitgröße, Elementzusammensetzung aus ICP-OES Untersuchung sowie die jeweilige Kristalldaten-Referenz.

	SA ₀ (BET) / m ² g ⁻¹	Kristallitgröße* / nm	Pd / Gew. %	Ce / Gew. %	Si / Gew. %	Referenz-Metalloxid
SiO ₂ (PG)	26,6	amorph	-	-	34,9	-
SiO ₂ (nPG)	32,5	amorph	-	-	37,8	-
Pd/SiO ₂ (PG)	19,5	amorph	1,01	-	34,3	-
CeO ₂	90,3	8,25	-	-	-	288
Pd/CeO ₂	81,9	8,75	0,98	76,9	-	288
CeO ₂ -SiO ₂ (PG)	76,2	7,59	-	48,2	10,4	288
CeO ₂ -SiO ₂ (nPG)	73,2	8,00	-	41,2	15,6	288
Al ₂ O ₃	110	13,9	-	-	-	314
Fe ₂ O ₃	23,9	26,4	-	-	-	315
Co ₃ O ₄	8,0	49,6	-	-	-	316
NiO	7,4	21,7	-	-	-	317
Pd/CeO ₂ -SiO ₂ (PG)	74,3	7,94	1,00	48,1	10,3	288
Pd/CeO ₂ -SiO ₂ (nPG)	70,5	8,36	0,99	41,6	15,2	288
Pd/CeO ₂ -SiO ₂ (nPG)	-	-	0,62	41,8	15,3	-
Pd/CeO ₂ -SiO ₂ (nPG)	-	-	0,21	42,0	15,4	-

*- Kristallitgröße wurde aus dem Mittelwert der Werte der Reflexe im Bereich von 10-50° 2Theta mithilfe der Scherrer-Gleichung berechnet, hierzu wurden der Quotient aus den Peakflächen und der Peakhöhe verwendet.

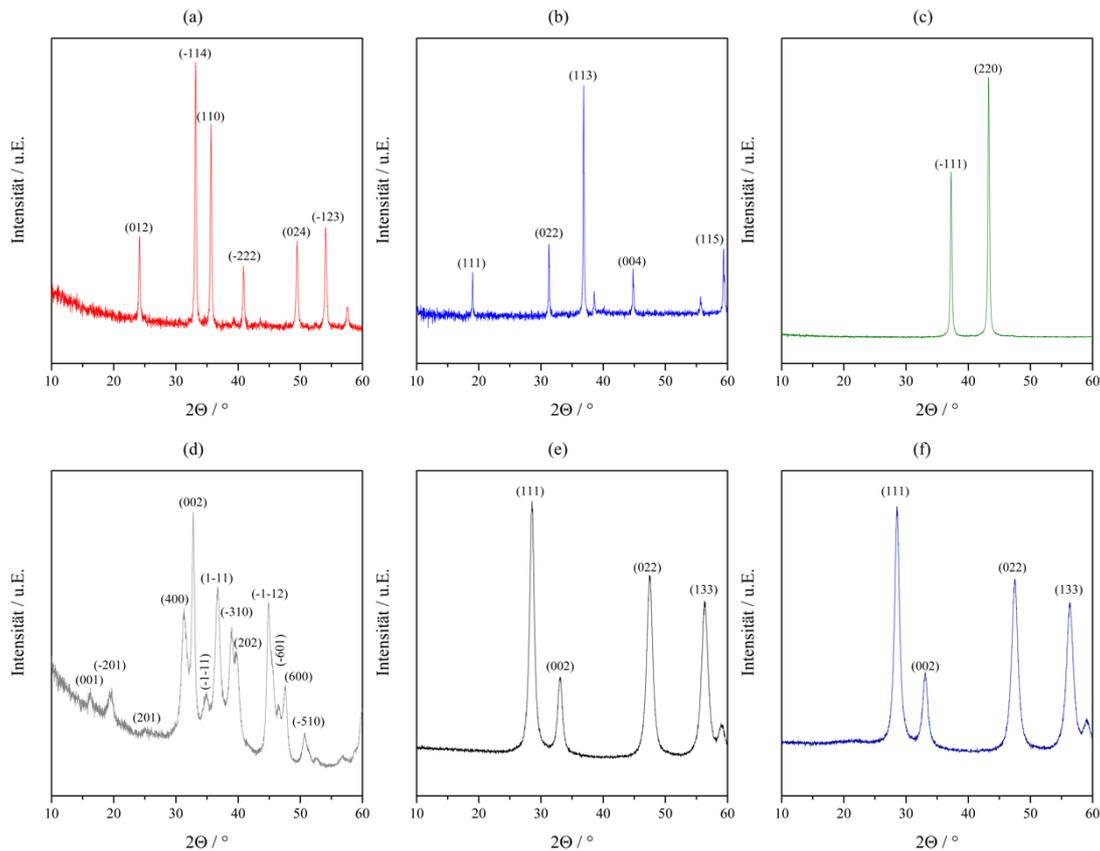


Abbildung A4- 1: XRD von Fe₂O₃ (a), Co₃O₄ (b), NiO (c), Al₂O₃ (d), CeO₂ (e) und CeO₂-SiO₂ (nPG) (f).

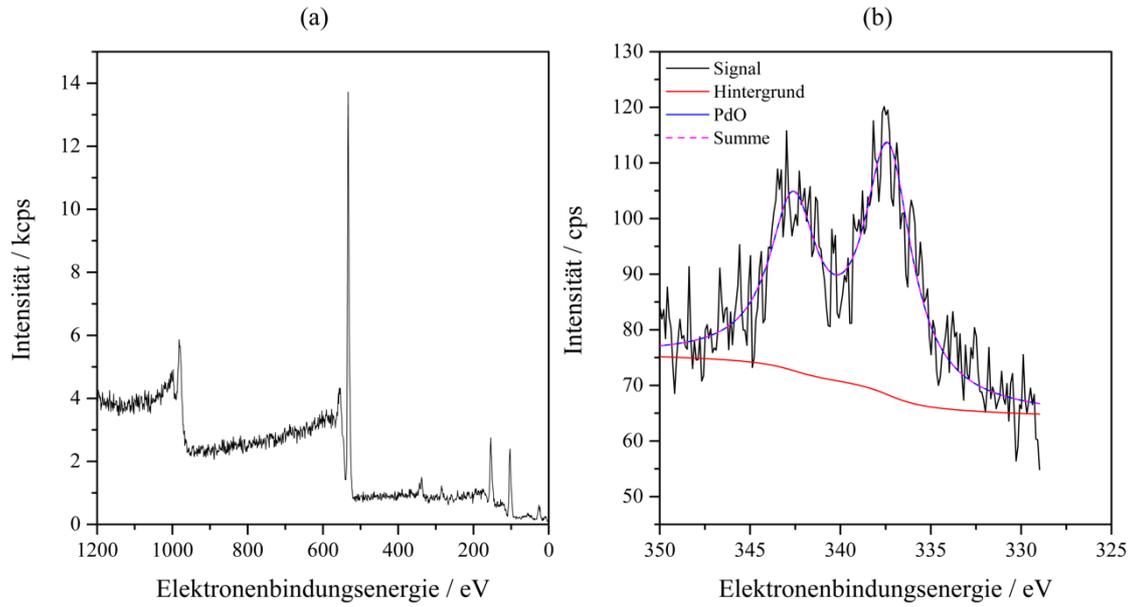


Abbildung A4- 2: Röntgenphotoelektronspektroskopie (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy, kurz XPS) am Pd/SiO₂ (PG), (a) Übersichtsspektrum und (b) Spektrum der Pd 3d-Elektronen.

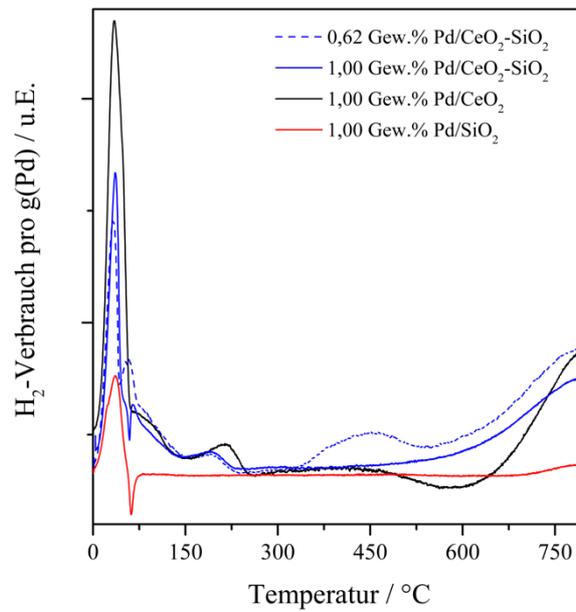


Abbildung A4- 3: H₂-TPR von 0-800 °C von Pd/SiO₂, Pd/CeO₂, Pd/CeO₂-SiO₂ (PG) und 0,62Gew.% Pd/CeO₂-SiO₂ (PG),

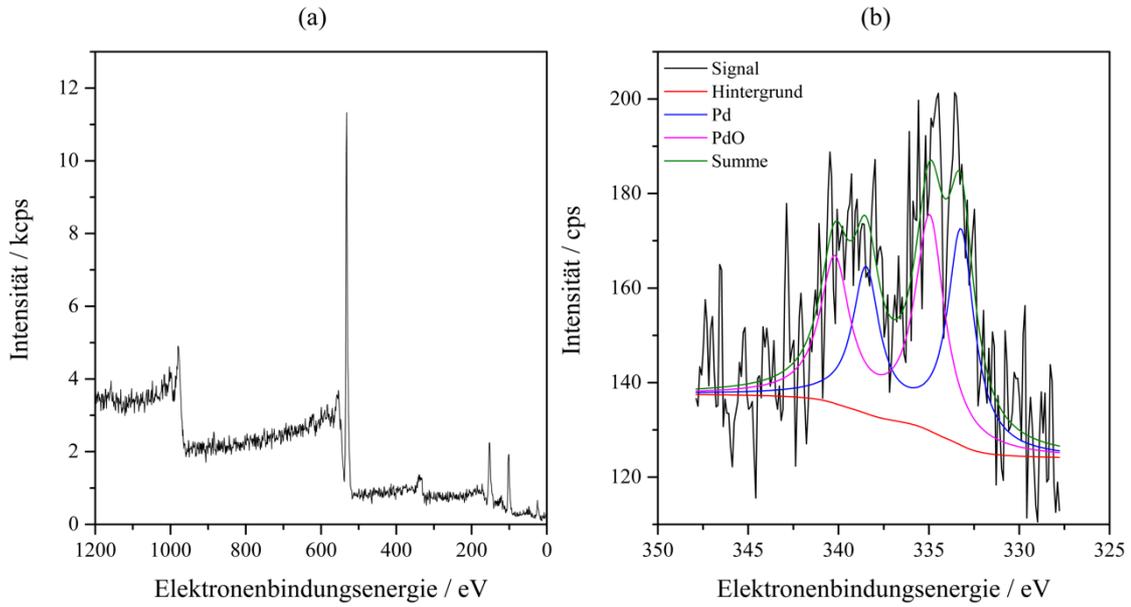


Abbildung A4- 4: Röntgenphotoelektronspektroskopie am Pd/SiO₂ (PG) nach Vorhandlung im Vakuum bei 400 °C für 1h, (a) Übersichtsspektrum und (b) Spektrum der Pd 3d-Elektronen.

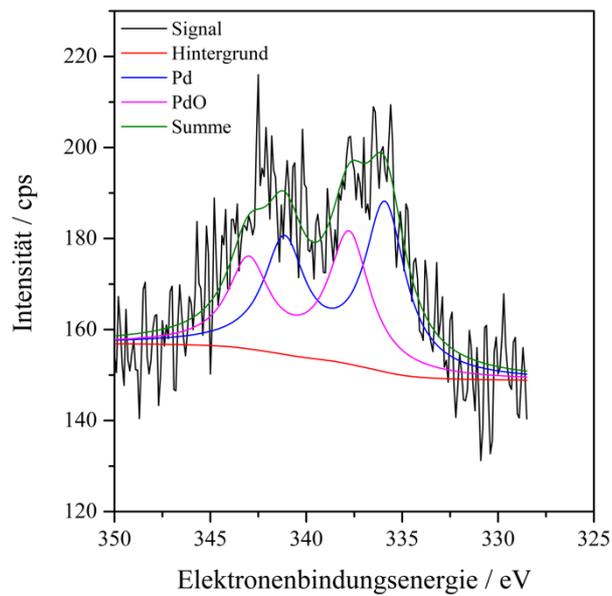


Abbildung A4- 5: Röntgenphotoelektronspektroskopie am 0,62 Gew.% Pd/CeO₂-SiO₂ (PG) nach Vorhandlung im Vakuum bei 400 °C für 1h, Spektrum der Pd 3d-Elektronen.

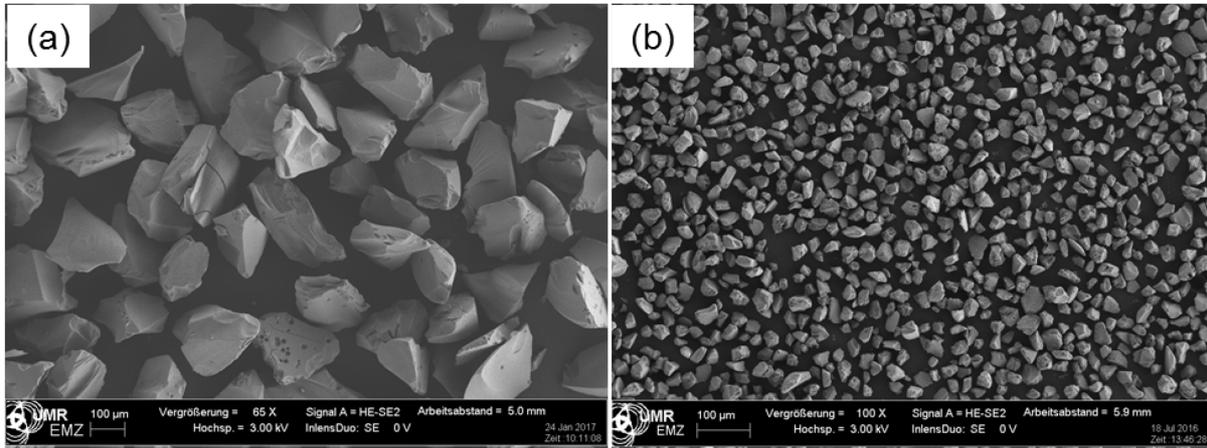


Abbildung A4- 6: REM-Übersichtsaufnahmen von SiO₂ (PG) (a) und (nPG) (b).

