

Katalysatoren für die Methanoxidation mit verbesserter Stabilität, Selektivität und Aktivität



Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Martina Hoffmann, geb. am 1. Februar 1985 in Wolgast

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 2009 bis April 2013 in der Themengruppe Anorganische Funktionsmaterialien am Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock unter der Betreuung von Prof. Dr. Matthias Beller angefertigt.

Gutachter:

1. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Beller, Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Universität Rostock
2. Gutachter: Prof. Dr. Udo Kragl, Institut für Chemie, Universität Rostock

Datum der Einreichung: 20.01.2015

Datum der Verteidigung: 23.06.2015

Erklärung

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

Martina Hoffmann

Bergisch Gladbach, 31.12.2014

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei Dr. Sebastian Wohlrab bedanken. Nicht nur für die fachliche Betreuung dieser Arbeit, sondern auch für die stets gute Zusammenarbeit, die nie versiegenden Ideen und die tolle Unterstützung in allen Belangen.

Weiterhin danke ich Prof. Dr. Matthias Beller für die Betreuung meines Promotionsvorhabens und die angenehme Zusammenarbeit, sowie Prof. Dr. Bernhard Lücke für die stete Unterstützung.

Großer Dank gilt ebenfalls der Arbeitsgruppe Anorganische Funktionsmaterialien für die Hilfsbereitschaft und die schöne gemeinsame Zeit. Besonders hervorheben möchte ich dabei Gabriele Georgi, Stefanie Kreft und Dominik Seeburg, die besonders am Gelingen dieser Arbeit beteiligt waren und mich stets tatkräftig unterstützt haben.

Herzlich bedanken möchte ich mich ebenfalls bei den Mitarbeitern des Elektronenmikroskopischen Zentrums der Universitätsmedizin Rostock, besonders Herrn Dipl.-Ing. Gerhard Fulda und Herrn Dipl.-Ök. Wolfgang Labs für die produktive und sehr angenehme Zusammenarbeit.

Der Analytikabteilung des LIKAT möchte ich für die Durchführung der zahlreichen Analysen danken. Besonders zu nennen sind dabei Frau Waltraut Winkler, Frau Anja Simmula und Frau Dr. Marga-Martina Pohl. Auch außerhalb der Analytikabteilung wurden viele Analysen durchgeführt, für die ich mich bei Frau Karin Struve, Frau MSc. Ailing Qiao, Frau Sigrid Evert, Herrn Dr. Tim Peppel, Frau Dr. Claudia Berger-Karin, Herrn Dr. Hongchu Du (FZ Jülich) und Herrn Dipl.-Ing. Benjamin Paul (TU Berlin) bedanken möchte.

Großer Dank gebührt ebenfalls meinen Freunden und meiner Familie für die viele Unterstützung und Geduld während der letzten Jahre und darüber hinaus. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	III
1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Synthese thermisch stabiler Eisenmolybdat-Morphologien und deren Verhalten bei der katalytischen Oxidation von Methan.....	4
2.1. Motivation und Kenntnisstand	4
2.1.1. Partielle Oxidation von Methan zu Formaldehyd	4
2.1.1.1. Katalysatorsysteme.....	5
2.1.1.2. Einflussfaktoren	6
2.1.1.3. Reaktionsmechanismus	8
2.1.2. Eisenmolybdat - Struktur und Anwendung.....	9
2.1.2.1. Struktur und Eigenschaften	9
2.1.2.2. Katalytische Anwendungen von Eisenmolybdat.....	11
2.2. Synthese und Charakterisierung definierter Eisenmolybdat-Partikelmorphologien	12
2.2.1. Syntheseverfahren	12
2.2.2. Elektronenmikroskopische Charakterisierung und Mechanismus der Aggregatbildung.....	13
2.2.3. Charakterisierung mittels N ₂ -Adsorption (BET-Methode) und XRD.....	22
2.2.4. Untersuchungen zur thermischen Stabilität der Eisenmolybdat-Partikel.....	24
2.2.5. Synthese und Eigenschaften eines Referenzkatalysators	33
2.3. Oxidation von Methan an den synthetisierten Katalysatoren.....	35
2.3.1. Aufbau der Testapparatur.....	35
2.3.2. Ergebnisse der Methanoxidation.....	37
2.4. Zusammenfassung und Ausblick	43
3. Einfluss der Morphologie von CeO ₂ -Partikeln auf die CH ₄ -Aktivierung.....	45
3.1. Kenntnisstand	45
3.2. Synthese und Charakterisierung der CeO ₂ -Katalysatoren	48
3.2.1. Syntheseverfahren	48
3.2.1.1. Synthese von CeO ₂ (Cl ⁻), CeO ₂ (NO ₃ ⁻) und CeO ₂ (SO ₄ ²⁻)	48
3.2.1.2. Synthese von CeO ₂ (HCO ₃ ⁻)	49
3.2.1.3. Synthese von CeO ₂ (Glukose).....	49
3.2.2. Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie	50
3.2.3. Untersuchungen mittels N ₂ -Adsorption und XRD.....	53

3.2.4. Ergebnisse der H ₂ -temperaturprogrammierten Reduktion (H ₂ -TPR)	54
3.3. Ergebnisse der Methanoxidation an den CeO ₂ -Katalysatoren	57
3.3.1. Einfluss von Temperatur und Methananteil	57
3.3.2. Oxidation von Methan an CeO ₂ -Katalysatoren bei konstanter Temperatur	62
3.4. Zusammenfassung und Ausblick	65
4. Totaloxidation von Methan mit Hilfe von geträgerten Pd/CeO ₂ -Katalysatoren	66
4.1. Motivation und Kenntnisstand	66
4.1.1. Aktivste Katalysatorsysteme	67
4.1.2. Reaktionsmechanismus	69
4.1.3. Katalysatordesaktivierung	71
4.1.4. Poröse Gläser als vielseitige Trägermaterialien	72
4.2. Synthese der Pd/CeO ₂ -Katalysatoren	73
4.3. Elektronenmikroskopische Untersuchungen am Referenzkatalysator	75
4.4. Weitere Charakterisierung des Referenzkatalysators	80
4.5. Katalytische Oxidation von Methan	83
4.5.1. Einfluss des Trägers und der Imprägniermethode	83
4.5.2. Einfluss der Porengröße des Glases	88
4.5.3. Einfluss des Palladium-Gehaltes	91
4.5.4. Vergleich der Katalysatoraktivitäten anhand der turnover frequency (TOF)	94
4.5.5. Laufzeitstabilität	96
4.6. Zusammenfassung	98
5. Fazit	99
Anhang	101
A.1. Analysenmethoden	101
A.2. Datenverarbeitung	105
A.3. Zusätzliche Grafiken und Tabellen	108
A.3.1. Synthese thermisch stabiler Eisenmolybdat-Morphologien und deren Verhalten bei der katalytischen Oxidation von Methan	108
A.3.2. Einfluss der Morphologie von CeO ₂ Partikeln auf die CH ₄ -Aktivierung	114
A.3.3. Totaloxidation von Methan mit Hilfe von geträgerten Pd/CeO ₂ -Katalysatoren	118
Literaturverzeichnis	125

Abkürzungsverzeichnis

a, b, c	Achsenlängen der Elementarzellen
BET	Spezifische Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmett und Teller
BHKW	Blockheizkraftwerk
EA	Erdgasauto
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive x-ray spectroscopy)
EM	Eisenmolybdat
EtOH	Ethanol
FID	Flammenionisationsdetektor
FWHM	Halbwertsbreite (engl. full width at half maximum)
GC	Gaschromatograph
HR-TEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl. high resolution transmission electron microscopy)
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma (engl. inductively coupled plasma)
o. Z.	ohne Zusatz
PG	Poröses Glas
PVP	Polyvinylpyrrolidon
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RG	Raumgruppe
S	Selektivität
SAED	Elektronenbeugung zur Kristallstrukturaufklärung (engl. selected area electron diffraction)
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle (engl. solid oxide fuel cell)
T ₁₀₀	Temperatur, die für vollständigen Umsatz benötigt wird
TCD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (engl. thermal conductivity detector)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
TOF	turnover frequency
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
V	Volumen
vol%	Volumenanteil
wt%	Massenanteil
X	Umsatz
XRD	Röntgen-Pulverdiffraktometrie (engl. x-ray diffraction)
Y	Ausbeute
Z	Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

1. Einleitung und Zielsetzung

Die heterogene Katalyse ist eine Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie. So kommen etwa 80 % aller Produkte im Laufe der Herstellung mit mindestens einem Katalysator in Kontakt, der wiederum in etwa 80 % der Fälle fest ist.^[1] Neben der chemischen Industrie werden heterogene Katalysatoren vor allem in der Abgasreinigung eingesetzt, zum Beispiel in Form des Drei-Wege-Katalysators. Schätzungen zufolge bestand beispielsweise 2010 ein globaler Bedarf an Katalysatoren im Wert von etwa 29,5 Mrd. USD.^[2]

Entsprechend dieses großen Bedarfes und der Vielfalt der Anwendungen ist die Herstellung heterogener Katalysatoren ein wichtiges Feld von Forschung und Entwicklung. Die Zusammensetzung, aber auch die Syntheseverfahren der Katalysatoren beeinflussen deren Aktivität in großem Maße. Im Laufe des vergangenen Jahrhunderts haben sich sowohl Synthesemethoden als auch Trägermaterialien durch Weiter- und Neuentwicklung stark verändert. Wichtige Errungenschaften sind zum Beispiel die hydrothermale Synthese, die besonders bei der Zeolith-Herstellung Anwendung findet, und die Verwendung von porösen Trägermaterialien mit speziellen Eigenschaften.^[1] Im Bereich der Forschung lassen sich mit Hilfe definierter Synthesemethoden häufig Zusammenhänge zwischen Struktur, Eigenschaften und Aktivität der Katalysatoren herstellen. Die erhaltenen Struktur-Eigenschafts-Aktivitäts-Beziehungen wiederum erlauben eine weitere Optimierung der Katalysatoren hinsichtlich der technischen Anwendung. Ebenso wichtig sind in diesem Bereich die Stabilität und die Selektivität der Katalysatoren.

Ein Gebiet, in dem auch jetzt noch ein großer Mangel an aktiven und selektiven Katalysatoren herrscht, ist die Oxidation von Methan. Methan ist als Hauptbestandteil von Erdgas einer der wichtigsten fossilen Brennstoffe, jedoch ebenfalls ein Treibhausgas mit fünfundzwanzig Mal stärkerer Wirkung als Kohlenstoffdioxid.^[3] Als Begleitgas von Erdöl kommt es in großen Mengen an die Erdoberfläche und wird dort zumeist abgefackelt. Auf der einen Seite würde die direkte stoffliche Umwandlung des Methans in beispielsweise Methanol, Formaldehyd oder höhere Alkane zu wichtigen chemischen Grundstoffen führen.^[4] Auf der anderen Seite ist eine Verminderung der Methanemissionen zur Eindämmung des Treibhauseffektes notwendig.

Im Rahmen dieser Arbeit soll am Beispiel von drei Katalysatorsystemen die heterogen katalysierte Oxidation von Methan untersucht werden. Ziel ist insbesondere die Beeinflussung der Eigenschaften, Stabilität, Aktivität und Selektivität der Katalysatoren über die Verwendung verschiedener Syntheseparameter. Dabei wird am Beispiel von Eisenmolybdat

die hydrothermale Synthese mit verschiedenen Zusatzstoffen angewendet. Die Beeinflussung der Eigenschaften, insbesondere der thermischen Stabilität, und der katalytischen Aktivität bei der Oxidation von Methan zu Formaldehyd wird bei diesem Katalysatorsystem untersucht. Als zweites System soll Ceroxid, als klassischer Totaloxida-tions-Katalysator, hinsichtlich der Struktur-Eigenschafts-Aktivitäts-Beziehungen und damit verbunden der möglichen Selektivitätsbeeinflussung zur Herstellung von Kupplungsprodukten wie Ethan und Ethen betrachtet werden. Für die Totaloxidation von Methan bei tiefen Temperaturen zur Verringerung von Methanemissionen, wie zum Beispiel bei Erdgasautos, soll ein Katalysator-system aus Palladium, Ceroxid und einem definierten, porösen Träger Anwendung finden. Hier wird über die Variation der Synthesebedingungen hinaus auch der Einfluss verschiedener Katalysatorzusammensetzungen betrachtet. Der Fokus liegt bei dieser Anwendung vor allem auf einer möglichst hohen Katalysatoraktivität bei möglichst niedrigen Temperaturen.

In Abbildung 1 sind die wichtigsten bei der Methanoxidation darstellbaren Produkte gezeigt. Die farbigen Pfeile zeigen die für diese Arbeit ausgewählten Reaktionen mit den dazugehörigen Katalysatorsystemen.

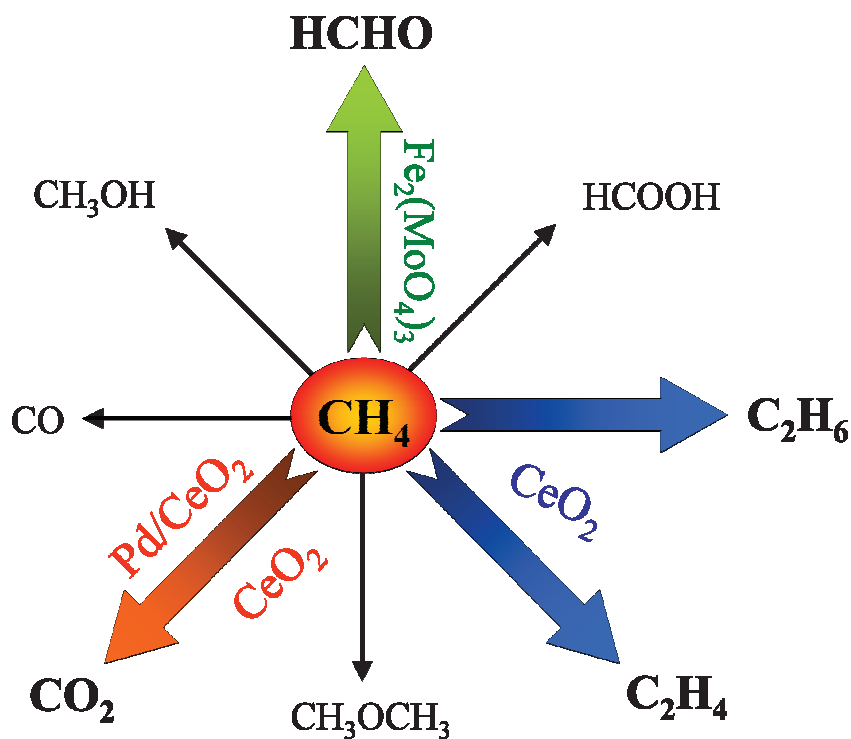


Abbildung 1: Schema der wichtigsten durch Methanoxidation darstellbaren Produkte. Die im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Katalysatorsysteme sind zusammen mit den entsprechenden Reaktionen farblich markiert.

Die Untersuchungen an den genannten Katalysatorsystemen werden nachfolgend in separaten Kapiteln beschrieben und die erzielten Ergebnisse diskutiert, beginnend mit der Betrachtung zur hydrothermalen Synthese von thermisch stabilem Eisenmolybdat und dessen Anwendung für die Oxidation von Methan zu Formaldehyd.

2. Synthese thermisch stabiler Eisenmolybdat-Morphologien und deren Verhalten bei der katalytischen Oxidation von Methan

2.1. Motivation und Kenntnisstand

Ein wichtiges Produkt aus der Wertschöpfungskette des Methans ist Formaldehyd. Beim klassischen Herstellungsverfahren wird zunächst Methan zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff umgesetzt. Je nach eingesetztem Verfahren (z. B. Dampfreformierung oder partielle Oxidation) entsteht ein Gasgemisch mit unterschiedlichem Produktverhältnis. Daran anschließend findet die Methanolsynthese statt. Zur Produktion von Formaldehyd wird das gewonnene Methanol entweder mittels Silber- oder Eisenmolybdat-Katalysator oxidiert.^[5] Über dieses Verfahren werden jährlich weltweit mehr als 20 Millionen Tonnen Formaldehyd hergestellt, die vornehmlich in der Produktion von Harnstoff-, Phenol-, Polyacetal- und Melamin-Harzen Verwendung finden (Stand 2013).^[6]

Der hohe Energieaufwand, der mit diesem Produktionsweg verbunden ist, legt den Wunsch nach einem direkten Verfahren zur Formaldehydgewinnung aus Methan nahe. Allerdings ist die großtechnische Produktion über Synthesegas noch immer unangefochten.^[7-8]

Viele Katalysatoren wurden bereits für diese Reaktion getestet, darunter auch das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Eisenmolybdat.

2.1.1. Partielle Oxidation von Methan zu Formaldehyd

Die direkte Oxidation von Methan zu Formaldehyd ist schon viele Jahrzehnte intensiv untersucht worden.^[7-11] Die größte Herausforderung besteht dabei in der Stärke der C-H-Bindung im Methanmolekül ($425 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), für deren unkatalysierte Spaltung hohe Temperaturen aufgebracht werden müssen. Folgereaktionen der Reaktionsprodukte wie Formaldehyd sind durch deren geringere C-H-Bindungsstärken (beim Formaldehyd $371 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[12] gegenüber der Methanaktivierung begünstigt, weshalb durch Katalysatoren oder eine gezielte Reaktionsführung und -technik versucht wird, positiven Einfluss auf die Selektivität zu nehmen.^[7] Neben der Oxidation in der Gasphase^[13-16] ist besonders die heterogen katalysierte Reaktion von Interesse, welche im Folgenden näher beschrieben werden soll im Hinblick auf Katalysatorsysteme, Einflussmöglichkeiten und den Reaktionsmechanismus. Bei der Beurteilung der angegebenen Literaturdaten ist stets zu beachten, dass

viele Reaktionsparameter Einfluss auf die Methanoxidation haben und eine direkte Vergleichbarkeit verschiedener Quellen deshalb im Allgemeinen nicht gegeben ist.

2.1.1.1. Katalysatorsysteme

Bei den für die Oxidation von Methan zu Formaldehyd eingesetzten Katalysatorsystemen bietet sich die Unterscheidung zwischen geträgerten Systemen und Vollkontakten an. Als Trägermaterial wird für diese Reaktion meist SiO_2 verwendet, da gegenüber Al_2O_3 die Folgereaktion zu höher oxidierten Produkten weniger ausgeprägt ist.^[17-18] SiO_2 katalysiert bereits ohne zusätzlich aufgebrauchte Komponente die Zielreaktion, wobei die Selektivitäten zu Formaldehyd teilweise über 80 % liegen.^[19-20] Die unterschiedlichen Eigenschaften der verwendeten Katalysatoren haben großen Einfluss auf das Produktverhältnis. So wurden an einem anderen Silica Selektivitäten zu Ethan und Ethen bis zu 10 % gefunden, während Formaldehyd nur mit einer Selektivität von unter 1 % gebildet wurde.^[21]

Die insgesamt besten Ergebnisse bei der katalysierten Reaktion wurden mit VO_x bzw. MoO_x auf SiO_2 -Träger erreicht.^[22] Ein System bestehend aus MoO_3 auf SiO_2 synthetisiert von Sugino et al. zeigte eine herausragende Selektivität für Formaldehyd von ca. 90 % bei einem relativ hohen Methanumsatz von etwa 20 %. Dieses Ergebnis wurde durch die Zugabe von einem Überschuss an Wasser zu den Reaktanden erreicht.^[23] Ein weiteres beachtliches Ergebnis wurde von der Gruppe um Nguyen berichtet, die mit deutlich geringerem Zusatz von Wasser bei 1,9 %igem CH_4 -Umsatz eine Formaldehyd-Selektivität von 93,3 % erreichte. Der Katalysator bestand in diesem Fall aus isolierten Vanadium-Spezies, die auf einem mesoporösen Silica geträgert waren.^[24]

Bei einer Vielzahl der auf SiO_2 geträgerten Materialien handelt es sich vorwiegend um Metalloxide oder deren molekulare Spezies, wie zum Beispiel Eisen- oder andere 3d-Metalloxide^[19-20, 25], Vanadiumoxid (VO_x)^[24, 26-31] oder Molybdänoxid (MoO_x)^[23, 32-33]. Eine sehr umfangreiche Studie zu dem Einfluss verschiedener Element-Zusätze auf die Aktivität und Selektivität von SiO_2 wurde mittels Hochdurchsatz-Technologie ermöglicht. 43 Elemente wurden in drei unterschiedlichen Konzentrationen aufgebracht und bei drei Methan/Sauerstoff-Verhältnissen getestet. Je nach Element sind die Auswirkungen auf die partielle Methanoxidation sehr unterschiedlich. Besonders große Aktivitäts- oder Selektivitätserhöhungen bewirken V, Fe, Sc, W, Mo und Os.^[34]

Ein anderer Vergleich von auf SiO_2 geträgerten Übergangsmetalloxiden (V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 , Re_2O_7) wurde von Fierro et al. durchgeführt und zeigte, dass V_2O_5 von den betrachteten

Oxiden bei 610 °C mit 13,9 % den größten Umsatz bei einer Selektivität zu Formaldehyd von etwa 13 % erzeugt. Die Selektivität war jedoch bei Re_2O_7 aufgrund des geringeren Umsatzes von 0,23 % mit etwa 75 % höher, konnte allerdings bedingt durch die zu geringe thermische Stabilität des Katalysators nicht über einen längeren Zeitraum aufrecht erhalten werden.^[35]

Bei der Verwendung von TiO_2 als Trägermaterial für V_2O_5 durch die Gruppe um Parmaliana wurde ein deutlicher Unterschied bezüglich der Formaldehyd-Selektivität im Vergleich zum SiO_2 geträgerten System gefunden. So wurde beispielsweise an $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ bei 700 °C und einem Umsatz von 17,8 % eine HCHO-Selektivität von 15 % erhalten. Im Vergleich dazu konnten an V_2O_5 auf TiO_2 bei etwa 700 °C und 20 %igem Umsatz nur Spuren von Formaldehyd nachgewiesen werden.^[36]

Im Bereich der Vollkontakte wurden beispielsweise Metalle^[37], FePO_4 ^[38-39] und $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ^[40-43] verwendet, wobei die geträgerten Systeme jedoch deutlich intensiver untersucht wurden. Eisenmolybdat hat sich bei den Studien von Otsuka et al.^[40-41] als vielversprechender Katalysator gezeigt. Hierzu folgen im Abschnitt 2.1.2. detaillierte Erläuterungen.