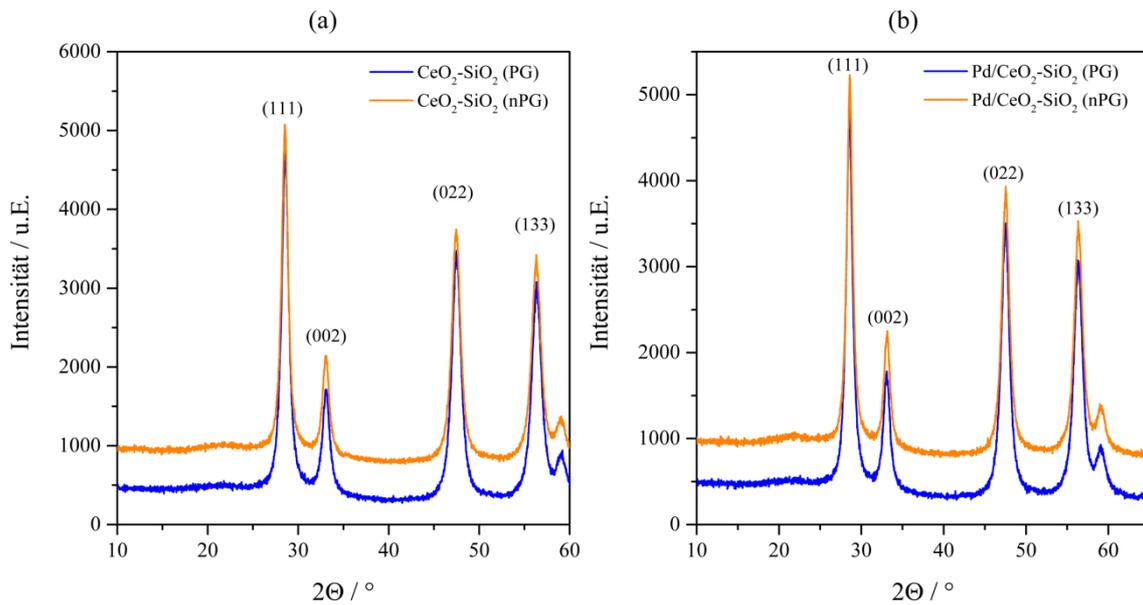


Abbildung A4- 7: Vergleich der Diffraktogramme von CeO₂-SiO₂ (PG) und -(nPG) (a) sowie Pd/CeO₂-SiO₂ (PG) und -(nPG) (b).

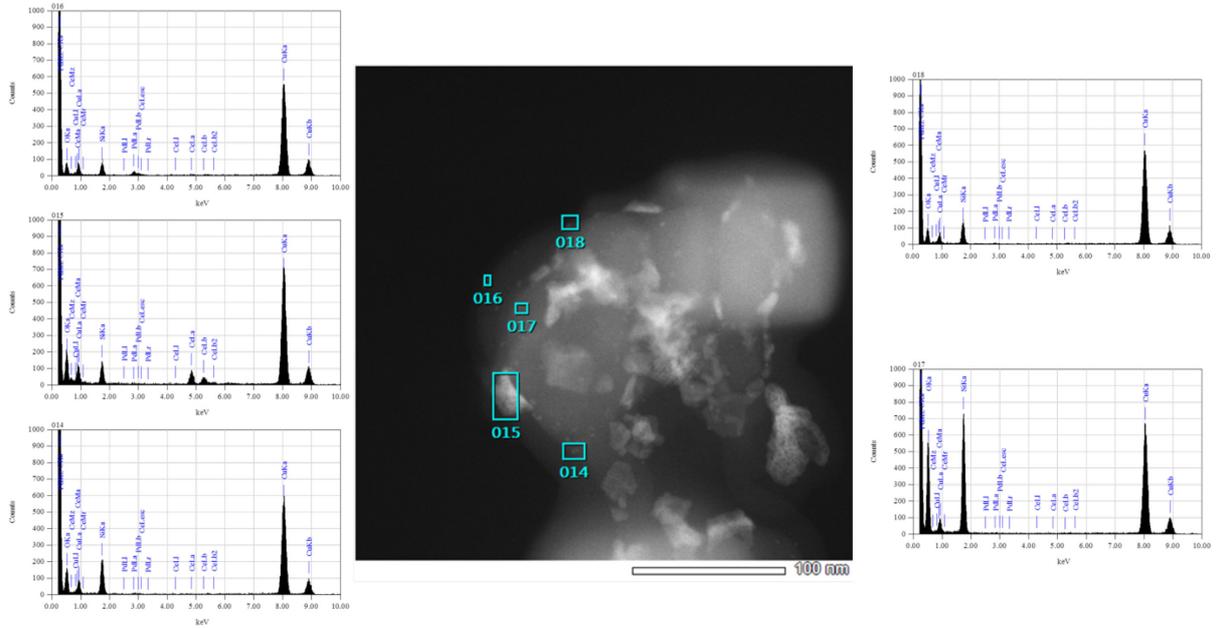


Abbildung A4- 8: TEM-EDX von 0,62 Gew.% Pd/CeO₂-SiO₂ (nPG), Übersichtsaufnahme zur Bestimmung der partikulären Bestandteile.

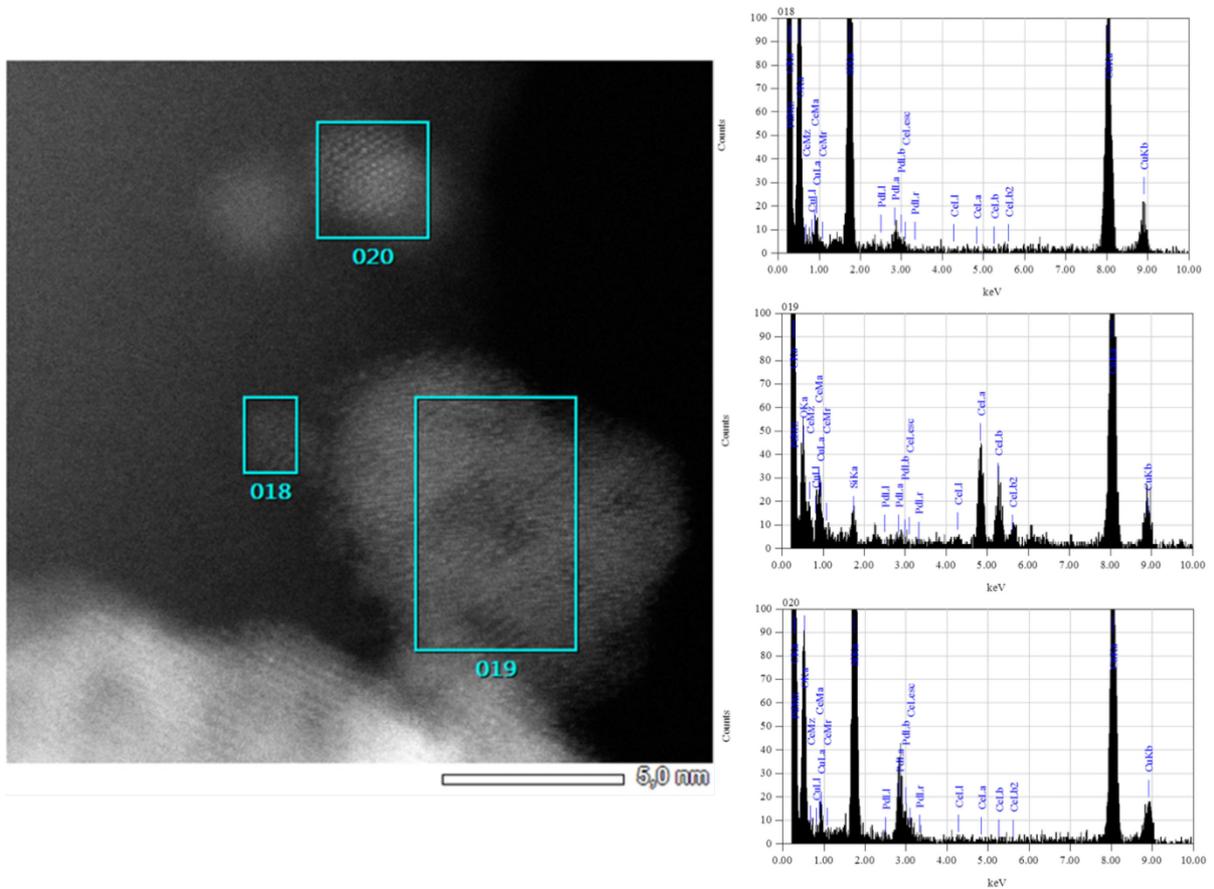


Abbildung A4- 9: TEM-EDX von 0,62 Gew.% Pd/CeO₂-SiO₂ (nPG).

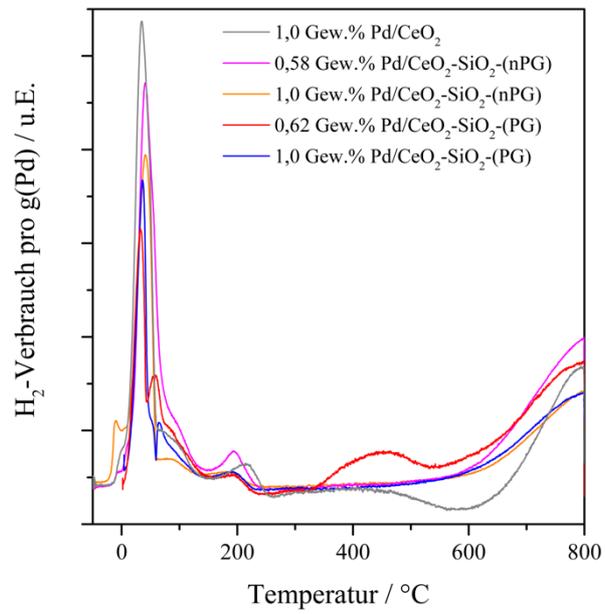


Abbildung A4- 10: H₂-TPR mit 5 Vol.-%-H₂ in Argon im Temperaturbereich von -25 bis 800 °C mit den Katalysatoren: 1,0 Gew.% Pd/CeO₂, 0,62 bzw.1,0 Gew.% Pd/CeO₂-SiO₂-(nPG) und 0,66 bzw.1,0 Gew.% Pd/CeO₂-SiO₂-(PG).

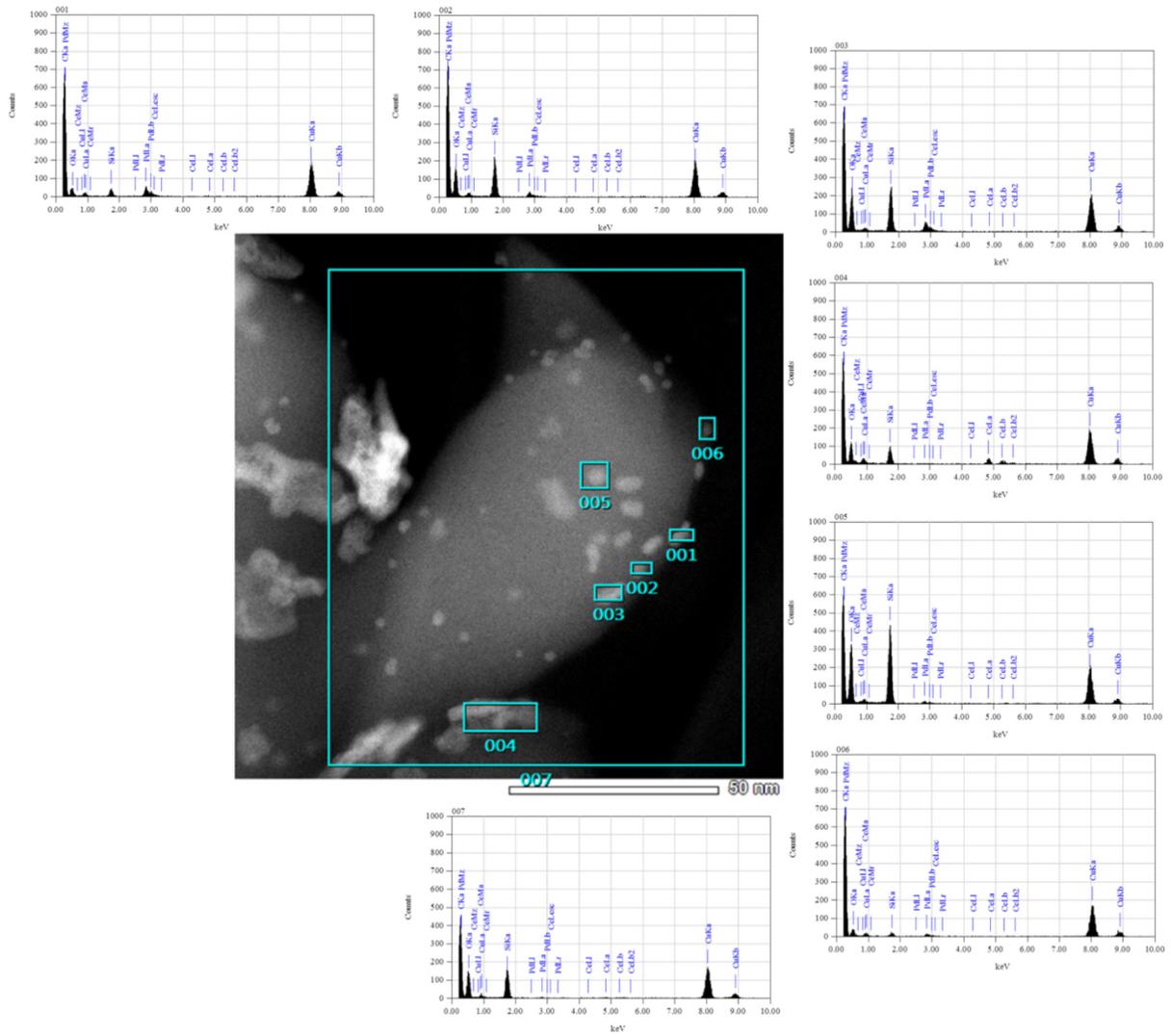


Abbildung A4- 11: TEM-EDX von 0,62 Gew.% Pd/CeO₂-SiO₂ (nPG) nach Testung in der Methanoxidation mit 10,5 Vol.% H₂O im Feed, Übersichtsaufnahme zur Bestimmung der partikulären Bestandteile.