2.1.1.2. Einflussfaktoren

Als allgemeiner Trend ist festzustellen, dass die Formaldehyd-Selektivität mit steigender Temperatur abnimmt. Dies ist darin begründet, dass der Umsatz steigt und unter anderem Folgereaktionen des Formaldehyds verstärkt auftreten. Demzufolge steigt die Selektivität zu CO mit steigender Temperatur an.^[33] Insgesamt gesehen kann durch den steigenden Umsatz die Ausbeute an Formaldehyd jedoch trotz sinkender Selektivität zunehmen.^[44]

Auch das Methan/Sauerstoff-Verhältnis hat Einfluss auf die Formaldehyd-Selektivität. Bei der zumeist im Methan-Überschuss gefahrenen Reaktion ist allerdings kein allgemein gültiger Trend zu erkennen, was besonders aus der bereits erwähnten Studie von Yamada et al. hervorgeht.^[34] So ist beispielsweise bei einem Katalysator, bestehend aus 0,1 % VO_x auf SiO_2 , die Selektivität zu Formaldehyd bei einem CH_4/O_2 -Verhältnis von 4/1 mit 40 % höher als bei 9/1 (27 %) oder 7/3 (14 %). Bei 0,1 % TiO_2 auf SiO_2 hingegen ist die Selektivität bei einem Verhältnis von 7/3 mit 67 % am größten. Betrachtet man verschiedene Beladungen des SiO_2 z. B. mit V_2O_5 , zeigt sich wiederum, dass keine Verallgemeinerung über den Einfluss des CH_4/O_2 -Verhältnisses möglich ist.^[34] In einer anderen Studie von Arena et al. wurde eine deutlich größere Variation des CH_4/O_2 -Verhältnisses durchgeführt, die allerdings über den gesamten betrachteten Bereich kaum eine Selektivitätsänderung aufzeigte.^[45]

Eine interessante vergleichende Studie zum Einsatz von Additiven im Reaktionsgasgemisch wurde 2005 von der Gruppe um Łojewska veröffentlicht. Darin wurde gezeigt, dass in Kombination mit dem verwendeten V_2O_5/SiO_2 -Katalysator besonders Methanol, N_2O und H_2 den Umsatz an Methan erhöhen. Die Selektivität zu Formaldehyd sinkt jedoch, wodurch sich nur eine kleine Ausbeutesteigerung ergibt. Im Detail wird zum Beispiel bei Zugabe von 0,53 mol% Methanol die Ausbeute an Formaldehyd verdoppelt. Nur geringen positiven Einfluss auf den Umsatz besitzen der Studie zufolge Ethanol, Dichlormethan, Ethen und Wasser, wovon jedoch nur Dichlormethan und Ethen zusätzlich die Selektivität zu Formaldehyd steigern. Chloroform hat in beiderlei Hinsicht einen negativen Einfluss auf die Oxidation von Methan zu Formaldehyd.^[46] Bezogen auf die Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch ist in der Literatur häufig eine Erhöhung von Selektivität und Umsatz beschrieben.^[23-24] Beispielsweise wurde von Berndt et al. durch die Zugabe von Wasser mit einem Volumenanteil von etwa 15 % eine Umsatzerhöhung von etwa 2,15 auf 2,9 % erreicht bei einer gleichzeitigen Steigerung der HCHO-Selektivität von ca. 35 auf 38 %.^[30]

Bei Verwendung von NO_2 als Additiv und MoO_x als Katalysator konnte sowohl die Selektivität in Richtung Formaldehyd dirigiert, als auch der CH_4 -Umsatz gesteigert werden.^[47-48] Durch Zusatz von Ethan zum Ausgangsgasgemisch lässt sich ebenfalls die Selektivität zu Oxygenaten steigern, was von der Gruppe um Stroud an einem CuO/MoO_3 Katalysator festgestellt wurde.^[49]

Ein weiterer Ansatz zur Ausbeuteverbesserung ist die Verwendung von N_2O als alternatives Oxidationsmittel. Bereits in den 80er Jahren konnte bei der Reaktion von CH_4 mit N_2O und H_2O von der Gruppe um Liu an einem MoO_3/SiO_2 -Katalysator eine Formaldehyd-Selektivität von 49,5 % bei 6 %igem CH_4 Umsatz erreicht werden.^[50] Auch bei Eisenmolybdat-Katalysatoren wurde eine Umsatz- und Selektivitätsveränderung durch die Oxidation mit N_2O anstelle von O_2 aufgezeigt. Allerdings wurde in diesem Fall einer Erniedrigung von Umsatz (2,60 zu 1,61 %) und HCHO-Selektivität (von 49,2 auf 23,0 %) festgestellt. Bei der Oxidation mit N_2O wurde eine signifikante Bildung von C_2 -Kupplungsprodukten mit einer Gesamtselektivität von 46 % beobachtet.^[40]

Verunreinigungen der Katalysatoren mit Natrium führen zu einem Reaktivitäts- und Selektivitätsverlust bei der betrachteten Reaktion. Beispielsweise ist an einem MoO_3/SiO_2 -Katalysator bei einem festen CH_4 -Umsatz von etwa 3,1 % eine Verringerung der HCHO-Selektivität von 45 % (0 ppm Na) über 29 % (700 ppm Na) zu 4 % (3600 ppm Na) aufgezeigt worden.^[32, 51]

2.1.1.3. Reaktionsmechanismus

Für den Reaktionsmechanismus der Umsetzung von Methan zu Formaldehyd sind zwei unterschiedliche Ansätze anzuführen. Einerseits handelt es sich um die radikalische Gasphasenreaktion, die unabhängig vom Katalysator stattfindet und andererseits um die Reaktion an der Katalysatoroberfläche, die jedoch im Falle der zumeist verwendeten Katalysatoren die größere Bedeutung hat.^[44]

Kinetische Untersuchungen zur Methanoxidation zu Formaldehyd an SiO_2 wurden von Arena et al. durchgeführt.^[45] Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird hier die Spaltung der C-H-Bindung im Methanmolekül angegeben. Außerdem wird eine gleichzeitige Adsorption von O_2 und CH_4 an der SiO_2 -Oberfläche angenommen, was in einem Reaktionsmechanismus nach Langmuir-Hinshelwood resultiert.

Für das Katalysatorsystem $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ wurden aufgrund der relativ guten Formaldehyd-Ausbeuten deutlich mehr mechanistische Untersuchungen und auch eine theoretische Betrachtung^[52] durchgeführt. Eine sehr umfassende Studie für einen $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysator wurde von der Gruppe um Bell 2005 veröffentlicht. Hierin wird zum einen deutlich gemacht, dass der Einfluss der Gasphasenreaktion beim betrachteten System eine untergeordnete Rolle spielt. So ist bei den verwendeten Reaktionstemperaturen von 570 bis 650 °C keine homogene CH_4 -Oxidation messbar. Zum anderen wird auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation am reinen SiO_2 -Träger betrachtet, die im Vergleich zur Reaktion an den Molybdän-Zentren etwa zehnmal kleiner ist. Zum Reaktionsablauf liefert die Studie die folgenden Ansichten: 1. Die Methan- und Sauerstoffaktivierung findet analog zu den Ausführungen von Arena et al.^[45] an zwei Zentren statt. 2. Die Bildung von Formaldehyd erfolgt in zwei Schritten, wobei das Zwischenprodukt eine adsorbierte Methoxi-Spezies ist. 3. Die Bildung der Kohlenoxide erfolgt durch weitere Oxidation oder Zersetzung des Formaldehyds.^[44]

Die zuletzt genannte Aussage steht allerdings im Widerspruch zu den Erkenntnissen von Spencer et al., wonach an $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren die Bildung von CO_2 parallel zur Formaldehyd-Produktion stattfindet.^[53] Die Bildung von Methoxi-Spezies an der Katalysatoroberfläche wird jedoch ebenfalls als wahrscheinlich angenommen.^[54] Eine andere Gruppe, um Banares et al., kam bei mechanistischen Untersuchungen an $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ zu dem Schluss, dass die Reaktion nach einem Mars-van-Krevelen-Mechanismus^[55] abläuft, da sich der Gittersauerstoff des Katalysators im Produkt wiederfindet.^[56] Dies wiederum entspricht nicht den Beobachtungen von Bell et al., wonach der Sauerstoffaustausch mit dem Katalysator

nicht bei der Reaktion an sich, sondern nur mit den gebildeten Reaktionsprodukten CO_2 und H_2O stattfindet.^[22]

Im Fall von VO_x/SiO_2 wird allgemein von einem konsekutiven Mechanismus ausgegangen, nach dem aufeinanderfolgend Methanol, Formaldehyd, CO und schließlich CO_2 gebildet werden. Im Hinblick auf die Bildung von CO_2 wird von keinem zusätzlichen parallelen Reaktionsweg berichtet.^[24, 26]

2.1.2. Eisenmolybdat - Struktur und Anwendung

2.1.2.1. Struktur und Eigenschaften

In Gmelins Handbuch der Chemie^[57] heißt es zum Thema Eisenmolybdat: „Molybdänsaures Eisenoxyd - Salzsaurer Eisenoxyd wird durch molybdänsaures Kali braun gefällt.“ Mit Verweis auf Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) wird so die Synthese des heute mit Eisenmolybdat bezeichneten Stoffes beschrieben, der im Rahmen dieser Arbeit für die partielle Oxidation von Methan zu Formaldehyd verwendet wurde. Im folgenden Abschnitt werden aus der Literatur bekannte Eigenschaften, Synthesemöglichkeiten und Anwendungen als Katalysator beschrieben.

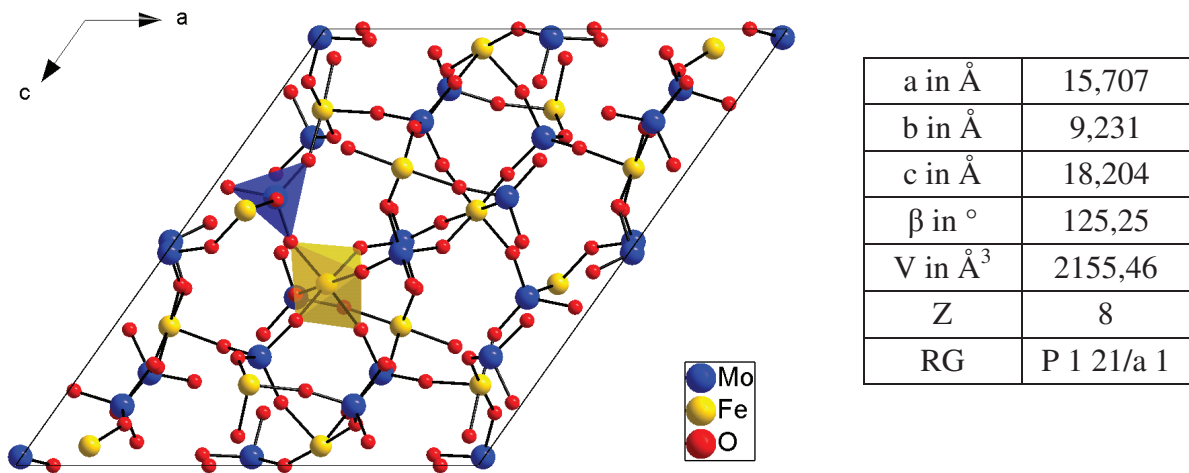


Abbildung 2: Monokline Elementarzelle von Eisenmolybdat nach Referenz^[58] mit hervorgehobenen Koordinationspolyedern und dazugehörigen Zelldaten. Hierbei sind a, b und c die Achsenlängen, β der monokline Winkel, V das Zellvolumen, Z die Anzahl der Formeleinheiten je Elementarzelle und RG die Raumgruppe.