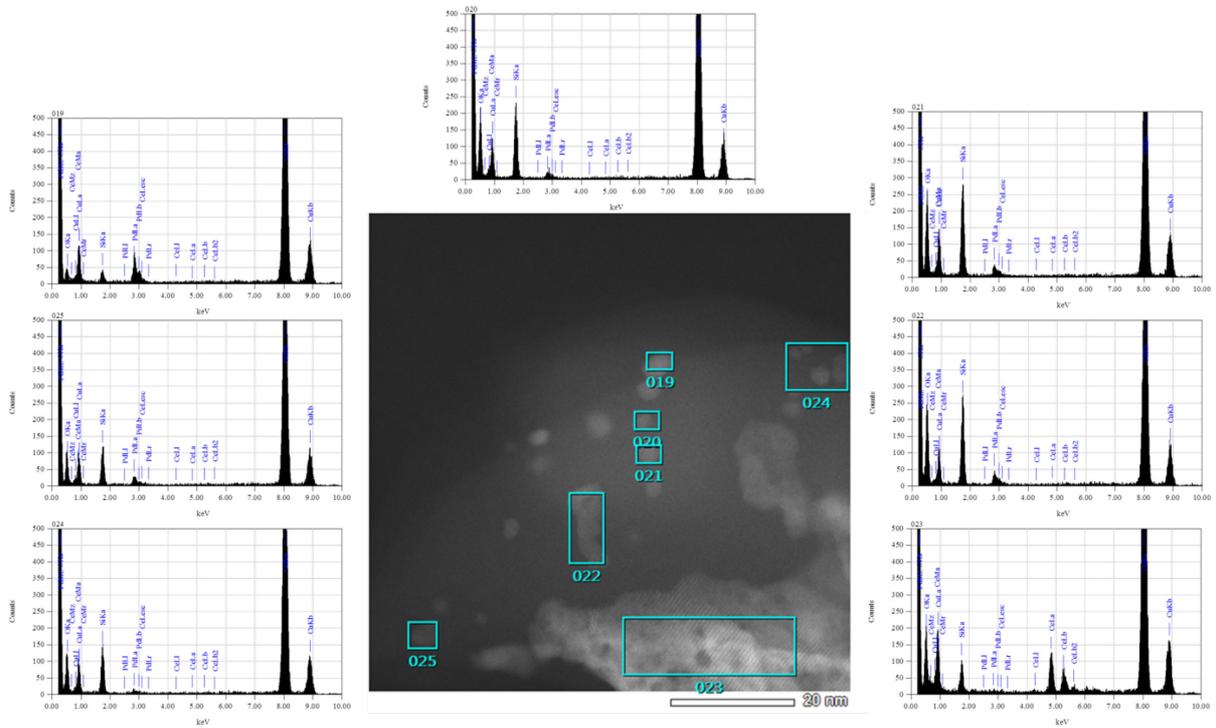


Abbildung A4- 12: TEM-EDX von 0,62 Gew.% Pd/CeO₂-SiO₂ (nPG) nach Testung in der Methanoxidation mit 10,5 Vol.% H₂O im Feed, Übersichtsaufnahme zur Bestimmung der partikulären Bestandteile.

A4.3 Totaloxidation von CH₄

Die Berechnung des CH₄-Umsatzes ($X(\text{CH}_4)$) erfolgte nach Gleichung (A4.3-1).

$$X(\text{CH}_4) = \frac{n_{\text{CH}_4}^0 - n_{\text{CH}_4}^p}{n_{\text{CH}_4}^0} \cdot 100\% \quad (\text{A4.3-1})$$

mit $n_{\text{CH}_4}^0$ als molarem CH₄-Stoffmengenfluss im Ausgangsgemisch und $n_{\text{CH}_4}^p$ als molarem CH₄-Stoffmengenfluss nach erfolgter Reaktion des Gasgemisches am Katalysator.

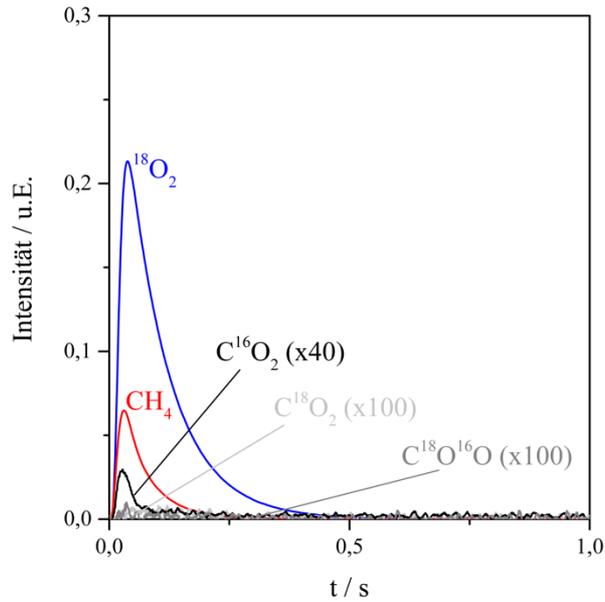


Abbildung A4- 13: TAP-Experimente an Pd/CeO₂ nach O₂-Vorbehandlung – mit Pulsen einer CH₄:¹⁸O₂:Ar (1: 2: 2) Mischung bei 350 °C.

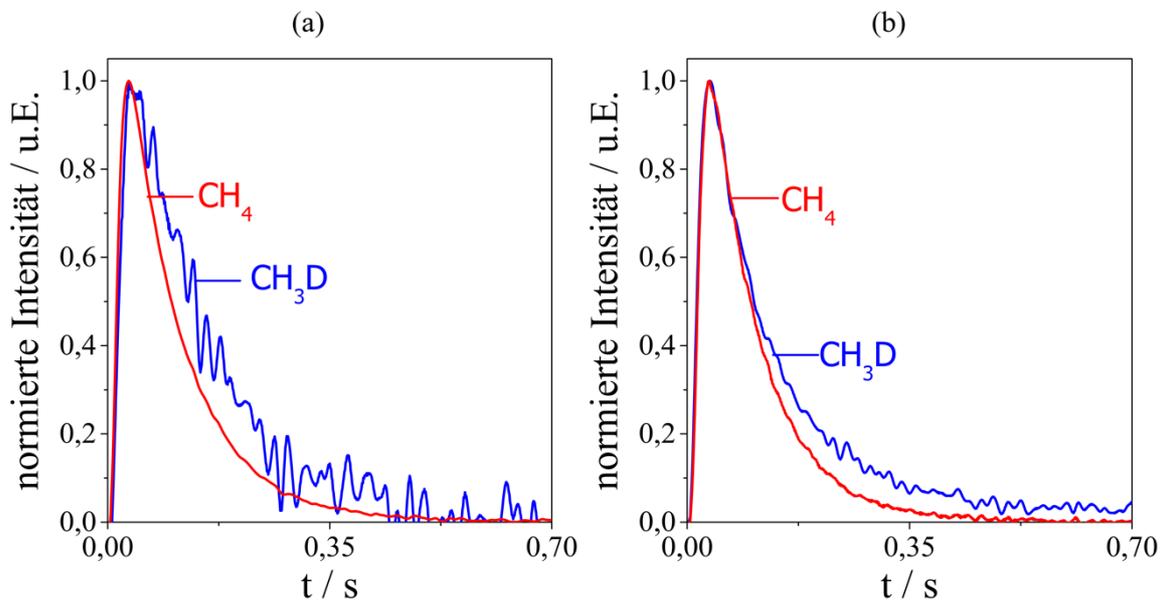


Abbildung A4- 14: H-D Austauschexperimente an Pd/SiO₂ nach Vakuum-Vorbehandlung (a) und nach O₂-Vorbehandlung (b) bei 350 °C. Darstellung der Signale für CH₄ und CH₃D.

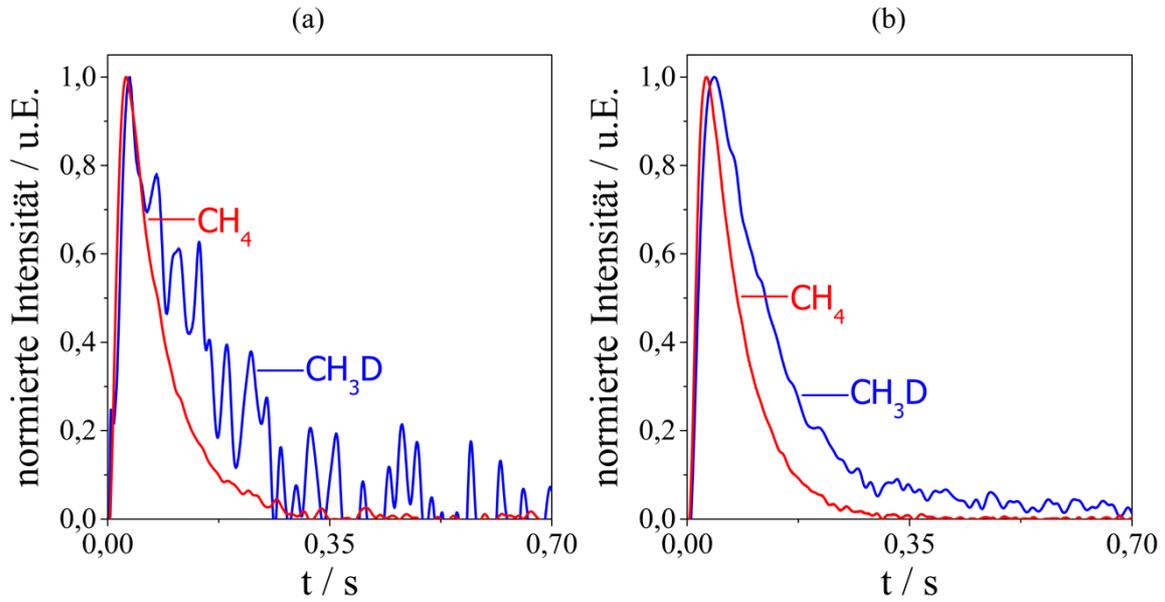


Abbildung A4- 15: H-D Austauschexperimente an Pd/CeO₂ nach Vakuum-Vorbehandlung (a) und nach O₂-Vorbehandlung (b) bei 350 °C. Darstellung der Signale für CH₄ und CH₃D.

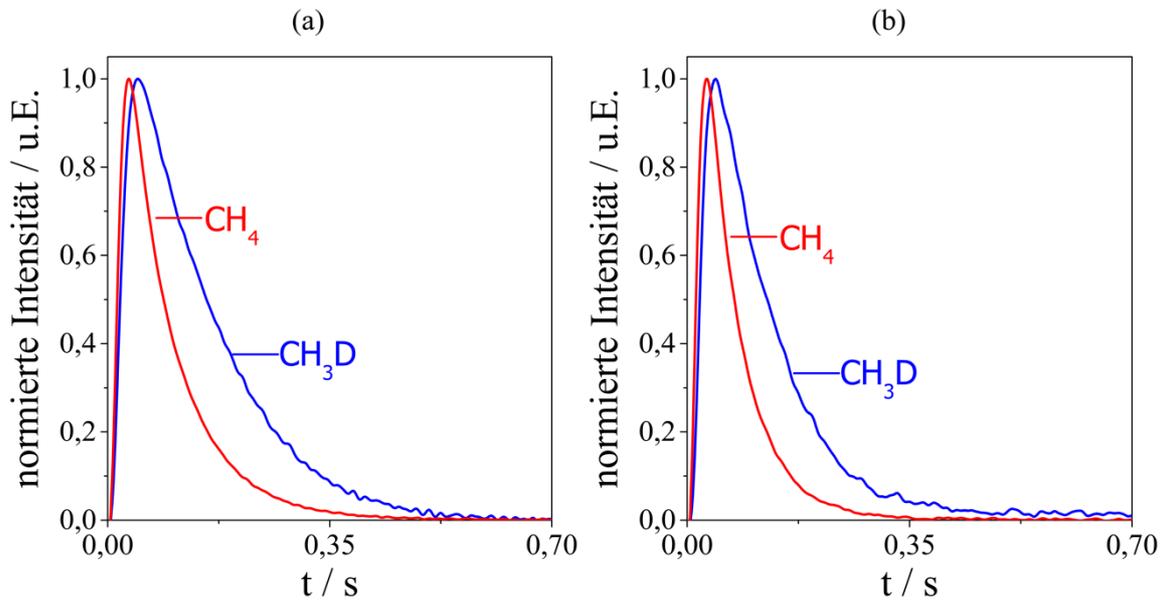


Abbildung A4- 16: H-D Austauschexperimente an Pd/CeO₂-SiO₂ nach Vakuum-Vorbehandlung (a) und nach O₂-Vorbehandlung (b) bei 350 °C. Darstellung der Signale für CH₄ und CH₃D.

Tabelle A4- 2: CO₂-Volumenanteile der Mischungen aus 100 mg SiO₂ und 100 mg Me_yO_x, bei F(Gesamt) = 75 ml·min⁻¹, CH₄: O₂: N₂ - 1,0: 18: 81 Vol.%.

Temperatur / °C	Φ(CO ₂) / %				
	Fe ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	NiO	CeO ₂	Al ₂ O ₃
200	-	0,00260	-	-	-
225	-	0,00597	-	-	-
250	0,00108	0,01317	0,00159	-	-
275	0,00150	0,02871	0,00317	0,00099	0,00129
300	0,00357	0,05883	0,00752	0,00109	0,00134

Tabelle A4- 3: CO₂-Volumenanteile der Mischungen aus 100 mg SiO₂ und 100 mg Pd/SiO₂, bei F(Gesamt) = 75 ml·min⁻¹, CH₄: O₂: N₂ - 1,0: 18: 81 Vol.%.

Temperatur / °C	Φ(CO ₂) / %
	Pd/SiO ₂ + SiO ₂
200	-
225	0,00169
250	0,00492
275	0,01242
300	0,03708

Tabelle A4- 4: CO₂-Volumenanteile der Mischungen aus 100 mg Me_yO_x und 100 mg Pd/SiO₂, bei F(Gesamt) = 75 ml·min⁻¹, CH₄: O₂: N₂ - 1,0: 18: 81 Vol.%.