Die Kristallstruktur von Eisenmolybdat ist bei 20 °C und 1 bar monoklin.^[59-61] In Abbildung 2 ist die Elementarzelle von Eisenmolybdat mit jeweils einem eingefärbten Koordinationspolyeder dargestellt. Die dazugehörigen Zelldaten sind in der nebenstehenden Tabelle angegeben. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass jedes Eisen-Kation oktaedrisch von sechs Sauerstoff-Anionen umgeben ist, während die Molybdän-Kationen eine tetraedrische Koordinationsumgebung aufweisen.

Im Bereich von 480 bis 518 °C geht die monokline Kristallstruktur in eine orthorhombische über, was laut Plyasova et al.^[62] unabhängig von Präparation und thermischer Vorbehandlung ist.^[63] Der Schmelzpunkt von Eisenmolybdat liegt bei etwa 955 °C.^[64]

Für die Verwendung als Katalysator sind die thermischen Eigenschaften, besonders die thermische Stabilität, sehr wichtig. Beim Eisenmolybdat wird in einigen Studien von einem teilweise deutlichen Massenverlust von über 10 % ab ca. 700 °C berichtet, bei dem es sich um den Austritt von MoO₃ handelt.^[65-67] Die Quelle des MoO₃ ist umstritten, da auch nach der thermischen Behandlung die Eisenmolybdat-Phase unverändert vorliegt. Die thermische Stabilität des Eisenmolybdats scheint sehr stark vom vorliegenden Mo-Anteil abzuhängen. Je höher der Gehalt an Mo, desto mehr MoO₃ entweicht.^[68] Untersuchungen von stöchiometrischem Eisenmolybdat bis zu den für die partielle Oxidation von Methan benötigten Temperaturen von 650 - 750 °C existieren jedoch kaum.

Für die Synthese von Eisenmolybdat sind eine Reihe verschiedener Möglichkeiten veröffentlicht worden. Diese reichen von der festkörperchemischen Umsetzung der beiden Einzeloxide^[65, 69] über solvothermale Methoden und Fällungen^[70-74] bis zur Synthese von Nanopartikeln aus einer Mikroemulsion^[75]. Darüber hinaus wurde kürzlich eine Synthese über die Zersetzung eines Polyoxometallat-Clusters beschrieben.^[76]

Verschiedene Partikelformen (im Folgenden auch als Morphologien bezeichnet) konnten mit Hilfe der unterschiedlichen Synthesemethoden hergestellt werden. Beispiele sind poröse Nanostäbchen^[77], Plättchen, die häufig in Aggregaten zusammengelagert vorliegen^[70-71] und andere Nanopartikel^[75, 78]. Auch in Bezug auf die Partikelgrößen existiert eine große Bandbreite. Bei einer Polyol-unterstützten Synthese wurden beispielsweise Partikel hergestellt, deren Durchmesser gemittelt bei etwa 34 nm liegt. Über vorgenommene Sinterprozesse bei 600 °C wurde eine Vergrößerung des Durchmessers auf ca. 70 nm beobachtet.^[79] Es sind jedoch auch deutlich größere Partikel herstellbar, deren Durchmesser bei etwa 0,9 µm liegt.^[73] Ebenso lässt sich über die Templatierung mit Polymeren die Darstellung von nur 8 nm großen Partikeln realisieren.^[80]

2.1.2.2. Katalytische Anwendungen von Eisenmolybdat

Als Katalysator wurde Eisenmolybdat bereits für viele Reaktionen eingesetzt, wobei häufig weitere Elemente zur Modifizierung zugesetzt wurden. Unter diesen Reaktionen befinden sich beispielsweise die Oxidation von Propen zu Acrolein^[81-82], die Oxidation und Isomerisierung von 1-Buten^[83-84] und Isobuten^[85] und die Synthese von 1,1-Dimethoxymethan aus Methanol^[86]. Weitere untersuchte Reaktionen sind die Oxidationen von Ethanol^[87] und Toluol^[88], sowie die selektive Oxidation von H₂S zu Schwefel^[74, 89], woraus eine Anwendung für H₂S-Sensoren abgeleitet werden konnte.^[90]

Auch im Bereich der C₁-Chemie wurden die Anwendungsmöglichkeiten von Eisenmolybdat untersucht. Die wichtigste Reaktion, für die Eisenmolybdat als Katalysator Verwendung findet, ist die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd, die im großtechnischen Maßstab durchgeführt wird.^[5, 91-93] Auch für die Umsetzung von Methan wurde es bereits als Katalysator eingesetzt. Die entsprechenden Arbeiten hierzu sollen im Folgenden erläutert werden.

In einem britischen Patent von 1971 wurde die Nutzung verschiedener Molybdate, darunter auch Eisenmolybdat, beschrieben. Die Umsetzung von Methan mit Sauerstoff im Verhältnis 96,9:3,1 bei einem Druck von ca. 52 bar lieferte vor allem Methanol als Produkt. Als Methanol-Selektivität sind bei einem 2,1 %igen Umsatz 65 % angegeben. Die Selektivität zu Formaldehyd betrug 8 %. Die Reaktionstemperatur lag bei 439 °C, also aufgrund des erhöhten Druckes unterhalb der bei Normaldruck meist üblichen Temperaturen von 600 - 700 °C, die bei den VO_x/SiO₂- und MoO_x/SiO₂-Katalysatoren Anwendung finden. Der im Patent verwendete Eisenmolybdat-Katalysator wurde auf einem Gemisch aus 75 % SiO₂ und 25 % Al₂O₃ geträgert.^[94] Vergleichbare Untersuchungen wurden von Chellappa et al. durchgeführt. So waren sowohl Katalysatorpräparation inklusive Trägermaterial, als auch Reaktionsgasgemisch und -druck ähnlich. Als bestes Ergebnis wurde in diesem Fall eine Methanol-Selektivität von 43,5 % bei 5,6 % CH₄-Umsatz, 32 bar und 470 °C erreicht. Die Selektivität zu Formaldehyd betrug 7,3 %, die Selektivitäten zu CO und CO₂ 44,7 bzw. 4,5 %.^[42] Die gesteigerte Selektivität zu Methanol scheint durch den erhöhten Druck und den dadurch bedingten größeren Anteil von Gasphasenreaktionen hervorgerufen zu werden.^[95]

Unter atmosphärischem Druck wurden von Kiwi et al. bei der Umsetzung von Methan mit Sauerstoff im Verhältnis 1,13:1 vorwiegend CO und CO₂ erhalten. Bei einer Temperatur von 724 °C betrug der Methanumsatz etwa 50 % und der Produktanteil von C₂-Kupplungsprodukten 12 %. H₂, HCHO und CH₃OH wurden nur in sehr geringem Umfang gebildet. Der

hier eingesetzte Eisenmolybdat-Katalysator wurde kommerziell erworben, weshalb keine Angaben zu Herstellung und Eigenschaften zu finden sind.^[96-97]

Im Gegensatz zu diesem Ergebnis stehen die Untersuchungen von der japanischen Gruppe um Otsuka et al., die bei ähnlichen Reaktionsbedingungen keine C₂-Kupplungsprodukte nachweisen konnten, allerdings eine HCHO-Selektivität von bis zu 75,1 % bei 0,24 %igem Umsatz erzielten.^[41] Bei einem höheren CH₄-Umsatz von 2,6 % wurde Formaldehyd mit einem Anteil von 49,2 % gebildet. Die dazu verwendeten Reaktionsparameter sind 775 °C, atmosphärischer Druck und ein Methan-Sauerstoffverhältnis von 1, jedoch verdünnt mit Helium.^[40] Die Reaktortemperatur ist in diesem Fall etwa 50 °C höher als bei Kiwi et al. Trotzdem wird hier ein deutlich geringerer CH₄-Umsatz von nur 2,6 % erreicht. Dieser Unterschied kann einerseits auf verschiedene Katalysatormengen zurückgeführt werden, andererseits aber auch auf unterschiedliche Gasflüsse und damit Verweilzeiten. Nicht zuletzt kann auch die Katalysatorpräparation eine entscheidende Rolle spielen.

Weitere Einsicht in diesen komplexen Zusammenhang sollen die im Folgenden beschriebenen eigenen Arbeiten liefern. Dazu werden zunächst die Untersuchungen zu Katalysatorpräparation und -eigenschaften erläutert, mit einem Hauptaugenmerk auf die thermische Stabilität der Katalysatoren. Daran anschließend erfolgt ein Vergleich mit einem nach Otsuka et al.^[40] synthetisierten Katalysator.

2.2. Synthese und Charakterisierung definierter Eisenmolybdat-Partikelmorphologien

2.2.1. Syntheseverfahren

Die Herstellung von definierten Eisenmolybdat-Partikeln unterschiedlicher Morphologien wurde mittels hydrothormaler Synthese unter Einsatz verschiedener Additive durchgeführt um den Einfluss auf die heterogen katalysierte Methanoxidation zu betrachten. Als Additive wurden sowohl niedermolekulare als auch polymere Substanzen mit verschiedenen Funktionalitäten verwendet.

Allgemein wurden dazu zunächst Lösungen von 2,02 g Fe(NO₃)₃·9H₂O (Fluka, p.a.) und 1,325 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (Abcr, 99,98 % Mo) in jeweils 50 ml entionisiertem Wasser hergestellt und mit konzentrierter HNO₃ (Roth, 65 %) auf pH = 1 angesäuert. Mittels Spritzenpumpe wurde anschließend unter Rühren die Molybdat-Lösung zur Fe(NO₃)₃-Lösung

getropft. Die Geschwindigkeit betrug dabei $120 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$. Während des Zutropfens kam es zur Bildung eines gelblich-grünen Niederschlages.

Das gesamte Reaktionsgemisch wurde in einem Stahlautoklaven mit 250 ml Tefloneinsatz bei $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für 12 Stunden erhitzt. Daran anschließend wurde der erhaltene Niederschlag durch Zentrifugieren abgetrennt und je zweimal mit entionisiertem Wasser und Ethanol gewaschen. Das Trocknen erfolgte ca. 10 Stunden bei $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Vakuum.

Neben der Zugabe verschiedener Additive wurde zur Beeinflussung der Morphologie eine Synthese in einem Gemisch aus Ethanol und Wasser (2:1) durchgeführt. Aufgrund der verringerten Löslichkeit der Ausgangssalze unter diesen Bedingungen wurde das Gesamtvolumen auf 150 ml erhöht.

Alle Ausbeuten an Eisenmolybdat lagen im Bereich von 90 - 97 %. Eine Übersicht über die durchgeführten Synthesen unter Angabe der Zusatzstoffe und deren Konzentration ist in Tabelle A3 im Anhang zu finden.

2.2.2. Elektronenmikroskopische Charakterisierung und Mechanismus der Aggregatbildung

Die Charakterisierung des erhaltenen Eisenmolybdates wurde zunächst mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) durchgeführt, um den Einfluss der Synthesebedingungen auf die Morphologie zu untersuchen. Die Daten der analytischen Geräte sind im Anhang in Tabelle A1 aufgeführt.