Temperatur / °C	Φ(CO ₂) / %				
	Fe ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	NiO	CeO ₂	Al ₂ O ₃
200	0,00107	0,00505	0,00474	0,00245	0,00144
225	0,00370	0,01438	0,01592	0,01029	0,00470
250	0,01113	0,04584	0,04544	0,04071	0,01480
275	0,02752	0,13550	0,11503	0,12827	0,04078
300	0,07346	0,31397	0,25054	0,35453	0,09870

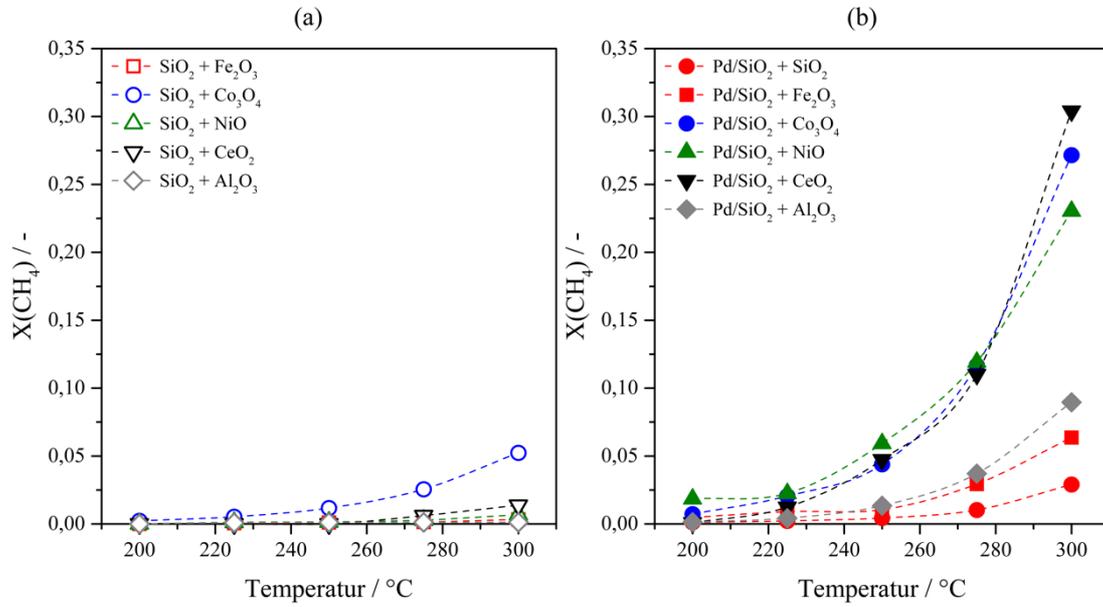


Abbildung A4- 17: CH₄-Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur für die binären physikalischen Mischungen aus (a) SiO₂ und Metalloxid und (b) aus Pd/SiO₂ (1 Gew.% Pd) und Metalloxid oder SiO₂. Reaktionsbedingungen: m(Kat.)= 100 mg (SiO₂ oder Pd/SiO₂) + 100 mg (Metalloxide oder SiO₂), F(Gesamt)= 75 ml·min⁻¹, CH₄: O₂: N₂ = 1,0: 18: 81 Vol.%.

Literaturverzeichnis

1. McKendry P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresour. Technol.* 2002, 83:37-46.
2. Demirbas MF, Balat M, Balat H. Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. *Energy Conversion and Management* 2009, 50:1746-1760.
3. Balat H, Kirtay E. Hydrogen from biomass – Present scenario and future prospects. *Int J Hydrogen Energy* 2010, 35:7416-7426.
4. Balat H. Prospects of biofuels for a sustainable energy future: A Critical Assessment. *Energy, Education, Science and Technology, Part A: Energy Science and Research* 2010, 24:85-111.
5. Tanksale A, Beltramini JN, Lu GM. A review of catalytic hydrogen production processes from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2010, 14:166-182.
6. Taarning E, Osmundsen CM, Yang X, Voss B, Andersen SI, Christensen CH. Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals. *Energy & Environmental Science* 2011, 4:793-804.
7. Poizat P, Dolhem F. Clean energy new deal for a sustainable world: from non-CO₂ generating energy sources to greener electrochemical storage devices. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4:2003-2019.
8. Dapsens PY, Mondelli C, Pérez-Ramírez J. Biobased Chemicals from Conception toward Industrial Reality: Lessons Learned and To Be Learned. *ACS Catalysis* 2012, 2:1487-1499.
9. Dieckmann C, Edelmann W, Kaltschmitt M, Liebetau J, Oldenburg S, Ritzkowski M, Scholwin F, Sträuber H, Weinrich S. Biogaserzeugung und -nutzung. In: Kaltschmitt M, Hartmann H, Hofbauer H, eds. *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2016, 1609-1755.
10. Wang W, Wang S, Ma X, Gong J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem Soc Rev* 2011, 40:3703-3727.
11. Centi G, Quadrelli EA, Perathoner S. Catalysis for CO₂ conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries. *Energy & Environmental Science* 2013, 6:1711-1731.
12. Kondratenko EV, Mul G, Baltrusaitis J, Larrazabal GO, Perez-Ramirez J. Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes. *Energy & Environmental Science* 2013, 6:3112-3135.
13. Appel AM, Bercaw JE, Bocarsly AB, Dobbek H, DuBois DL, Dupuis M, Ferry JG, Fujita E, Hille R, Kenis PJA, et al. Frontiers, Opportunities, and Challenges in Biochemical and Chemical Catalysis of CO₂ Fixation. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* 2013, 113:6621-6658.
14. Costentin C, Robert M, Saveant J-M. Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide. *Chem Soc Rev* 2013, 42:2423-2436.
15. McFarland E. Unconventional Chemistry for Unconventional Natural Gas. *Science* 2012, 338:340.
16. IEA. *World Energy Outlook 2014*; 2014.
17. Gail E, Gos S, Kulzer R, Lorösch J, Rubo A, Sauer M. Cyano Compounds, Inorganic. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; 2000.
18. Weissmehl K, Arpe H-J. Basic Products of Industrial Syntheses. In: *Industrial Organic Chemistry*: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2008, 15-57.
19. Rostrup-Nielsen JR. Steam Reforming. In: Ertl G, Knözinger H, Schüth F, Weitkamp J, eds. *Handbook of Heterogeneous Catalysis (2nd Edition)*. Vol. 6. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2008, 2882-2905.
20. van der Oosterkamp RF, van den Brink RW. Synthesis Gas Generation—Industrial. In: *Encyclopedia of Catalysis*; 2010.
21. Gélin P, Primet M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review. *Appl. Catal. B-Environ.* 2002, 39:1-37.
22. LyondellBasell. Data Book. Verfügbar unter: <https://www.lyondellbasell.com/globalassets/investors/company-reports/2015/2015-august-investors-data-book.pdf>. (Stand 25.05.2018)

23. Institute M. The Methanol Industry. Verfügbar unter: <http://www.methanol.org/the-methanol-industry/>. (Stand 25.05.2018)
24. Teles JH, Hermans I, Franz G, Sheldon RA. Oxidation. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2015, 1-103.
25. Kondratenko EV, Baerns M. Oxidative coupling of methane. In: Ertl G, Knözinger H, Schüth F, Weitkamp J, eds. *Handbook of Heterogeneous Catalysis (2nd Edition)*. Vol. 6. Mannheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2008, 3010-3023.
26. Webb JR, Bolaño T, Gunnoe TB. Catalytic Oxy-Functionalization of Methane and Other Hydrocarbons: Fundamental Advancements and New Strategies. *ChemSusChem* 2011, 4:37-49.
27. Kondratenko EV, Baerns M. Chapter 3 Catalysis of Oxidative Methane Conversions. In: Hess C, Schlögl R, eds. *Nanostructured Catalysts: Selective Oxidations*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry; 2011, 35-55.
28. Hammond C, Conrad S, Hermans I. Oxidative Methane Upgrading. *ChemSusChem* 2012, 5:1668-1686.
29. Farrell BL, Igenegbai VO, Linic S. A Viewpoint on Direct Methane Conversion to Ethane and Ethylene Using Oxidative Coupling on Solid Catalysts. *ACS Catal.* 2016, 6:4340-4346.
30. Kondratenko EV, Rodemerck U. Recent Progress in Oxidative Conversion of Methane to Value-Added Products. In: *Perovskites and Related Mixed Oxides*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2016, 517-538.
31. Olivos-Suarez AI, Szécsényi Á, Hensen EJM, Ruiz-Martinez J, Pidko EA, Gascon J. Strategies for the Direct Catalytic Valorization of Methane Using Heterogeneous Catalysis: Challenges and Opportunities. *ACS Catalysis* 2016, 6:2965-2981.
32. Zakaria Z, Kamarudin SK. Direct conversion technologies of methane to methanol: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016, 65:250-261.
33. Grant JT, Venegas JM, McDermott WP, Hermans I. Aerobic Oxidations of Light Alkanes over Solid Metal Oxide Catalysts. *Chemical Reviews* 2017.
34. Schwach P, Pan X, Bao X. Direct Conversion of Methane to Value-Added Chemicals over Heterogeneous Catalysts: Challenges and Prospects. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* 2017, 117:8497-8520.
35. Kondratenko EV, Poppel T, Seeburg D, Kondratenko VA, Kalevaru N, Martin A, Wohlrab S. Methane conversion into different hydrocarbons or oxygenates: current status and future perspectives in catalyst development and reactor operation. *Catalysis Science & Technology* 2017, 7:366-381.
36. Latimer AA, Kulkarni AR, Aljama H, Montoya JH, Yoo JS, Tsai C, Abild-Pedersen F, Studt F, Nørskov JK. Understanding trends in C–H bond activation in heterogeneous catalysis. *Nature Materials* 2016, 16:225.
37. Sinev MY. Free radicals in catalytic oxidation of light alkanes: kinetic and thermochemical aspects. *Journal of Catalysis* 2003, 216:468-476.
38. Waidmann CR, Zhou X, Tsai EA, Kaminsky W, Hrovat DA, Borden WT, Mayer JM. Slow Hydrogen Atom Transfer Reactions of Oxo- and Hydroxo-Vanadium Compounds: The Importance of Intrinsic Barriers. *J Am Chem Soc* 2009, 131:4729-4743.
39. Getsoian AB, Zhai Z, Bell AT. Band-Gap Energy as a Descriptor of Catalytic Activity for Propene Oxidation over Mixed Metal Oxide Catalysts. *J Am Chem Soc* 2014, 136:13684-13697.
40. Mars P, van Krevelen DW. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Chemical Engineering Science* 1954, 3:41-59.
41. Chen K, Khodakov A, Yang J, Bell AT, Iglesia E. Isotopic Tracer and Kinetic Studies of Oxidative Dehydrogenation Pathways on Vanadium Oxide Catalysts. *Journal of Catalysis* 1999, 186:325-333.
42. Doornkamp C, Ponc V. The universal character of the Mars and Van Krevelen mechanism. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 2000, 162:19-32.
43. Haber J. Catalysis by Transition Metal Oxides. In: *Solid State Chemistry in Catalysis*. Vol. 279: American Chemical Society; 1985, 3-21.
44. Tsuji H, Hattori H. Oxide Surfaces that Catalyse an Acid–Base Reaction with Surface Lattice Oxygen Exchange: Evidence of Nucleophilicity of Oxide Surfaces. *ChemPhysChem* 2004, 5:733-736.
45. Monitoringbericht 2017. 2017.

46. (BP) BP. Statistical Review of World Energy. Verfügbar unter: <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf>. (Stand 15.02.2018)
47. Kiesel F. Entwicklung in der deutschen Erdgaswirtschaft 2017. Verfügbar unter: https://www.ag-energiebilanzen.de/index.php?article_id=29&fileName=2017_12_19_agebtagung_dez2017_gas_internet.pdf. (Stand 15.02.2018)
48. BDEW. Biomethan: Erneuerbar, speicherbar, flexibel. Verfügbar unter: <https://www.bdew.de/energie/erdgas/biomethan-erneuerbar-speicherbar-flexibel/>. (Stand 15.02.2018)
49. Watter H. Biogas. In: Watter H, ed. *Regenerative Energiesysteme: Grundlagen, Systemtechnik und Analysen ausgeführter Beispiele nachhaltiger Energiesysteme*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden; 2015, 227-256.
50. Osterhage W. Biogas. In: Osterhage W, ed. *Die Energiewende: Potenziale bei der Energiegewinnung: Eine allgemeinverständliche Einführung*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden; 2015, 29-32.
51. Abatzoglou N, Boivin S. A review of biogas purification processes. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2009, 3:42-71.
52. J.I. Huertas NG, and S. Izquierdo. Removal of H₂S and CO₂ from Biogas by Amine Absorption, Mass Transfer in Chemical Engineering Processes. *InTech* 2011.
53. ERDGAS.info. Brennwert. Verfügbar unter: <https://www.erdgas.info/service/lexikon/b/>. (Stand 15.02.2018)
54. DIN 5499:1972-01: Brennwert und Heizwert; Begriffe. 1972. Vol. 5499:1972-01.
55. Doering E, Schedwill H, Dehli M. Verbrennung. In: Doering E, Schedwill H, Dehli M, eds. *Grundlagen der Technischen Thermodynamik: Lehrbuch für Studierende der Ingenieurwissenschaften*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden; 2016, 429-460.
56. Langeheinecke K, Kaufmann A, Langeheinecke K, Thieleke G. Verbrennung. In: Langeheinecke K, Kaufmann A, Langeheinecke K, Thieleke G, eds. *Thermodynamik für Ingenieure: Ein Lehr- und Arbeitsbuch für das Studium*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden; 2017, 399-454.
57. DVGW. Gasbeschaffenheit. *G 260 Arbeitsblatt 03/2013*.
58. Bundesnetzagentur. Umstellung von L- auf H-Gas. Verfügbar unter: <https://www.bundesnetzagentur.de/DE/Sachgebiete/ElektrizitaetundGas/Verbraucher/NetzanschlussUndMessung/UmstellungGasbeschaffenheit/UmstellungGasqualitaet-node.html>. (Stand 01.07.2018)
59. EU. Regulation (EC) No 1099/2008 of the European Parliament and of the Council of 22 October 2008 on energy statistics (Text with EEA relevance). 2008. Verfügbar unter: <http://data.europa.eu/eli/reg/2008/1099/oj>
60. DIN 51622:1985-12: Flüssiggase; Propan, Propen, Butan, Buten und deren Gemische; Anforderungen. 1985.
61. DIN EN 16723-1: 2016: Natural gas and biomethane for use in transport and biomethane for injection in the natural gas network - Part 1: Specifications for biomethane for injection in the natural gas network. 2017.
62. Keller GE, Bhasin MM. Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane: I. Determination of active catalysts. *Journal of Catalysis* 1982, 73:9-19.
63. Hinsen W, Baerns M. Oxidative coupling of methane to C₂ hydrocarbons in the presence of different catalysts. *Chem.-Ztg.* 1983, 107:223-226.
64. Park Y-K, Lee CW, Kang NY, Choi WC, Choi S, Oh SH, Park DS. Catalytic Cracking of Lower-Valued Hydrocarbons for Producing Light Olefins. *Catal. Surv. Asia* 2010, 14:75-84.
65. Rahimpour MR, Jafari M, Iranshahi D. Progress in catalytic naphtha reforming process: A review. *Appl. Energy* 2013, 109:79-93.
66. Lapinski MP, Metro S, Pujado PR, Moser M. Catalytic Reforming in Petroleum Processing. In: Treese S, Pujado P, Jones D, eds. *Handbook of Petroleum Processing*. Cham: Springer International Publishing AG; 2015, 229-260.
67. Olsen T. An oil refinery walk-through. *Chem Eng Prog* 2014, 110:34-40.

68. Moser MD, Bogdan PL. Catalytic reforming. In: Ertl G, Knözinger H, Schüth F, Weitkamp J, eds. *Handbook of Heterogeneous Catalysis (2nd Edition)*. Vol. 6. Mannheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2008, 2728-2741.
69. Sarrazin P, Baudouin C, Martino G. Energy-related catalysis: perspectives in oil refining. In: Ertl G, Knözinger H, Schüth F, Weitkamp J, eds. *Handbook of Heterogeneous Catalysis (2nd Edition)*. Vol. 6. Mannheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2008, 2677-2695.
70. Lee MR, Park M-J, Jeon W, Choi J-W, Suh Y-W, Suh DJ. A kinetic model for the oxidative coupling of methane over $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$. *Fuel Processing Technology* 2012, 96:175-182.
71. Sun J, Thybaut JW, Marin GB. Microkinetics of methane oxidative coupling. *Catal. Today* 2008, 137:90-102.
72. Tomishige K, Li X-h, Fujimoto K. Reactivity and characterization of adsorbed oxygen on $\text{SrTi}_{1-x}\text{MgO}_3$ -[small delta] catalysts for oxidative coupling of methane. *Physical Chemistry Chemical Physics* 1999, 1:3039-3045.
73. Beck B, Fleischer V, Arndt S, Hevia MG, Urakawa A, Hugo P, Schomaecker R. Oxidative coupling of methane-A complex surface/gas phase mechanism with strong impact on the reaction engineering. *Catal. Today* 2014, 228:212-218.
74. Fleischer V, Steuer R, Parishan S, Schomaecker R. Investigation of the surface reaction network of the oxidative coupling of methane over $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ catalyst by temperature programmed and dynamic experiments. *J. Catal.* 2016, 341:91-103.
75. Zavyalova U, Holena M, Schlögl R, Baerns M. Statistical Analysis of Past Catalytic Data on Oxidative Methane Coupling for New Insights into the Composition of High-Performance Catalysts. *ChemCatChem* 2011, 3:1935-1947.
76. Labinger JA. Oxidative coupling of methane: An inherent limit to selectivity? *Catalysis Letters* 1988, 1:371-375.
77. Su YS, Ying JY, Green WH. Upper bound on the yield for oxidative coupling of methane. *Journal of Catalysis* 2003, 218:321-333.
78. Othman NH, Wu Z, Li K. An oxygen permeable membrane microreactor with an in-situ deposited $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ catalyst for oxidative coupling of methane. *J. Membr. Sci.* 2015, 488:182-193.
79. Hiyoshi N, Ikeda T. Oxidative coupling of methane over alkali chloride-Mn- $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalysts: Promoting effect of molten alkali chloride. *Fuel Process. Technol.* 2015, 133:29-34.
80. Hiyoshi N, Sato K. Oxidative coupling of methane over Mn- $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst with continuous supply of alkali chloride vapor. *Fuel Process. Technol.* 2016, 151:148-154.
81. Inc. ST. Demonstration Plant. Verfügbar unter:
http://siluria.com/Technology/Demonstration_Plant. (Stand 21.02.2018)
82. Zurcher FR, Scher EC, Cizeron JM, Schammel WP, Tkachenko A, Gamoras J, Karshedt D, Nyce G, Rumblecker A, McCormick J, et al. Nanowire catalysts and methods for their use and preparation. 2013, Page 419pp.
83. Cizeron JM, Zurcher FR, McCormick J, Gamoras J, Vogel R, Vincent JD, Nyce G, Schammel WP, Scher EC, Rosenberg D, et al. Catalytic compositions containing nanowires for oxidative coupling of methane to ethylene. 2013, Page 137pp.
84. Schammel WP, Rumblecker A, Cizeron JM, Scher EC, Zurcher FR, Nyce G, McCormick J, Alcid M, Gamoras J, Rosenberg D, et al. Catalysts for petrochemical catalysis, in particular oxidative coupling of methane to C_2 hydrocarbons. 2014, Page 262pp.
85. Schammel WP, Rumblecker A, Zurcher FR, Scher EC, Cizeron JM, Gamoras J. Heterogeneous catalysts. 2015, Page 362pp.
86. Freer EM, Schammel WP, Zurcher FR, Cizeron JM, Hong JK, Rumblecker A, Maurer S, Gamoras J, Rosenberg D, Scher EC. Oxidative coupling reaction catalysts for production of C_2 -hydrocarbons from natural gas. 2016, Page 64pp.
87. Tanur A, Usen NI, Schammel WP, Haroun Y, Freer EM, Cizeron JM. Catalysts and methods for natural gas processes. 2017, Page 141pp.
88. Brandes E, Schröder V. Explosionsgrenzen bei nichtatmosphärischen Bedingungen. *Chem-Ing-Tech* 2009, 81:153-158.
89. Fleischer V, Littlewood P, Parishan S, Schomaecker R. Chemical looping as reactor concept for the oxidative coupling of methane over a $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ catalyst. *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* 2016, 306:646-654.

90. Hoogendam GC, Seshan K, van Ommen JG, Ross JRH. Oxidative coupling of methane over doped Li/MgO catalysts. *Catalysis Today* 1994, 21:333-340.
91. Maitra AM. Solid-state basicity as a guide to formulation of improved catalysts for oxidative coupling of methane: I. Performance evaluation. *Appl. Catal. A-Gen.* 1994, 114:65-81.
92. Korf SJ, Roos JA, Veltman LJ, van Ommen JG, Ross JRH. Effect of additives on lithium doped magnesium oxide catalysts used in the oxidative coupling of methane. *Applied Catalysis* 1989, 56:119-135.
93. Jašo S, Sadjadi S, Godini HR, Simon U, Arndt S, Görke O, Berthold A, Arellano-Garcia H, Schubert H, Schomäcker R, et al. Experimental investigation of fluidized-bed reactor performance for oxidative coupling of methane. *Journal of Natural Gas Chemistry* 2012, 21:534-543.
94. Simon U, Goerke O, Berthold A, Arndt S, Schomaecker R, Schubert H. Fluidized bed processing of sodium tungsten manganese catalysts for the oxidative coupling of methane. *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* 2011, 168:1352-1359.
95. Lin J, Gu J, Yang D, Zhang C, Yang Y, Chu Y, Li S. Stability test of W-Mn/SiO₂ catalyst for oxidative coupling of methane. *Shiyou Huagong* 1995, 24:293-298.
96. Wang X, Zhang J, Yang D, Zhang C, Lin J, Li S. Oxidative coupling of methane over W-Mn/SiO₂ catalyst in a bench-scale stainless steel fluidized-bed reactor. *Shiyou Huagong* 1997, 26:361-367.
97. Pak S, Qiu P, Lunsford JH. Elementary Reactions in the Oxidative Coupling of Methane over Mn/Na₂WO₄/SiO₂ and Mn/Na₂WO₄/MgO Catalysts. *Journal of Catalysis* 1998, 179:222-230.
98. Liu H, Wang X, Yang D, Gao R, Wang Z, Yang J. Scale up and stability test for oxidative coupling of methane over Na₂WO₄-Mn/SiO₂ catalyst in a 200 ml fixed-bed reactor. *Journal of Natural Gas Chemistry* 2008, 17:59-63.
99. Arndt S, Otremba T, Simon U, Yildiz M, Schubert H, Schomäcker R. Mn-Na₂WO₄/SiO₂ as catalyst for the oxidative coupling of methane. What is really known? *Appl. Catal. A-Gen.* 2012, 425-426:53-61.
100. Fang X-P, Li S-B, Lin JZ, Gu JF, Yang DX. Preparation and Characterization of W-Mn Catalyst for Oxidative Coupling of Methane. *J. Mol. Catal. (China)* 1992, 6.
101. Wang J, Chou L, Zhang B, Song H, Zhao J, Yang J, Li S. Comparative study on oxidation of methane to ethane and ethylene over Na₂WO₄-Mn/SiO₂ catalysts prepared by different methods. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 2006, 245:272-277.
102. Ji S-f, Xiao T-c, Li S-b, Xu C-z, Hou R-l, Coleman KS, Green MLH. The relationship between the structure and the performance of Na-W-Mn/SiO₂ catalysts for the oxidative coupling of methane. *Appl. Catal. A-Gen.* 2002, 225:271-284.
103. Palermo A, Holgado Vazquez JP, Lee AF, Tikhov MS, Lambert RM. Critical influence of the amorphous silica-to-cristobalite phase transition on the performance of Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalysts for the oxidative coupling of methane. *Journal of Catalysis* 1998, 177:259-266.
104. Palermo A, Holgado Vazquez JP, Lambert RM. New efficient catalysts for the oxidative coupling of methane. *Catalysis Letters* 2000, 68:191-196.
105. Yildiz M, Aksu Y, Simon U, Kailasam K, Goerke O, Rosowski F, Schomaecker R, Thomas A, Arndt S. Enhanced catalytic performance of Mn_xO_y-Na₂WO₄/SiO₂ for the oxidative coupling of methane using an ordered mesoporous silica support. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* 2014, 50:14440-14442.
106. Yildiz M, Aksu Y, Simon U, Otremba T, Kailasam K, Goebel C, Girgsdies F, Goerke O, Rosowski F, Thomas A, et al. Silica material variation for the Mn_xO_y-Na₂WO₄/SiO₂. *Appl. Catal., A* 2016, 525:168-179.
107. Li S-B. Oxidative Coupling of Methane over W-Mn/SiO₂ Catalyst. *Chinese Journal of Chemistry* 2001, 19:16-21.
108. Jiang ZC, Yu CJ, Fang XP, Li SB, Wang HL. Oxide/support interaction and surface reconstruction in the sodium tungstate(Na₂WO₄)/silica system. *The Journal of Physical Chemistry* 1993, 97:12870-12875.
109. Hong-Shan C, Jian-Zhong N, Bing Z, Shu-Ben L. DFT Study on the Active Sites in Mn-Na₂WO₄/SiO₂ Catalyst. *Acta Physico-Chimica Sinica* 2001, 17:111-115.
110. Wu J, Li S. The Role of Distorted WO₄ in the Oxidative Coupling of Methane on Supported Tungsten Oxide Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry* 1995, 99:4566-4568.

111. Wang DJ, Rosynek MP, Lunsford JH. Oxidative Coupling of Methane over Oxide-Supported Sodium-Manganese Catalysts. *Journal of Catalysis* 1995, 155:390-402.
112. Jiang Z-C, Feng L-B, Gong H, Wang H-L. Evidence for the production of methyl radicals on the $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst upon interaction with methane. In: Plenum; 1995.
113. Fleischer V, Simon U, Parishan S, Colmenares MG, Görke O, Gurlo A, Riedel W, Thum L, Schmidt J, Risse T, et al. Investigation of the role of the $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ catalyst composition in the oxidative coupling of methane by chemical looping experiments. *Journal of Catalysis* 2018, 360:102-117.
114. Elkins TW, Hagelin-Weaver HE. Characterization of $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ and $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{MgO}$ catalysts for the oxidative coupling of methane. *Appl. Catal., A* 2015, 497:96-106.
115. Takanae K, Iglesia E. Rate and selectivity enhancements mediated by OH radicals in the oxidative coupling of methane catalyzed by $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, 47:7689-7693.
116. Takanae K, Iglesia E. Mechanistic Aspects and Reaction Pathways for Oxidative Coupling of Methane on $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ Catalysts. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113:10131-10145.
117. Liang Y, Li Z, Nouridine M, Shahid S, Takanae K. Methane Coupling Reaction in an Oxy-Steam Stream through an OH Radical Pathway by using Supported Alkali Metal Catalysts. *ChemCatChem* 2014, 6:1245-1251.
118. Takanae K, Khan AM, Tang Y, Nguyen L, Ziani A, Jacobs BW, Elbaz AM, Sarathy SM, Tao F. Integrated In Situ Characterization of a Molten Salt Catalyst Surface: Evidence of Sodium Peroxide and Hydroxyl Radical Formation. *Angewandte Chemie International Edition* 2017, 56:10403-10407.
119. Wang S, Agirrezabal-Telleria I, Bhan A, Simonetti D, Takanae K, Iglesia E. Catalytic routes to fuels from C_1 and oxygenate molecules. *Faraday Discuss.* 2017, 197:9-39.
120. Jiang Z-c, Gong H, Li S-b. Methane activation over $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst and oxygen spillover. In: Li C, Xin Q, eds. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol. 112: Elsevier; 1997, 481-490.
121. Malekzadeh A, Abedini M, Khodadadi AA, Amini M, Mishra HK, Dalai AK. Critical Influence of Mn on Low-Temperature Catalytic Activity of $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ Catalyst for Oxidative Coupling of Methane. *Catalysis Letters* 2002, 84:45-51.
122. Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc* 1938, 60:309-319.
123. Thommes M, Kaneko K, Neimark Alexander V, Olivier James P, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing Kenneth SW. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem* 2015. Vol. 87, Page 1051. Verfügbar unter: <https://www.degruyter.com/view/j/pac.2015.87.issue-9-10/pac-2014-1117/pac-2014-1117.xml>.
124. Barrett EP, Joyner LG, Halenda PP. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J Am Chem Soc* 1951, 73:373-380.
125. Yildiz M, Simon U, Otremba T, Aksu Y, Kailasam K, Thomas A, Schomaecker R, Arndt S. Support material variation for the $\text{MnO-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst. *Catal. Today* 2014, 228:5-14.
126. Fortes AD. Crystal structures of spinel-type Na_2MoO_4 and Na_2WO_4 revisited using neutron powder diffraction. *Acta Crystallographica Section E* 2015, 71:592-596.
127. Dollase W A. Reinvestigation of the structure of low cristobalite. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 1965. Vol. 121, Page 369. Verfügbar unter: <https://www.degruyter.com/view/j/zkri.1965.121.issue-1-6/zkri.1965.121.16.369/zkri.1965.121.16.369.xml>.
128. Bystroem A, Mason B. The crystal structure of Braunite, $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_3\text{MnSiO}_3$. *Arkiv foer Kemi, Mineralogi och Geologi, B* 1943, 16:1-8.
129. Geller S. Structure of $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, $(\text{Mn}_{0.983}\text{Fe}_{0.017})_2\text{O}_3$ and $(\text{Mn}_{0.37}\text{Fe}_{0.63})_2\text{O}_3$ and relation to magnetic ordering. *Acta Crystallographica Section B* 1971, 27:821-828.
130. Lorenz R, Herz W. Die Regeln der übereinstimmenden Zustände bei geschmolzenen Salzen. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 1921, 117:103-110.