Führt man die Fällung und anschließende hydrothermale Kristallisation, wie oben beschrieben, ohne Zugabe von Additiven und nur in Wasser durch, erhält man die in Abbildung 3a gezeigten Partikel. Anhand des Bruchstückes in Abbildung 3b ist ersichtlich, dass es sich um Agglomerate von plättchenförmigen Kristalliten handelt, die zur Reduktion der Oberflächenenergie in einer sphärischen Anordnung vorliegen. Die Größe der Agglomerate liegt bei etwa 25 bis $30 \text{ }\mu\text{m}$. Die Dicke der einzelnen Plättchen kann aus den REM-Abbildungen abgeschätzt werden und beträgt hier ca. 150 bis 300 nm. Ähnliche Agglomerate wurden auch von Ding et al. als Produkt bei der hydrothermalen Kristallisation erhalten, jedoch unter anderen Bedingungen wie Konzentration und pH-Wert.^[71]

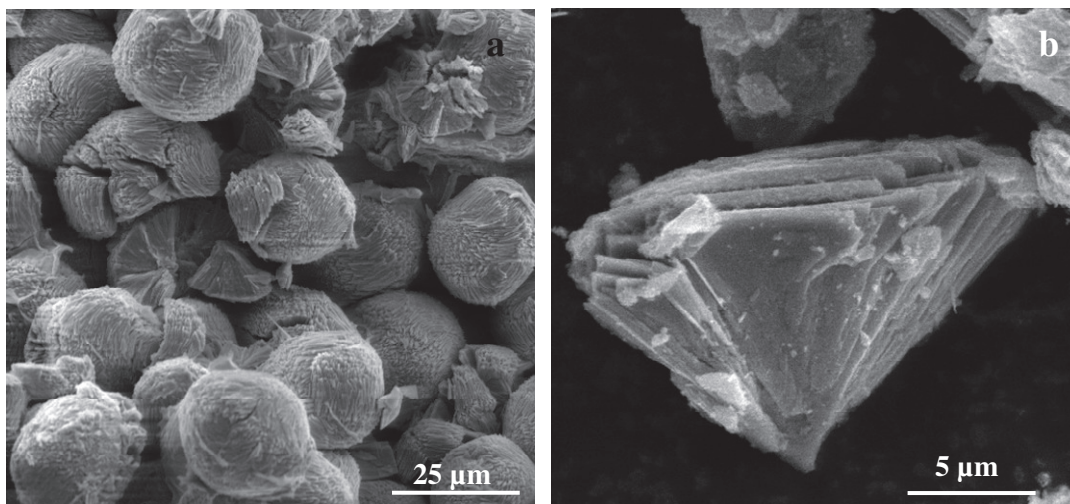


Abbildung 3: Eisenmolybdat-Partikel hergestellt mittels hydrothormaler Synthese bei 140 °C ohne Additive: a) vollständige Aggregate, b) Bruchstück bestehend aus einzelnen Plättchen.

Mit Hilfe von hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und Elektronenbeugung zur Kristallstrukturaufklärung (SAED - engl. selected area electron diffraction) an der Oberfläche einzelner Plättchen konnte die exponierte Plättchenoberfläche als (2 0 0)-Kristallfläche identifiziert werden (siehe Abbildung 4).

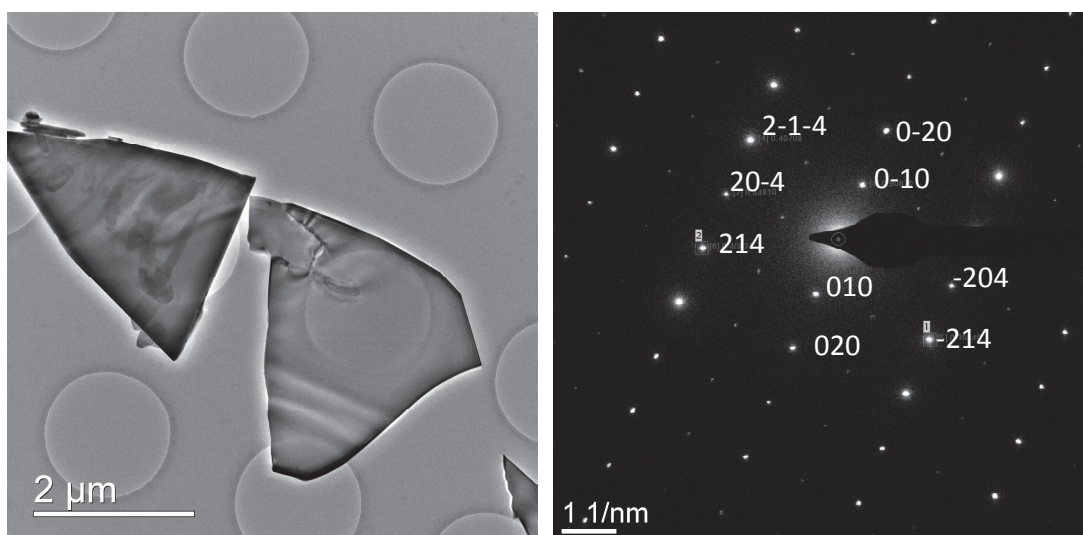


Abbildung 4: Plättchenförmige Eisenmolybdat-Partikel aufgenommen mittels HRTEM mit Blick auf die exponierte (2 0 0)-Kristallfläche und deren SAED-Beugungsbild entlang der Zonenachse [2 0 1].

Fügt man zur Reaktionslösung verschiedene Additive hinzu, ändern sich Form, Größe und Anordnung der Primärpartikel und damit auch Form und Größe der Agglomerate. Verwendet man Polyvinylpyrrolidon (PVP) mit einer mittleren molaren Masse (M_w) von ca. $8.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und einer Konzentration von $0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, bezogen auf die Wiederholeinheit, als

morphologiedirigierenden Zusatz, sind die vorliegenden Plättchen wesentlich dünner als bei der Synthese in reinem Wasser (siehe Abbildung 5). Die Anordnung ist jedoch weiterhin sphärisch, wobei die Oberfläche der Kugeln deutlich offener wirkt. Die Größe der Aggregate liegt bei etwa 25 bis 35 μm bei einer Plättchendicke von ca. 110 nm.

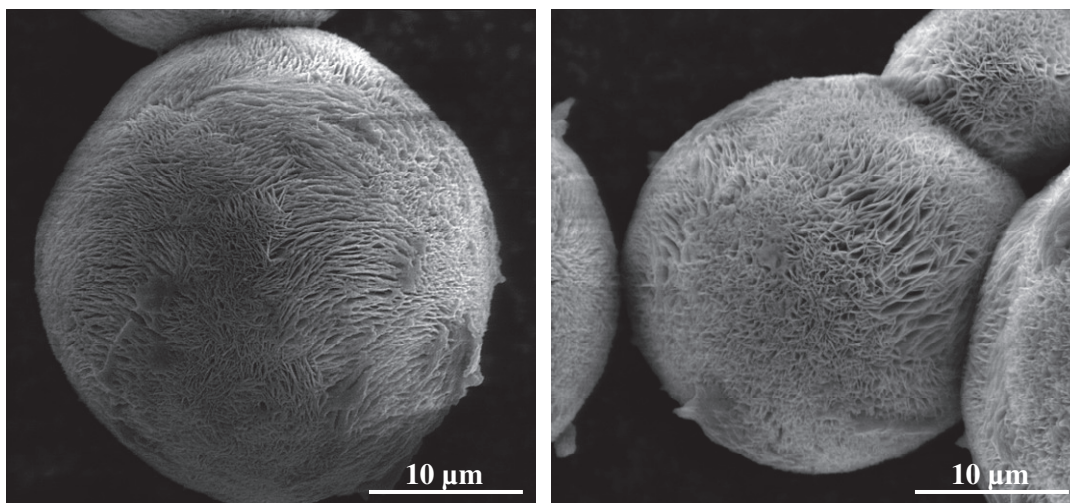


Abbildung 5: Eisenmolybdat-Partikel synthetisiert unter Zusatz von Polyvinylpyrrolidon (PVP) mit einer Konzentration von $0,02 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Die Ausbildung der dünneren Partikel wird in diesem Fall dadurch hervorgerufen, dass PVP an die Oberfläche der sich bildenden Primärpartikel koordiniert und das Wachstum behindert. Zu unterscheiden sind dabei die verschiedenen Kristallflächen, mit denen eine unterschiedlich starke Wechselwirkung vorzuliegen scheint. In Abbildung 6a ist schematisch ein plättchenförmiger Kristall zu sehen. Prinzipiell ist ein Wachstum in alle drei Raumrichtungen möglich (gekennzeichnet durch die schwarzen Pfeile). Durch die Anlagerung von PVP an Kristallfläche A (entspricht der exponierten (2 0 0)-Kristallfläche in Abbildung 3b) wird das Wachstum in dieser Richtung behindert. Die sich bildenden Plättchen wachsen demnach vorwiegend in B- und C-Richtung und erscheinen dünner (Abbildung 6b).

Erhöht man die Konzentration des PVP auf $0,04 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ erscheinen die Primärpartikel wiederum dünner (etwa 80 nm) und auch deutlich schmaler (Abbildung 7). Die sphärische Form der Aggregate bleibt erhalten, jedoch ist die Größenstreuung mit 20 bis $70 \mu\text{m}$ deutlicher ausgeprägt.

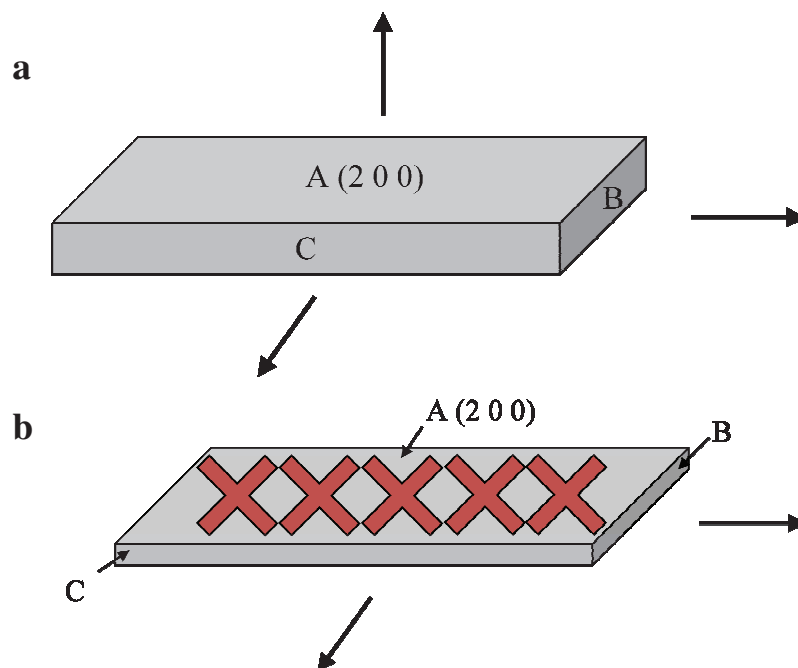


Abbildung 6: a) Schematische Darstellung eines plättchenförmigen Partikels. b) Das Wachstum in Richtung der Kristallfläche A (2 0 0) wird durch die Anlagerung von PVP (symbolisiert durch die roten Kreuze) gehemmt, so dass die Partikel dünner werden.

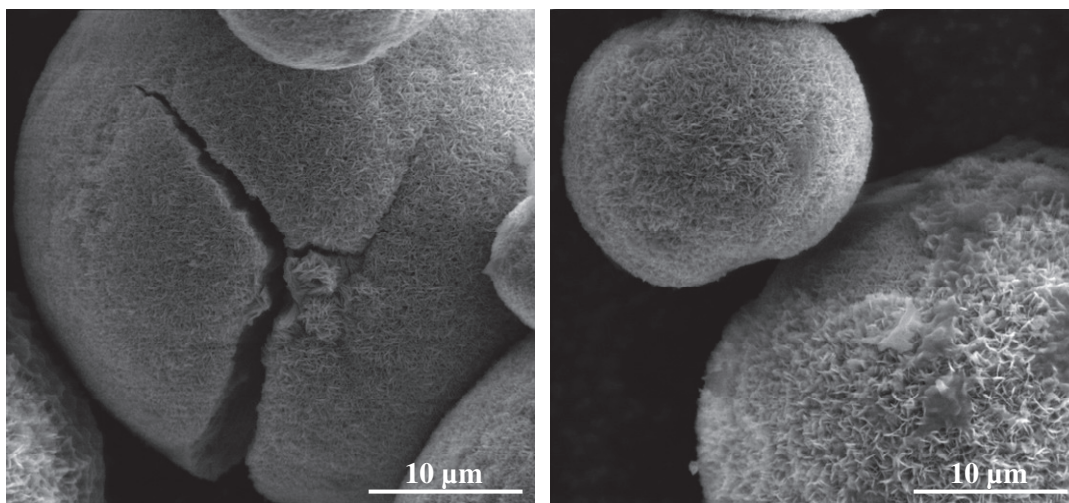


Abbildung 7: Sphärische Eisenmolybdat-Aggregate hergestellt unter Zusatz von $0,04 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ PVP.

Das weitere Abnehmen der Partikeldicke, sowie die zusätzliche Verschmälerung ist auf den Einfluss der erhöhten Konzentration an Polyvinylpyrrolidon zurückzuführen. Vermutlich tritt bedingt durch die höhere Konzentration eine vermehrte Nukleation auf, wodurch sich viele kleinere Eisenmolybdat-Partikel bilden. Durch deren Zusammenlagerung entsteht eine sehr offene Aggregatoberfläche. Eine ähnliche Variation der Partikelformen und -größen wurde

auch von Ding et al. beschrieben. Hier fand die Beeinflussung jedoch über andere Faktoren wie den pH-Wert, die Reaktionstemperatur und die Molybdat-Quelle statt.^[71]

Verwendet man Urotropin in einer Konzentration von $0,02 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ als basisch reagierenden, niedermolekularen Zusatz, ist zunächst festzustellen, dass bei der gewählten Reaktionstemperatur von 140°C kein einheitliches Produkt entsteht. So zeigen die entsprechenden Abbildungen im Anhang Aggregate mit sehr unterschiedlichen Plättchendicken und Ablagerungen an der Oberfläche (Abbildung A1). In Abbildung A2 ist die vergleichsweise geringe Menge der Aggregate zu erkennen. Der hohe Anteil an nicht zu Eisenmolybdat kristallisiertem Material ist auch aus dem entsprechenden Diffraktogramm (Abbildung A3) ersichtlich. Die Kristallisationstemperatur wurde deswegen auf 200°C erhöht, was ein deutlich homogeneres Produkt zur Folge hatte (siehe Übersichtsbild im Anhang, Abbildung A2).

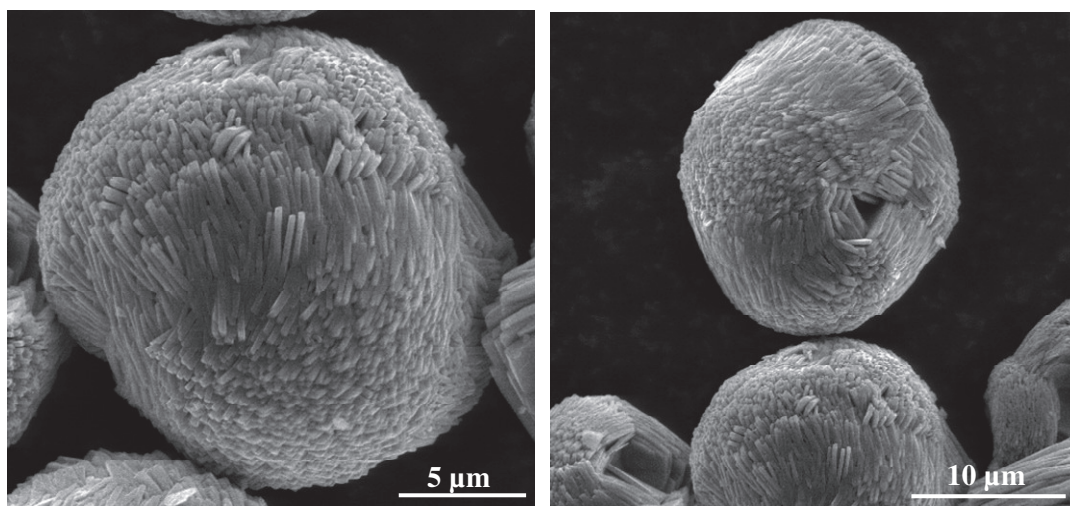


Abbildung 8: Eisenmolybdat-Partikel kristallisiert bei 200°C und einer Urotropin-Konzentration von $0,02 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Abbildung 8 zeigt die bei 200°C gebildeten Aggregate, die zwischen 15 und $30 \mu\text{m}$ groß sind. Die Dicke der Primärpartikel ist mit etwa 250 nm im selben Bereich wie bei der Synthese ohne Additiv. Im Vergleich zu den durch PVP-Zugabe erhaltenen Partikeln ist sowohl bei der Kristallisation bei 140°C , als auch bei 200°C kein deutlicher Einfluss des Urotropins zu erkennen. Ein möglicher Grund dafür ist, dass Urotropin aufgrund der geringeren Größe einen kaum bemerkbaren strukturdirigierenden Einfluss besitzt. Zu beobachten sind hier ebenfalls einige nicht vollständig sphärische Aggregate, anhand derer ein Wachstumsmechanismus abgeleitet werden kann - siehe Seite 19.

Ein weiteres Additiv, dessen Einfluss auf die Aggregat-Morphologie untersucht wurde, ist Dodecylamin ($c = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Wie schon beim Urotropin, entstehen auch hier bei 140°C Aggregate, die eine geringere Ordnung der zusammengelagerten Nanopartikel aufweisen (siehe Anhang, Abbildung A4). Die Kristallisation scheint durch die langkettigen Kohlenwasserstoffe gestört zu werden.

Analog zum Ansatz mit Urotropin entsteht auch mit Dodecylamin bei einer Temperatur von 200°C ein in Form von Plättchen kristallisiertes Produkt (XRD-Vergleich siehe Anhang, Abbildung A5). Genau wie bei den bisher betrachteten Eisenmolybdat-Aggregaten liegt auch hier eine sphärische Morphologie vor. Bei den am häufigsten vertretenen Aggregaten wie in Abbildung 9a gezeigt, liegen jedoch einheitliche Plättchendicken von ca. 450 nm vor, was deutlich über den bisher beschriebenen liegt. Einzelne offenere Agglomerate wie in Abbildung 9b mit inhomogenerer Partikelgrößenverteilung sind ebenfalls zu finden. Die Größe der Agglomerate liegt mit $15 - 30 \mu\text{m}$ in der Größenordnung wie ohne Zusatz von Dodecylamin bei 140°C Kristallisationstemperatur.

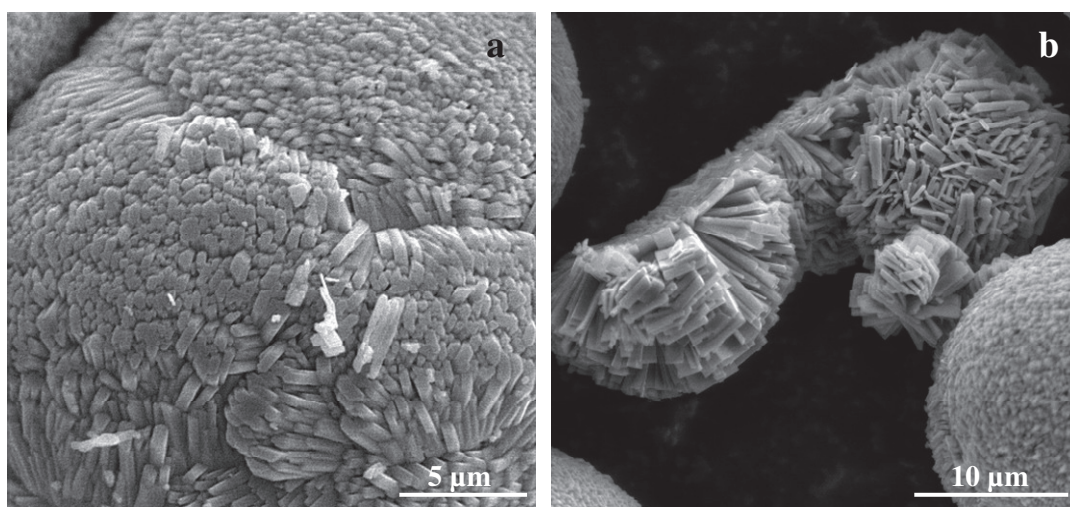


Abbildung 9: Kristallines Eisenmolybdat mit deutlich verdickten Primärpartikeln, synthetisiert bei 200°C unter Zusatz von $0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Dodecylamin.

Die beschriebene Verdickung der einzelnen Eisenmolybdat-Partikel lässt sich auf Grundlage des bereits oben beschriebenen Effektes betrachten. Zum einen kann Dodecylamin durch die vorhandene Struktur das Wachstum einiger Kristallflächen behindern. Im Vergleich zu den ohne Additiv gebildeten Partikeln sollte somit die Kristallfläche A schneller wachsen, bzw. die Kristallflächen B und C langsamer. Der Effekt wäre demnach entgegengesetzt zu dem bei PVP-Zusatz beobachteten.

Ein zweiter wichtiger Einflussfaktor kann die gewählte Kristallisationstemperatur sein, weshalb zum Vergleich ebenfalls Eisenmolybdat-Partikel bei einer Kristallisationstemperatur von 200 °C ohne Zusatz von Dodecylamin synthetisiert wurden. Die Partikeldicke steigt bei der Kristallisation ohne Additive durch die erhöhte Temperatur nicht merklich an (vgl. Abbildung A6 im Anhang). Von Ding et al. wurde sogar eine deutliche Verschmälerung der Partikel mit steigender Temperatur beobachtet.^[71] Die Vergrößerung der Partikelabmessungen bei Zusatz von Dodecylamin ist demnach nicht auf den Einfluss der Temperatur, sondern auf die strukturdirigierenden Eigenschaften des Additivs an sich zurückzuführen.

Als Zusätze, die die Morphologie nicht sichtbar beeinflussen, sind Ethylendiamin, Triethylamin, Polyvinylsäure, Ethanolamin und Diethanolamin zu nennen (Details zu den Synthesen siehe Tabelle A3 im Anhang).

Zwei Wachstumsmechanismen für die sphärischen Aggregat-Morphologien werden in der Literatur diskutiert. Gemeinsam ist beiden, dass sie zunächst von der Bildung kleiner Eisenmolybdat-Kristallite ausgehen. Daran anschließend erfolgt das Wachstum. Während Zhang et al.^[70] von sich bildenden und blockförmig zusammenlagernden Plättchen ausgehen, beschreiben Ding et al.^[71] sehr dünne, gebogene Nanofolien, die sich hantelförmig zusammenlagern. Anhand der im Rahmen dieser Arbeit aufgezeigten Zusammenhänge zwischen Plättchendicke und Aggregatmorphologie lassen sich beide Mechanismen zusammenführen.