131. Lorenz R, Herz W. Kritische Dichten von Salzen. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 1924, 138:330-332.
132. Jaeger FM. Über die Temperaturabhängigkeit der molekularen freien Oberflächenenergie von Flüssigkeiten im Temperaturbereich von -80 bis $+1650^{\circ}\text{C}$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 1917, 101:1-214.
133. Yildiz M. Influences of support material variation on structure and catalytic performance of $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst for the oxidative coupling of methane. 2014. Verfügbar unter: <http://d-nb.info/1066550301/34>.
134. Shahri SMK, Alavi SM. Kinetic studies of the oxidative coupling of methane over the $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst. *J. Nat. Gas Chem.* 2009, 18:25-34.
135. Daneshpayeh M, Khodadadi A, Mostoufi N, Mortazavi Y, Sotudeh-Gharebagh R, Talebizadeh A. Kinetic modeling of oxidative coupling of methane over $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst. *Fuel Process. Technol.* 2009, 90:1192.
136. Daneshpayeh M, Khodadadi A, Mostoufi N, Mortazavi Y, Sotudeh-Gharebagh R, Talebizadeh A. Kinetic modeling of oxidative coupling of methane over $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst. *Fuel Process. Technol.* 2009, 90:403-410.
137. Magomedov RN, Proshina AY, Arutyunov VS. Gas-phase oxidative cracking of ethane in a nitrogen atmosphere. *Kinetics and Catalysis* 2013, 54:383-393.
138. Cavani F, Ballarini N, Cericola A. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation? *Catal. Today* 2007, 127:113-131.
139. Gaertner CA, van Veen AC, Lercher JA. Oxidative Dehydrogenation of Ethane: Common Principles and Mechanistic Aspects. *ChemCatChem* 2013, 5:3196-3217.
140. Lomonosov V, Gordienko Y, Sinev M. Effect of Water on Methane and Ethane Oxidation in the Conditions of Oxidative Coupling of Methane Over Model Catalysts. *Top. Catal.* 2013, 56:1858-1866.
141. Kazuhiro T, Salman S. Dehydrogenation of ethane to ethylene via radical pathways enhanced by alkali metal based catalyst in oxysteam condition. *AIChE J* 2017, 63:105-110.
142. Soares APV, Portela MF, Kiennemann A. Methanol Selective Oxidation to Formaldehyde over Iron-Molybdate Catalysts. *Catalysis Reviews* 2005, 47:125-174.
143. Bahmanpour Ali M, Hoadley A, Tanksale A. Critical review and exergy analysis of formaldehyde production processes. *Reviews in Chemical Engineering* 2014. Vol. 30, Page 583. Verfügbar unter: <https://www.degruyter.com/view/j/revce.2014.30.issue-6/revce-2014-0022/revce-2014-0022.xml>.
144. Holmen A. Direct conversion of methane to fuels and chemicals. *Catal. Today* 2009, 142:2-8.
145. Axelsen L. Outlook for Formaldehyde and Impact on Methanol Demand. In: *33rd Annual IHS Chemical World Methanol Conference*. Sheraton Munich Arabellapark Hotel; 2015.
146. Pitchai R, Klier K. Partial Oxidation of Methane. *Catalysis Reviews* 1986, 28:13-88.
147. Mackie JC. Partial Oxidation of Methane: The Role of the Gas Phase Reactions. *Catalysis Reviews* 1991, 33:169-240.
148. Kartheuser B, Hodnett BK, Zanthoff H, Baerns M. Transient experiments on the selective oxidation of methane to formaldehyde over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ studied in the temporal-analysis-of-products reactor. *Catalysis Letters* 1993, 21:209-214.
149. de Vekki AV, Marakaev ST. Catalytic partial oxidation of methane to formaldehyde. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2009, 82:521-536.
150. Chempath S, Bell AT. A DFT study of the mechanism and kinetics of methane oxidation to formaldehyde occurring on silica-supported molybdena. *Journal of Catalysis* 2007, 247:119-126.
151. Sun Q, Di Cosimo JI, Herman RG, Klier K, Bhasin MM. Selective oxidation of methane to formaldehyde and C_2 hydrocarbons over double layered $\text{Sr}/\text{La}_2\text{O}_3$ and $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ catalyst bed. *Catalysis Letters* 1992, 15:371-376.
152. Herman RG, Sun Q, Shi C, Klier K, Wang C-B, Hu H, Wachs IE, Bhasin MM. Development of active oxide catalysts for the direct oxidation of methane to formaldehyde. *Catalysis Today* 1997, 37:1-14.
153. Spencer ND, Pereira CJ. Partial oxidation of CH_4 to HCHO over a $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$ catalyst: A kinetic study. *AIChE J* 1987, 33:1808-1812.

154. Amiridis MD, Rekoske JE, Dumesic JA, Rudd DF, Spencer ND, Pereira CJ. Simulation of methane partial oxidation over silica-supported MoO₃ and V₂O₅. *AIChE J* 1991, 37:87-97.
155. Arena F, Frusteri F, Parmaliana A. Kinetics of the partial oxidation of methane to formaldehyde on silica catalyst. *AIChE J* 2000, 46:2285-2294.
156. Nguyen LD, Loridant S, Launay H, Pigamo A, Dubois JL, Millet JMM. Study of new catalysts based on vanadium oxide supported on mesoporous silica for the partial oxidation of methane to formaldehyde: Catalytic properties and reaction mechanism. *Journal of Catalysis* 2006, 237:38-48.
157. Dang TTH, Seeburg D, Radnik J, Kreyenschulte C, Atia H, Vu TTH, Wohlrab S. Influence of V-sources on the catalytic performance of VMCM-41 in the selective oxidation of methane to formaldehyde. *Catalysis Communications* 2018, 103:56-59.
158. Wallis P, Wohlrab S, Kalevaru VN, Frank M, Martin A. Impact of support pore structure and morphology on catalyst performance of VO_x/SBA-15 for selective methane oxidation. *Catalysis Today* 2016, 278:120-126.
159. Andersson A, Holmberg J, Häggblad R. Process Improvements in Methanol Oxidation to Formaldehyde: Application and Catalyst Development. *Topics in Catalysis* 2016, 59:1589-1599.
160. McCormick RL, Alptekin GO. Comparison of alumina-, silica-, titania-, and zirconia-supported FePO₄ catalysts for selective methane oxidation. *Catalysis Today* 2000, 55:269-280.
161. de Lucas A, Valverde JL, Cañizares P, Rodriguez L. Partial oxidation of methane to formaldehyde over W/HZSM-5 catalysts. *Appl. Catal. A-Gen.* 1998, 172:165-176.
162. Antiñolo A, Cañizares P, Carrillo-Hermosilla F, Fernández-Baeza J, Fúnez FJ, de Lucas A, Otero A, Rodríguez L, Valverde JL. A grafted methane partial oxidation catalyst from MoO₂(acac)₂ and HZSM-5 zeolite. *Appl. Catal. A-Gen.* 2000, 193:139-146.
163. de Lucas A, Valverde JL, Rodriguez L, Sanchez P, Garcia MT. Partial oxidation of methane to formaldehyde over Mo/HZSM-5 catalysts. *Appl. Catal. A-Gen.* 2000, 203:81-90.
164. Wallis P, Schönborn E, Kalevaru VN, Martin A, Wohlrab S. Enhanced formaldehyde selectivity in catalytic methane oxidation by vanadia on Ti-doped SBA-15. *RSC Advances* 2015, 5:69509-69513.
165. Ruddy DA, Ohler NL, Bell AT, Tilley TD. Thermolytic molecular precursor route to site-isolated vanadia-silica materials and their catalytic performance in methane selective oxidation. *Journal of Catalysis* 2006, 238:277-285.
166. Sugino T, Kido A, Azuma N, Ueno A, Udagawa Y. Partial Oxidation of Methane on Silica-Supported Silicomolybdic Acid Catalysts in an Excess Amount of Water Vapor. *Journal of Catalysis* 2000, 190:118-127.
167. Faraldos M, Bañares MA, Anderson JA, Hu H, Wachs IE, Fierro JLG. Comparison of Silica-Supported MoO₃ and V₂O₅ Catalysts in the Selective Partial Oxidation of Methane. *Journal of Catalysis* 1996, 160:214-221.
168. Benlounes O, Mansouri S, Rabia C, Hocine S. Direct oxidation of methane to oxygenates over heteropolyanions. *Journal of Natural Gas Chemistry* 2008, 17:309-312.
169. Banares MA, Fierro JLG, Moffat JB. The Partial Oxidation of Methane on MoO₃/SiO₂ Catalysts: Influence of the Molybdenum Content and Type of Oxidant. *Journal of Catalysis* 1993, 142:406-417.
170. Fajardo CAG, Niznansky D, N'Guyen Y, Courson C, Roger A-C. Methane selective oxidation to formaldehyde with Fe-catalysts supported on silica or incorporated into the support. *Catalysis Communications* 2008, 9:864-869.
171. Arena F, Gatti G, Martra G, Coluccia S, Stievano L, Spadaro L, Famulari P, Parmaliana A. Structure and reactivity in the selective oxidation of methane to formaldehyde of low-loaded FeO_x/SiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis* 2005, 231:365-380.
172. Barbero JA, Alvarez MC, Bañares MA, Peña MA, Fierro JLG. Breakthrough in the direct conversion of methane into C₁-oxygenates. *Chem. Comm.* 2002:1184-1185.
173. Pirovano C, Schönborn E, Wohlrab S, Narayana Kalevaru V, Martin A. On the performance of porous silica supported VO_x catalysts in the partial oxidation of methane. *Catalysis Today* 2012, 192:20-27.

174. Berndt H, Martin A, Brückner A, Schreier E, Müller D, Kosslick H, Wolf GU, Lücke B. Structure and Catalytic Properties of VO_x/MCM Materials for the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde. *Journal of Catalysis* 2000, 191:384-400.
175. Tabata K, Teng Y, Takemoto T, Suzuki E, Bañares MA, Peña MA, Fierro JLG. Activation of methane by oxygen and nitrogen oxides. *Catalysis Reviews* 2002, 44:1-58.
176. Koranne MM, Goodwin JG, Marcelin G. Partial Oxidation of Methane over Silica- and Alumina-Supported Vanadia Catalysts. *Journal of Catalysis* 1994, 148:388-391.
177. Arena F, Parmaliana A. Scientific Basis for Process and Catalyst Design in the Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde. *Acc Chem Res* 2003, 36:867-875.
178. Thomas JM, Raja R, Lewis DW. Single-Site Heterogeneous Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition* 2005, 44:6456-6482.
179. Kresge CT, Leonowicz ME, Roth WJ, Vartuli JC, Beck JS. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* 1992, 359:710.
180. Zhao D, Feng J, Huo Q, Melosh N, Fredrickson GH, Chmelka BF, Stucky GD. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science* 1998, 279:548-552.
181. Baltes M, Cassiers K, Van Der Voort P, Weckhuysen BM, Schoonheydt RA, Vansant EF. MCM-48-Supported Vanadium Oxide Catalysts, Prepared by the Molecular Designed Dispersion of VO(acac)₂: A Detailed Study of the Highly Reactive MCM-48 Surface and the Structure and Activity of the Deposited VO_x. *Journal of Catalysis* 2001, 197:160-171.
182. van Lingen JNJ, Gijzeman OLJ, Weckhuysen BM, van Lenthe JH. On the umbrella model for supported vanadium oxide catalysts. *Journal of Catalysis* 2006, 239:34-41.
183. Schraml-Marth M, Wokaun A, Pohl M, Krauss H-L. Spectroscopic investigation of the structure of silica-supported vanadium oxide catalysts at submonolayer coverages. *J Chem Soc, Faraday Trans* 1991, 87:2635-2646.
184. Wachs IE, Roberts CA. Monitoring surface metal oxide catalytic active sites with Raman spectroscopy. *Chem Soc Rev* 2010, 39:5002-5017.
185. Keller DE, Visser T, Soulimani F, Koningsberger DC, Weckhuysen BM. Hydration effects on the molecular structure of silica-supported vanadium oxide catalysts: A combined IR, Raman, UV-vis and EXAFS study. *Vibrational Spectroscopy* 2007, 43:140-151.
186. Wachs IE. Recent conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials. *Catalysis Today* 2005, 100:79-94.
187. Iglesias J, Melero JA, Bautista LF, Morales G, Sánchez-Vázquez R, Andreola MT, Lizarraga-Fernández A. Zr-SBA-15 as an efficient acid catalyst for FAME production from crude palm oil. *Catalysis Today* 2011, 167:46-55.
188. Lettow JS, Han YJ, Schmidt-Winkel P, Yang P, Zhao D, Stucky GD, Ying JY. Hexagonal to Mesocellular Foam Phase Transition in Polymer-Templated Mesoporous Silicas. *Langmuir* 2000, 16:8291-8295.
189. Zhao D, Sun J, Li Q, Stucky GD. Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15. *Chem Mater* 2000, 12:275-279.
190. Schmidt-Winkel P, Lukens WW, Yang P, Margolese DI, Lettow JS, Ying JY, Stucky GD. Microemulsion Templating of Siliceous Mesostructured Cellular Foams with Well-Defined Ultralarge Mesopores. *Chem Mater* 2000, 12:686-696.
191. Tian H, Ross EI, Wachs IE. Quantitative Determination of the Speciation of Surface Vanadium Oxides and Their Catalytic Activity. *The Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110:9593-9600.
192. Schmidt-Winkel P, Lukens WW, Zhao D, Yang P, Chmelka BF, Stucky GD. Mesocellular Siliceous Foams with Uniformly Sized Cells and Windows. *J Am Chem Soc* 1999, 121:254-255.
193. Bordiga S, Coluccia S, Lamberti C, Marchese L, Zecchina A, Boscherini F, Buffa F, Genoni F, Leofanti G. XAFS Study of Ti-Silicalite: Structure of Framework Ti(IV) in the Presence and Absence of Reactive Molecules (H₂O, NH₃) and Comparison with Ultraviolet-Visible and IR Results. *The Journal of Physical Chemistry* 1994, 98:4125-4132.
194. Klein S, Weckhuysen BM, Martens JA, Maier WF, Jacobs PA. Homogeneity of Titania-Silica Mixed Oxides: On UV-DRS Studies as a Function of Titania Content. *Journal of Catalysis* 1996, 163:489-491.

195. Geobaldo F, Bordiga S, Zecchina A, Giamello E, Leofanti G, Petrini G. DRS UV-Vis and EPR spectroscopy of hydroperoxo and superoxo complexes in titanium silicalite. *Catalysis Letters* 1992, 16:109-115.
196. Morey MS, O'Brien S, Schwarz S, Stucky GD. Hydrothermal and Postsynthesis Surface Modification of Cubic, MCM-48, and Ultralarge Pore SBA-15 Mesoporous Silica with Titanium. *Chem Mater* 2000, 12:898-911.
197. Cornu C, Bonardet JL, Casale S, Davidson A, Abramson S, André G, Porcher F, Grčić I, Tomasic V, Vujevic D, et al. Identification and Location of Iron Species in Fe/SBA-15 Catalysts: Interest for Catalytic Fenton Reactions. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012, 116:3437-3448.
198. Nozaki C, Lugmair CG, Bell AT, Tilley TD. Synthesis, Characterization, and Catalytic Performance of Single-Site Iron(III) Centers on the Surface of SBA-15 Silica. *J Am Chem Soc* 2002, 124:13194-13203.
199. Chen J, Feng Z, Ying P, Li C. ZnO Clusters Encapsulated inside Micropores of Zeolites Studied by UV Raman and Laser-Induced Luminescence Spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry B* 2004, 108:12669-12676.
200. Strunk J, Bañares MA, Wachs IE. Vibrational Spectroscopy of Oxide Overlayers. *Topics in Catalysis* 2017, 60:1577-1617.
201. Gao X, Wachs IE. Investigation of Surface Structures of Supported Vanadium Oxide Catalysts by UV-vis-NIR Diffuse Reflectance Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* 2000, 104:1261-1268.
202. Davis EA, Mott NF. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* 1970, 22:0903-0922.
203. Fischer CE, Mink J, Hajba L, Bacsik Z, Németh C, Mihály J, Raith A, Cokoja M, Kühn FE. Vibrational spectroscopic study of SiO₂-based nanotubes. *Vibrational Spectroscopy* 2013, 66:104-118.
204. Ross-Medgaarden EI, Wachs IE, Knowles WV, Burrows A, Kiely CJ, Wong MS. Tuning the Electronic and Molecular Structures of Catalytic Active Sites with Titania Nanoligands. *J Am Chem Soc* 2009, 131:680-687.
205. Gao X, Bare SR, Weckhuysen BM, Wachs IE. In Situ Spectroscopic Investigation of Molecular Structures of Highly Dispersed Vanadium Oxide on Silica under Various Conditions. *The Journal of Physical Chemistry B* 1998, 102:10842-10852.
206. Gao X, Wachs IE. Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties. *Catalysis Today* 1999, 51:233-254.
207. Nitsche D, Hess C. Structure of Isolated Vanadia and Titania: A Deep UV Raman, UV-Vis, and IR Spectroscopic Study. *The Journal of Physical Chemistry C* 2016, 120:1025-1037.
208. Yu Y, Xiong G, Li C, Xiao F-S. Characterization of Iron Atoms in the Framework of MFI-Type Zeolites by UV Resonance Raman Spectroscopy. *Journal of Catalysis* 2000, 194:487-490.
209. Li C. Identifying the isolated transition metal ions/oxides in molecular sieves and on oxide supports by UV resonance Raman spectroscopy. *Journal of Catalysis* 2003, 216:203-212.
210. Choi HC, Jung YM, Kim SB. Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles. *Vibrational Spectroscopy* 2005, 37:33-38.
211. Segura Y, Cool P, Kustrowski P, Chmielarz L, Dziembaj R, Vansant EF. Characterization of Vanadium and Titanium Oxide Supported SBA-15. *The Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109:12071-12079.
212. Magg N, Immaraporn B, Giorgi JB, Schroeder T, Bäumer M, Döbler J, Wu Z, Kondratenko E, Cherian M, Baerns M, et al. Vibrational spectra of alumina- and silica-supported vanadia revisited: An experimental and theoretical model catalyst study. *Journal of Catalysis* 2004, 226:88-100.
213. Das N, Eckert H, Hu H, Wachs IE, Walzer JF, Feher FJ. Bonding states of surface vanadium(V) oxide phases on silica: structural characterization by vanadium-51 NMR and Raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry* 1993, 97:8240-8243.
214. Sun Q, Jehng J-M, Hu H, Herman RG, Wachs IE, Klier K. In Situ Raman Spectroscopy during the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde over Supported Vanadium Oxide Catalysts. *Journal of Catalysis* 1997, 165:91-101.

215. Gao X, Bañares MA, Wachs IE. Ethane and n-Butane Oxidation over Supported Vanadium Oxide Catalysts: An in Situ UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopic Investigation. *Journal of Catalysis* 1999, 188:325-331.
216. Gao F, Zhang Y, Wan H, Kong Y, Wu X, Dong L, Li B, Chen Y. The states of vanadium species in V-SBA-15 synthesized under different pH values. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, 110:508-516.
217. Bera G, Reddy VR, Rambabu P, Mal P, Das P, Mohapatra N, Padmaja G, Turpu GR. Triclinic–monoclinic–orthorhombic (T–M–O) structural transitions in phase diagram of FeVO₄-CrVO₄ solid solutions. *J Appl Phys* 2017, 122:115101.
218. Feng J, Wang Z, Zhao X, Yang G, Zhang B, Chen Z, Huang Y. Probing the Performance Limitations in Thin-Film FeVO₄ Photoanodes for Solar Water Splitting. *The Journal of Physical Chemistry C* 2018, 122:9773-9782.
219. Busca G. FT-IR study of the surface chemistry of anatase-supported vanadium oxide monolayer catalysts. *Langmuir* 1986, 2:577-582.
220. Busca G, Lamotte J, Lavalley JC, Lorenzelli V. FT-IR study of the adsorption and transformation of formaldehyde on oxide surfaces. *J Am Chem Soc* 1987, 109:5197-5202.
221. Busca G. Acid Catalysts in Industrial Hydrocarbon Chemistry. *Chemical Reviews* 2007, 107:5366-5410.
222. Bellmann A, Atia H, Bentrup U, Brückner A. Mechanism of the selective reduction of NO_x by methane over Co-ZSM-5. *Appl. Catal. B-Environ.* 2018, 230:184-193.
223. Gabrienko AA, Arzumanov SS, Toktarev AV, Danilova IG, Prosvirin IP, Kriventsov VV, Zaikovskii VI, Freude D, Stepanov AG. Different Efficiency of Zn²⁺ and ZnO Species for Methane Activation on Zn-Modified Zeolite. *ACS Catalysis* 2017, 7:1818-1830.
224. Arzumanov SS, Gabrienko AA, Freude D, Stepanov AG. Competitive pathways of methane activation on Zn²⁺-modified ZSM-5 zeolite: H/D hydrogen exchange with Brønsted acid sites versus dissociative adsorption to form Zn-methyl species. *Catalysis Science & Technology* 2016, 6:6381-6388.
225. Lavoie TN, Shepson PB, Gore CA, Stirm BH, Kaeser R, Wulle B, Lyon D, Rudek J. Assessing the Methane Emissions from Natural Gas-Fired Power Plants and Oil Refineries. *Environmental Science & Technology* 2017, 51:3373-3381.
226. Brandt AR, Heath GA, Kort EA, O'Sullivan F, Pétron G, Jordaan SM, Tans P, Wilcox J, Gopstein AM, Arent D, et al. Methane Leaks from North American Natural Gas Systems. *Science* 2014, 343:733-735.
227. AG V. Transformation gestalten - Nachhaltigkeitsbericht 2017. 2017, Pages 58-59. Verfügbar unter: https://www.volkswagenag.com/presence/nachhaltigkeit/documents/sustainability-report/2017/Nichtfinanzieller_Bericht_2017_d.pdf.
228. Förster JL, Tom. Go Electric. *Face the Change* 2018, Pages 6-11. Verfügbar unter: https://www.volkswagenag.com/presence/publikationen/face-the-change/magazin_vw_gb17.pdf.
229. Grigoratos T, Fontaras G, Martini G, Peletto C. A study of regulated and green house gas emissions from a prototype heavy-duty compressed natural gas engine under transient and real life conditions. *Energy* 2016, 103:340-355.
230. Rounce P, Tsolakis A, York APE. Speciation of particulate matter and hydrocarbon emissions from biodiesel combustion and its reduction by aftertreatment. *Fuel* 2012, 96:90-99.
231. Forster P, V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D.W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D.C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz and R. Van Dorland. Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* 2007.
232. Zanoletti M, Klvana D, Kirchnerova J, Perrier M, Guy C. Auto-cyclic reactor: Design and evaluation for the removal of unburned methane from emissions of natural gas engines. *Chemical Engineering Science* 2009, 64:945-954.
233. Deutschmann O, Grunwaldt J-D. Abgasnachbehandlung in mobilen Systemen: Stand der Technik, Herausforderungen und Perspektiven. *Chem-Ing-Tech* 2013, 85:595-617.
234. Farrauto RJ. Low-Temperature Oxidation of Methane. *Science* 2012, 337:659-660.

235. Huang W, Goodman ED, Losch P, Cargnello M. Deconvoluting Transient Water Effects on the Activity of Pd Methane Combustion Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2018, 57:10261-10268.
236. Ladavos AP, Philippou. Methane Combustion on Perovskites. In: Granger PP, Vasile I. ; Prellier, Wilfrid ed. *Perovskites and Related Mixed Oxides*. Vol. 2. Weinheim: Wiley; 2015, 367-388.
237. Li Z, Hoflund GB. A review on complete oxidation of methane at low temperatures. *J. Nat. Gas Chem.* 2003, 12:153-160.
238. Gärtner A, Lenk T, Kiemel R, Casu S, Breuer C, Stöwe K. High-Throughput Screening Approach to Identify New Catalysts for Total Oxidation of Methane from Gas Fueled Lean Burn Engines. *Topics in Catalysis* 2016, 59:1071-1075.
239. Xiao L-h, Sun K-p, Xu X-l, Li X-n. Low-temperature catalytic combustion of methane over Pd/CeO₂ prepared by deposition–precipitation method. *Catalysis Communications* 2005, 6:796-801.
240. Yasuda K, Masui T, Miyamoto T, Imanaka N. Catalytic combustion of methane over Pt and PdO-supported CeO₂–ZrO₂–Bi₂O₃/γ-Al₂O₃ catalysts. *J Mater Sci* 2011, 46:4046-4052.
241. Luo M-F, Zheng X-M. Redox behaviour and catalytic properties of Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂-supported palladium catalysts. *Appl. Catal. A-Gen.* 1999, 189:15-21.
242. Cargnello M, Jaén JJD, Garrido JCH, Bakhmutsky K, Montini T, Gámez JJC, Gorte RJ, Fornasiero P. Exceptional Activity for Methane Combustion over Modular Pd@CeO₂ Subunits on Functionalized Al₂O₃. *Science* 2012, 337:713-717.
243. Seeburg D, Liu D, Radnik J, Atia H, Pohl M-M, Schneider M, Martin A, Wohlrab S. Structural Changes of Highly Active Pd/MeO_x (Me = Fe, Co, Ni) during Catalytic Methane Combustion. *Catalysts* 2018, 8:42.
244. Hoffmann M, Kreft S, Georgi G, Fulda G, Pohl M-M, Seeburg D, Berger-Karin C, Kondratenko EV, Wohlrab S. Improved catalytic methane combustion of Pd/CeO₂ catalysts via porous glass integration. *Appl. Catal. B-Environ.* 2015, 179:313-320.
245. Narui K, Yata H, Furuta K, Nishida A, Kohtoku Y, Matsuzaki T. Effects of addition of Pt to PdO/Al₂O₃ catalyst on catalytic activity for methane combustion and TEM observations of supported particles. *Appl. Catal. A-Gen.* 1999, 179:165-173.
246. Gremminger AT, Pereira de Carvalho HW, Popescu R, Grunwaldt J-D, Deutschmann O. Influence of gas composition on activity and durability of bimetallic Pd-Pt/Al₂O₃ catalysts for total oxidation of methane. *Catalysis Today* 2015, 258:470-480.
247. Liu Y, Wang S, Gao D, Sun T, Zhang C, Wang S. Influence of metal oxides on the performance of Pd/Al₂O₃ catalysts for methane combustion under lean-fuel conditions. *Fuel Processing Technology* 2013, 111:55-61.
248. Garbowski E, Feumi-Jantou C, Mouaddib N, Primet M. Catalytic combustion of methane over palladium supported on alumina catalysts: Evidence for reconstruction of particles. *Appl. Catal. A-Gen.* 1994, 109:277-291.
249. Ciuparu D, Lyubovsky MR, Altman E, Pfefferle LD, Datye A. CATALYTIC COMBUSTION OF METHANE OVER PALLADIUM-BASED CATALYSTS. *Catalysis Reviews* 2002, 44:593-649.
250. Martin D, Duprez D. Mobility of Surface Species on Oxides. 1. Isotopic Exchange of ¹⁸O₂ with ¹⁶O of SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, MgO, CeO₂, and CeO₂-Al₂O₃. Activation by Noble Metals. Correlation with Oxide Basicity. *The Journal of Physical Chemistry* 1996, 100:9429-9438.
251. Roth D, Gélin P, Kaddouri A, Garbowski E, Primet M, Tena E. Oxidation behaviour and catalytic properties of Pd/Al₂O₃ catalysts in the total oxidation of methane. *Catalysis Today* 2006, 112:134-138.
252. Chin Y-H, García-Diéguez M, Iglesia E. Dynamics and Thermodynamics of Pd–PdO Phase Transitions: Effects of Pd Cluster Size and Kinetic Implications for Catalytic Methane Combustion. *The Journal of Physical Chemistry C* 2016, 120:1446-1460.
253. Chin Y-H, Iglesia E. Elementary Steps, the Role of Chemisorbed Oxygen, and the Effects of Cluster Size in Catalytic CH₄–O₂ Reactions on Palladium. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115:17845-17855.
254. Senftle TP, van Duin ACT, Janik MJ. Methane Activation at the Pd/CeO₂ Interface. *ACS Catalysis* 2017, 7:327-332.