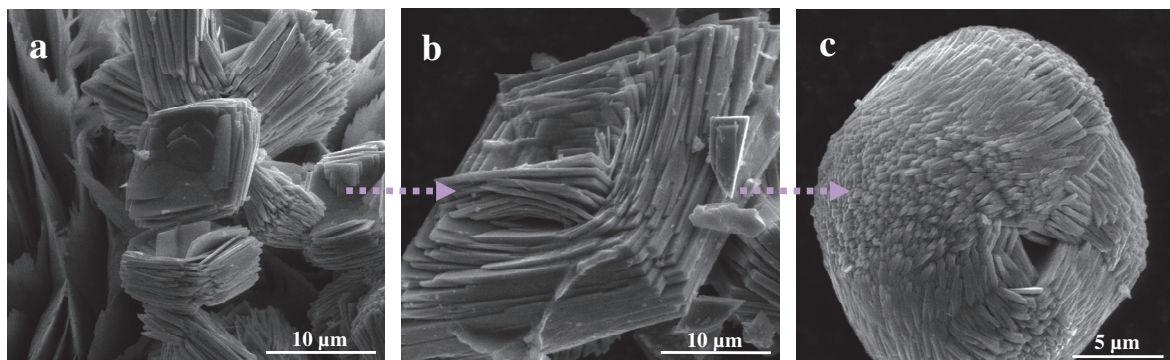


Abbildung 10: Innere Struktur verschiedener Eisenmolybdat-Aggregate bestehend aus dickeren Plättchen, anhand welcher sich ein gemeinsamer Wachstumsmechanismus beschreiben lässt. Entsprechend der Pfeile erfolgt das Wachstum der Aggregate von der Grundfläche ausgehend (a) bis zur beinahe Vervollständigung des Sphäroids (c).

Abbildung 10 zeigt eine Zusammenstellung verschiedener Aggregate, bei denen das Wachstum nicht abgeschlossen ist. Die Bilder stammen von unterschiedlichen Proben, da nur

selten unvollständige Aggregate zu beobachten waren, aus denen sich ein Wachstumsmechanismus ableiten lässt.

Im vorliegenden Fall der höheren Plättchendicke scheint zuerst eine rautenförmige Grundfläche gebildet zu werden, auf welche jeweils von oben und unten vier Plättchen mit der Form eines Drachenvierecks gestapelt werden. Auf diese Plättchen stapeln sich wiederum die nächsten vier, mit leichtem Versatz, bis schließlich ein Sphäroid entsteht. Dieser stufenweise Aufbau kann anhand der Abbildungen a - c gut nachvollzogen werden. Bild c zeigt ein fast vollendetes Aggregat, welches nur noch eine kleine Öffnung besitzt. Dieser Wachstumsmechanismus wird, wie aus der Literatur bekannt, durch die vorliegenden Dipole der Einzelpartikel und Aggregate gesteuert. Durch die versetzte und leicht schräge Stapelung der Einzelpartikel kommt es insgesamt gesehen zur Aufwölbung und schließlich zur Bildung eines sphärischen Aggregats.^[98-100]

Tatsächlich entspricht dieser beobachtete Vorgang annähernd dem von Zhang et al.^[70] beschrieben. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse ist es jedoch möglich, auch den von Ding et al.^[71] aufgezeigten Verlauf der Kristallisation und die Anordnung über hantelförmige Agglomerate mit einzubeziehen. So besteht der wesentliche Unterschied dieser beiden Mechanismen in der Dicke der sich zusammenlagernden Eisenmolybdat-Partikel. Die von Ding beschriebene hantelförmige Anordnung erfordert eine sehr viel höhere Flexibilität der Partikel und ist nur bei einer relativ geringen Dicke möglich. In Abbildung 11 sind aus dünneren Partikeln gebildete Bruchstücke zu erkennen. Analog zu der oben beschriebenen rautenförmigen Grundfläche verläuft hier mittig eine Spiegelebene durch die Bruchstücke (in den Abbildungen angedeutet durch eine weiße, gestrichelte Linie).

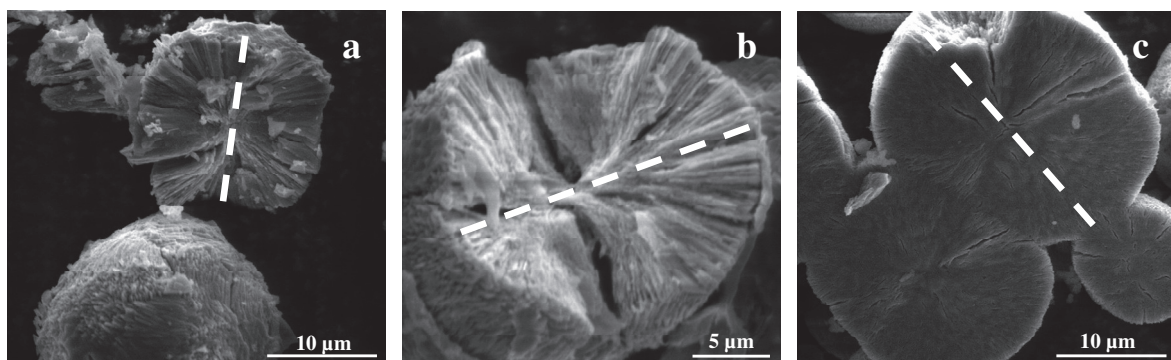


Abbildung 11: Bruchstücke aus verschiedenen Synthesen stammender Eisenmolybdat-Aggregate, die aus dünneren Plättchen aufgebaut sind. Die weißen, gestrichelten Linien zeigen die Grundfläche analog zu den in der vorherigen Abbildung gezeigten Aggregaten an.

Auch hier gehen von der Mitte dieser Fläche die Partikel aus, jedoch deutlich verschachtelter und gebogener, was bei den dickeren Plättchen aufgrund der mangelnden Flexibilität nicht auftritt. Der Mechanismus entspricht auch hier einer dipol-gesteuerten Anlagerung.

Die Beeinflussung der Aggregatmorphologie bei der hydrothermalen Kristallisation des Eisenmolybdates in wässriger Lösung erfolgt demnach lediglich über die Variation der Plättchendicke.

Eine weitere Änderung der Aggregat-Morphologie konnte durch den Zusatz von Ethanol zur Reaktionslösung erreicht werden. Die erhaltenen Partikel sind in Abbildung 12 zu sehen.

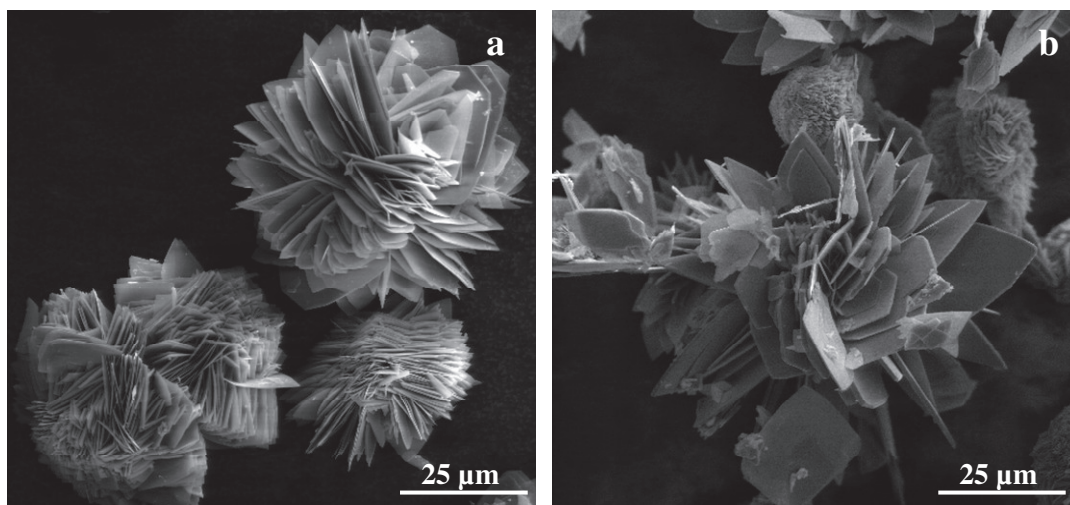


Abbildung 12: Blütenförmige Eisenmolybdat-Agglomerate synthetisiert in einem Gemisch aus Ethanol und Wasser (2:1) bei 140 °C.

Die auch in diesem Fall vorhandenen Plättchen sind im Vergleich zu den vorher gezeigten deutlich vergrößert. Die Länge der einzelnen, annähernd rhomboedrischen Partikel reicht bis zu 45 µm und sie weisen in ihrer Dicke eine sehr große Bandbreite von 150 bis 520 nm auf. Die Form der Aggregate erscheint durch die weit auseinander stehenden Partikel blütenförmig. Die Größe beträgt zwischen 40 und 75 µm. Wie in Abbildung 12b zu erkennen ist, liegen innerhalb der Probe auch sphärische Aggregate vor, was auf ein Gleichgewicht zwischen beiden Morphologien bei der Kristallisation hindeutet.

Betrachtet man die vorhandenen Plättchen in einer höheren Vergrößerung (Abbildung 13), ist ein stufenförmiger Aufbau zu erkennen, weshalb hier wahrscheinlich ein anderer Wachstumsmechanismus als bei den sphärischen Aggregaten vorliegt. Auch die dort beobachtete Schichtung der Partikel tritt hier nicht auf.

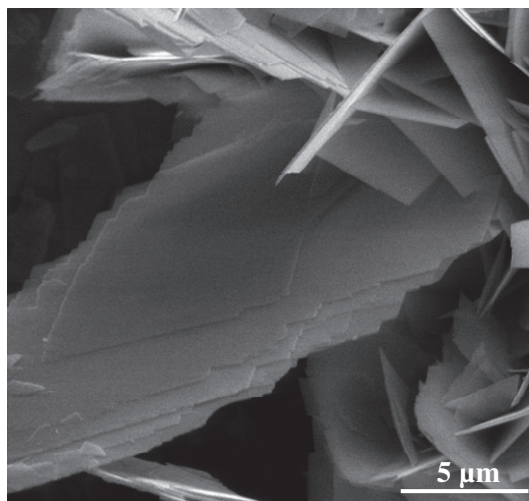


Abbildung 13: Stufenförmiger Aufbau einer Partikeloberfläche eines blütenförmigen Eisenmolybdat-Agglomerats.

Auch diese Morphologie von Eisenmolybdat-Aggregaten wurde bereits von Ding et al.^[71] beschrieben, jedoch unter ganz anderen Bedingungen erhalten. So entstand das entsprechende Produkt in reinem Wasser durch Erniedrigung der Konzentration der Eisen- und Molybdat-ionen auf jeweils $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Im Fall der hier gezeigten Aggregate liegt die vorhandene Konzentration mit $0,033 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ deutlich höher. Aufgrund dessen ist davon auszugehen, dass das Ethanol über die Veränderung der Eigenschaften der Kristallisationslösung Einfluss auf die Kristallisation und Anordnung der Eisenmolybdat-Partikel nimmt.