255. Farrauto RJ, Hobson MC, Kennelly T, Waterman EM. Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane. *Appl. Catal. A-Gen.* 1992, 81:227-237.
256. Farrauto RJ, Lampert JK, Hobson MC, Waterman EM. Thermal decomposition and reformation of PdO catalysts; support effects. *Appl. Catal. B-Environ.* 1995, 6:263-270.
257. Datye AK, Bravo J, Nelson TR, Atanasova P, Lyubovsky M, Pfefferle L. Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd \leftrightarrow PdO transformation on alumina supports. *Appl. Catal. A-Gen.* 2000, 198:179-196.
258. Grunwaldt J-D, Vegten Nv, Baiker A. Insight into the structure of supported palladium catalysts during the total oxidation of methane. *Chem.Comm.* 2007:4635-4637.
259. Chin Y-H, Buda C, Neurock M, Iglesia E. Consequences of Metal–Oxide Interconversion for C–H Bond Activation during CH₄ Reactions on Pd Catalysts. *J Am Chem Soc* 2013, 135:15425-15442.
260. Schwartz WR, Pfefferle LD. Combustion of Methane over Palladium-Based Catalysts: Support Interactions. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012, 116:8571-8578.
261. Fei Z, He S, Li L, Ji W, Au C-T. Morphology-directed synthesis of Co₃O₄ nanotubes based on modified Kirkendall effect and its application in CH₄ combustion. *Chem.Comm.* 2012, 48:853-855.
262. Mayernick AD, Janik MJ. Methane oxidation on Pd–Ceria: A DFT study of the mechanism over Pd_xCe_{1-x}O₂, Pd, and PdO. *Journal of Catalysis* 2011, 278:16-25.
263. Ribeiro FH, Chow M, Dallabetta RA. Kinetics of the Complete Oxidation of Methane over Supported Palladium Catalysts. *Journal of Catalysis* 1994, 146:537-544.
264. Burch R. Low NO_x options in catalytic combustion and emission control. *Catalysis Today* 1997, 35:27-36.
265. Araya P, Guerrero S, Robertson J, Gracia FJ. Methane combustion over Pd/SiO₂ catalysts with different degrees of hydrophobicity. *Appl. Catal. A-Gen.* 2005, 283:225-233.
266. Gholami R, Alyani M, Smith K. Deactivation of Pd Catalysts by Water during Low Temperature Methane Oxidation Relevant to Natural Gas Vehicle Converters. *Catalysts* 2015, 5:561.
267. Sadokhina N, Ghasempour F, Auvray X, Smedler G, Nylén U, Olofsson M, Olsson L. An Experimental and Kinetic Modelling Study for Methane Oxidation over Pd-based Catalyst: Inhibition by Water. *Catalysis Letters* 2017, 147:2360-2371.
268. Cullis CF, Nevell TG, Trimm DL. Role of the catalyst support in the oxidation of methane over palladium. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 1972, 68:1406-1412.
269. Ciuparu D, Katsikis N, Pfefferle L. Temperature and time dependence of the water inhibition effect on supported palladium catalyst for methane combustion. *Appl. Catal. A-Gen.* 2001, 216:209-215.
270. Monai M, Montini T, Chen C, Fonda E, Gorte RJ, Fornasiero P. Methane Catalytic Combustion over Hierarchical Pd@CeO₂/Si-Al₂O₃: Effect of the Presence of Water. *ChemCatChem* 2015, 7:2038-2046.
271. Goodman ED, Dai S, Yang A-C, Wrasman CJ, Gallo A, Bare SR, Hoffman AS, Jaramillo TF, Graham GW, Pan X, et al. Uniform Pt/Pd Bimetallic Nanocrystals Demonstrate Platinum Effect on Palladium Methane Combustion Activity and Stability. *ACS Catalysis* 2017, 7:4372-4380.
272. Monai M, Montini T, Melchionna M, Duchoň T, Kůš P, Chen C, Tsud N, Nasi L, Prince KC, Veltruská K, et al. The effect of sulfur dioxide on the activity of hierarchical Pd-based catalysts in methane combustion. *Appl. Catal. B-Environ.* 2017, 202:72-83.
273. Ercolino G, Stelmachowski P, Grzybek G, Kotarba A, Specchia S. Optimization of Pd catalysts supported on Co₃O₄ for low-temperature lean combustion of residual methane. *Appl. Catal. B-Environ.* 2017, 206:712-725.
274. Burch R, Crittle DJ, Hayes MJ. C–H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogeneous catalysts. *Catalysis Today* 1999, 47:229-234.
275. Hoyos LJ, Praliaud H, Primet M. Catalytic combustion of methane over palladium supported on alumina and silica in presence of hydrogen sulfide. *Appl. Catal. A-Gen.* 1993, 98:125-138.
276. Meeyoo V, Trimm DL, Cant NW. The effect of sulphur containing pollutants on the oxidation activity of precious metals used in vehicle exhaust catalysts. *Appl. Catal. B-Environ.* 1998, 16:L101-L104.

277. Lampert JK, Kazi MS, Farrauto RJ. Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles. *Appl. Catal. B-Environ.* 1997, 14:211-223.
278. Yu T-C, Shaw H. The effect of sulfur poisoning on methane oxidation over palladium supported on γ -alumina catalysts. *Appl. Catal. B-Environ.* 1998, 18:105-114.
279. Lamber R, Jaeger N, Schulz-Ekloff G. Metal-support interaction in the Pd/SiO₂ system: Influence of the support pretreatment. *Journal of Catalysis* 1990, 123:285-297.
280. Moulijn JA, van Diepen AE, Kapteijn F. Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do? *Appl. Catal. A-Gen.* 2001, 212:3-16.
281. Bartholomew CH. Mechanisms of catalyst deactivation. *Appl. Catal. A-Gen.* 2001, 212:17-60.
282. Campbell CT, Parker SC, Starr DE. The Effect of Size-Dependent Nanoparticle Energetics on Catalyst Sintering. *Science* 2002, 298:811-814.
283. Campbell CT. The Energetics of Supported Metal Nanoparticles: Relationships to Sintering Rates and Catalytic Activity. *Acc Chem Res* 2013, 46:1712-1719.
284. Hansen TW, DeLaRiva AT, Challa SR, Datye AK. Sintering of Catalytic Nanoparticles: Particle Migration or Ostwald Ripening? *Acc Chem Res* 2013, 46:1720-1730.
285. Barbier J, Duprez D. Steam effects in three-way catalysis. *Appl. Catal. B-Environ.* 1994, 4:105-140.
286. Nissinen VH, Kinnunen NM, Suvanto M. Regeneration of a sulfur-poisoned methane combustion catalyst: Structural evidence of Pd₄S formation. *Appl. Catal. B-Environ.* 2018, 237:110-115.
287. Gremminger A, Lott P, Merts M, Casapu M, Grunwaldt J-D, Deutschmann O. Sulfur poisoning and regeneration of bimetallic Pd-Pt methane oxidation catalysts. *Appl. Catal. B-Environ.* 2017, 218:833-843.
288. Yashima M, Kobayashi S, Yasui T. Crystal structure and the structural disorder of ceria from 40 to 1497 °C. *Solid State Ionics* 2006, 177:211-215.
289. Trovarelli A, Deleitenburg C, Dolcetti G, Lorca JL. CO₂ Methanation Under Transient and Steady-State Conditions over Rh/CeO₂ and CeO₂-Promoted Rh/SiO₂: The Role of Surface and Bulk Ceria. *Journal of Catalysis* 1995, 151:111-124.
290. Leitenburg Cd, Trovarelli A, Kašpar J. A Temperature-Programmed and Transient Kinetic Study of CO₂ Activation and Methanation over CeO₂ Supported Noble Metals. *Journal of Catalysis* 1997, 166:98-107.
291. Muto K-i, Katada N, Niwa M. Complete oxidation of methane on supported palladium catalyst: Support effect. *Appl. Catal. A-Gen.* 1996, 134:203-215.
292. Conner WC, Falconer JL. Spillover in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* 1995, 95:759-788.
293. Burch R, Urbano FJ, Loader PK. Methane combustion over palladium catalysts: The effect of carbon dioxide and water on activity. *Appl. Catal. A-Gen.* 1995, 123:173-184.
294. Hoffmann M. Katalysatoren für die Methanoxidation mit verbesserter Stabilität, Selektivität und Aktivität. 2015. Verfügbar unter: http://rosdok.uni-rostock.de/file/rosdok_disshab_0000001409/rosdok_derivate_0000028893/Dissertation_Hoffmann_2015.pdf.
295. Gleaves JT, Yablonskii GS, Phanawadee P, Schuurman Y. TAP-2: An interrogative kinetics approach. *Appl. Catal. A-Gen.* 1997, 160:55-88.
296. Pérez-Ramírez J, Kondratenko EV. Evolution, achievements, and perspectives of the TAP technique. *Catalysis Today* 2007, 121:160-169.
297. Haynes WML, David R.; Bruno, Thoams J. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th Edition. In: Haynes WM, ed. Vol. 97. Boca Raton: CRC Press; 2017, 2102-2103.
298. Jiang T, Song J, Huo M, Yang N, Liu J, Zhang J, Sun Y, Zhu Y. La₂O₃ catalysts with diverse spatial dimensionality for oxidative coupling of methane to produce ethylene and ethane. *RSC Adv.* 2016, 6:34872-34876.
299. Colmenares MG, Simon U, Yildiz M, Arndt S, Schomaecker R, Thomas A, Rosowski F, Gurlo A, Goerke O. Oxidative coupling of methane on the Na₂WO₄-Mn_xO_y catalyst: COK-12 as an inexpensive alternative to SBA-15. *Catal. Commun.* 2016, 85:75-78.
300. Tarasov AL, Kustov LM. Autothermal Methane Oxidative Coupling Process over La₂O₃/MgO Catalysts. *Chem. Eng. Technol.* 2015, 38:2243-2252.

301. Sadjadi S, Simon U, Godini HR, Goerke O, Schomaecker R, Wozny G. Reactor material and gas dilution effects on the performance of miniplant-scale fluidized-bed reactors for oxidative coupling of methane. *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* 2015, 281:678-687.
302. Oh SC, Wu Y, Tran DT, Lee IC, Lei Y, Liu D. Influences of cation and anion substitutions on oxidative coupling of methane over hydroxyapatite catalysts. *Fuel* 2016, 167:208-217.
303. Anshits AG, Bayukov OA, Kondratenko EV, Anshits NN, Pletnev ON, Rabchevskii EV, Solovyov LA. Catalytic properties and nature of active centers of ferrospheres in oxidative coupling of methane. *Appl. Catal., A* 2016, 524:192-199.
304. Alexiadis VI, Chaar M, van Veen A, Muhler M, Thybaut JW, Marin GB. Quantitative screening of an extended oxidative coupling of methane catalyst library. *Appl. Catal., B* 2016, 199:252-259.
305. Elkins TW, Roberts SJ, Hagelin-Weaver HE. Effects of alkali and alkaline-earth metal dopants on magnesium oxide supported rare-earth oxide catalysts in the oxidative coupling of methane. *Appl. Catal., A* 2016, 528:175-190.
306. Hayek NS, Lucas NS, Warwar Damouny C, Gazit OM. Critical Surface Parameters for the Oxidative Coupling of Methane over the Mn-Na-W/SiO₂ Catalyst. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9:40404-40411.
307. Sollier BM, Gomez LE, Boix AV, Miro EE. Oxidative coupling of methane on Sr/La₂O₃ catalysts: Improving the catalytic performance using cordierite monoliths and ceramic foams as structured substrates. *Appl. Catal., A* 2017, 532:65-76.
308. Uzunoglu C, Leba A, Yildirim R. Oxidative coupling of methane over Mn-Na₂WO₄ catalyst supported by monolithic SiO₂. *Appl. Catal., A* 2017, 547:22-29.
309. Yunarti RT, Gu S, Choi J-W, Jae J, Suh DJ, Ha J-M. Oxidative Coupling of Methane Using Mg/Ti-Doped SiO₂-Supported Na₂WO₄/Mn Catalysts. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017, 5:3667-3674.
310. Li Z, He L, Wang S, Yi W, Zou S, Xiao L, Fan J. Fast Optimization of LiMgMnO_x/La₂O₃ Catalysts for the Oxidative Coupling of Methane. *ACS Comb. Sci.* 2017, 19:15-24.
311. Liu W-C, Ralston WT, Melaet G, Somorjai GA. Oxidative coupling of methane (OCM): Effect of noble metal (M = Pt, Ir, Rh) doping on the performance of mesoporous silica MCF-17 supported Mn_xO_y-Na₂WO₄ catalysts. *Appl. Catal., A* 2017, 545:17-23.
312. Wang P, Wang Y, Lu Y, Zhao G, Lu Y. MnTiO₃-driven low-temperature oxidative coupling of methane over TiO₂-doped Mn₂O₃-Na₂WO₄/SiO₂ catalyst. *Sci Adv* 2017, 3:e1603180.
313. Xu J, Peng L, Fang X, Fu Z, Liu W, Xu X, Peng H, Zheng R, Wang X. Developing reactive catalysts for low temperature oxidative coupling of methane: On the factors deciding the reaction performance of Ln₂Ce₂O₇ with different rare earth A sites. *Appl. Catal., A* 2018, 552:117-128.
314. Husson E, Repelin Y. Structural studies of transition aluminas. Theta alumina. 1996, 33:1223-1231.
315. Yu S-CLT, J.-S.; Lna, C.-L. *Journal of the Geological Society of China (Taiwan)* 1999, 42:349-358.
316. Roth WL. The magnetic structure of Co₃O₄. *J Phys Chem Solids* 1964, 25:1-10.
317. Slack GA. Crystallography and Domain Walls in Antiferromagnetic NiO Crystals. *J Appl Phys* 1960, 31:1571-1582.