2.2.3. Charakterisierung mittels N_2 -Adsorption (BET-Methode) und XRD

Zur weiteren Charakterisierung, besonders im Hinblick auf die thermische Stabilität, wurden die Probe ohne Zusatz eines Additivs als Referenz, die Proben mit unterschiedlichen PVP-Konzentrationen aufgrund der deutlich veränderten Aggregat-Struktur und das Produkt aus der Synthese im Ethanol-Wasser-Gemisch ausgewählt. Die Benennung der Proben erfolgte entsprechend der unterschiedlichen Synthesebedingungen. ‚EM o. Z.‘ bezeichnet dabei das Eisenmolybdat (EM) aus dem Ansatz ohne Zusätze (o. Z.), hergestellt bei 140°C in Wasser. ‚EM PVP 1‘ und ‚EM PVP 2‘ entsprechen den bei 140°C kristallisierten Aggregaten unter Zusatz von $0,02$ bzw. $0,04 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ PVP, die aus wesentlich dünneren Partikeln bestehen. Mit ‚EM EtOH‘ werden die blütenförmigen Aggregate benannt, die ebenfalls bei 140°C in dem Gemisch aus Wasser und Ethanol hergestellt wurden.

Die BET-Oberfläche der ohne Zusatz kristallisierten Aggregate und der im Ethanol/Wasser-Gemisch hergestellten liegt zwischen $3,1$ bzw. und $3,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Dieser Wert bewegt sich in

einem für Eisenmolybdat häufig beschriebenen Bereich von $0,7$ bis etwa $9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.^[71, 87, 91, 101-103] Höhere BET-Oberflächen sind deutlich seltener, wurden jedoch beispielsweise von Kersen et al. und Kuang et al. mit $15,6$ bis $25,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ beschrieben.^[74, 104] Auch die im Rahmen dieser Arbeit unter PVP-Zusatz synthetisierten Eisenmolybdat-Aggregate weisen mit $10,0$ und $23,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ eine relativ große Oberfläche auf. Die Erhöhung der Oberfläche im Vergleich zur Probe ohne PVP-Zusatz kommt durch die bereits mittels REM beobachtete Verkleinerung der einzelnen Partikel zustande. Diese ist im Fall der höheren Konzentration an PVP wiederum ausgeprägter, was gut mit der deutlichen Oberflächensteigerung zu $23,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ korreliert.

Die für die vier betrachteten Katalysatoren aufgenommenen Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 14 zu sehen. Die gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten^[58] (siehe Anhang, Abbildung A7, exemplarisch für die Probe EM o. Z.) zeigt, dass es sich bei den synthetisierten Verbindungen um monoklines Eisenmolybdat handelt. Zwei besonders relevante Reflexe sind entsprechend selbiger Literatur indiziert.

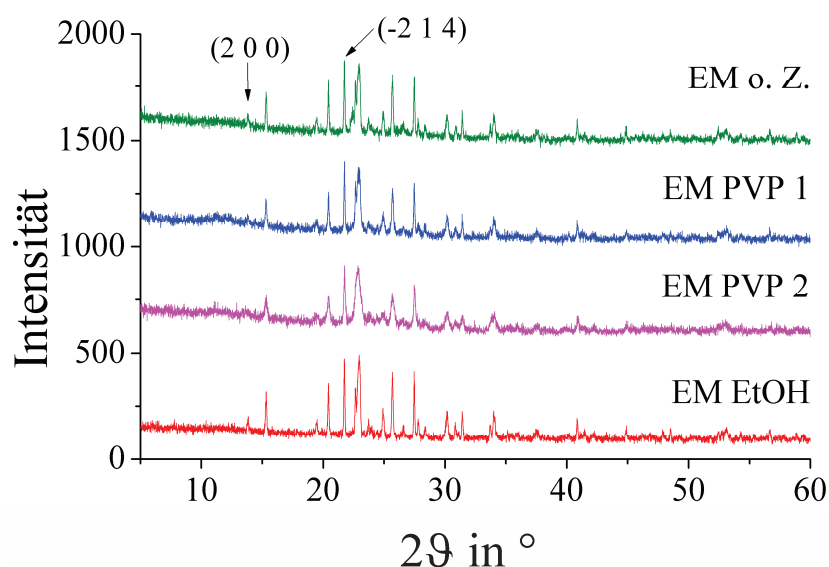


Abbildung 14: Diffraktogramme der ausgewählten Eisenmolybdat-Katalysatoren mit Indizierung des (2 0 0)- und (-2 1 4)-Reflexes entsprechend Literatur^[58].

Zunächst ist zu beobachten, dass die Diffraktogramme sich wenig unterscheiden. Die Reflexintensitäten variieren kaum zwischen den einzelnen Ansätzen, da in allen Fällen die beobachtete Plättchengestalt vorliegt. Zwei Reflexe sind aus den Diffraktogrammen hervorzuheben. Zum einen ist dies der (2 0 0)-Reflex, der der exponierten Kristallfläche der Plättchen entspricht (zu sehen in Abbildung 3 und Abbildung 4). Dieser Reflex wird mit abnehmender Plättchendicke immer breiter und ist schließlich bei EM PVP 2 sehr stark

verbreitert, da hier die Plättchendicke am geringsten ist. Dieser Effekt der Reflexverbreiterung in Abhängigkeit von der Anzahl der vorhandenen Netzebenen kann mit Hilfe der Scherrer-Gleichung^[105] zur Berechnung der Kristallitgröße verwendet werden. Der mathematische Zusammenhang ist jedoch nur unterhalb einer Kristallitgröße von 150 bis 200 nm gültig, weshalb hier keine Berechnung erfolgt.^[106] Ein weiterer Reflex, der Rückschlüsse auf die Partikelmorphologie zulässt, ist der $(-2\ 1\ 4)$ -Reflex. Die dazugehörige Netzebene steht senkrecht zur $(2\ 0\ 0)$ -Netzebene, also zur exponierten Kristallfläche und liegt damit in der in keinem Fall blockierten Wachstumsrichtung (siehe Abbildung 15).

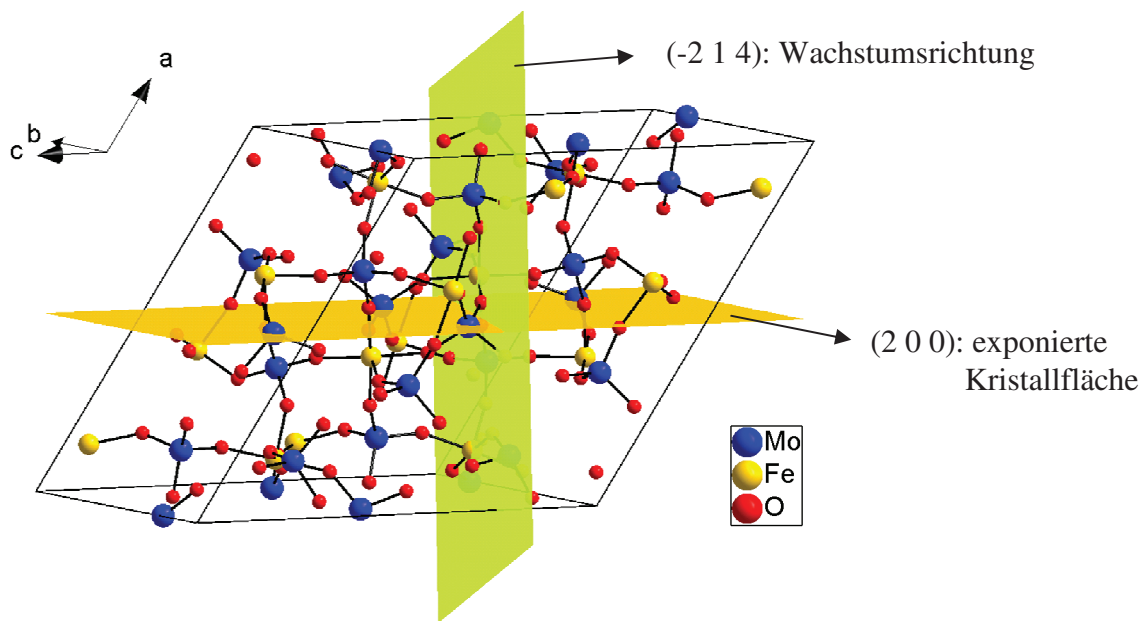


Abbildung 15: Elementarzelle von Eisenmolybdat nach Referenz^[58] mit den senkrecht aufeinander stehenden $(2\ 0\ 0)$ - und $(-2\ 1\ 4)$ -Netzebenen in orange bzw. hellgrün dargestellt.

Entsprechend tritt der $(-2\ 1\ 4)$ -Reflex bei allen Diffraktogrammen (auch bei EM PVP 1 und 2) unverändert scharf auf, während bei fast allen anderen Reflexen eine deutliche Verbreiterung zu erkennen ist. Da die Länge der Eisenmolybdat-Partikel in diese Richtung in allen Proben nahezu gleich ist, ist auch keine signifikante Reflexverbreiterung zu erkennen.

2.2.4. Untersuchungen zur thermischen Stabilität der Eisenmolybdat-Partikel

Thermogravimetrische Untersuchungen an den Eisenmolybdat-Proben wurden durchgeführt, um die thermische Stabilität im Bereich der Reaktionstemperaturen von 650 - 750 °C genauer zu untersuchen. Die Ergebnisse sind im Folgenden aufgeführt.

Jede Messung wurde unter Luft und mit einer Aufheizrate von $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ bis zu einer Temperatur von $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Im Anschluss an den Aufheizvorgang wurde die Temperatur 12 Stunden bei $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten. Abbildung 16 zeigt ein Thermogramm der sphärischen Aggregate, die ohne Zusatz von PVP hergestellt wurden. Die Auftragung erfolgt nur bis zu einer Haltezeit von 1,5 h, da sich die Masse daran anschließend kaum noch verändert.

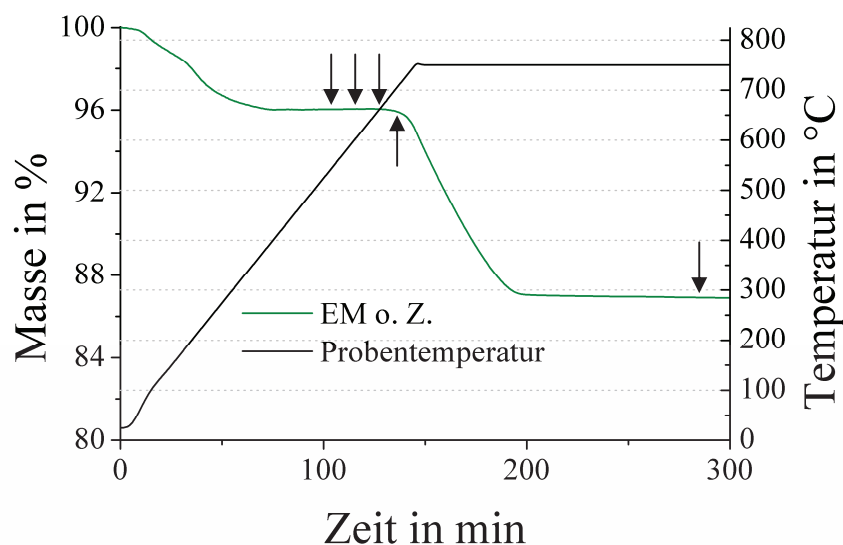


Abbildung 16: Thermogramm der Probe EM o. Z., das den Massenverlust während des Aufheizens auf $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ und während der Haltezeit von 1,5 h zeigt. Die Pfeile markieren die Temperaturen, an denen separate elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Aufklärung des Massenverlusts durchgeführt wurden.

Der erste im Diagramm zu erkennende Bereich, in dem ein Massenverlust auftritt, liegt in etwa zwischen 50 und $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Hier werden die aus der Synthese stammenden Reste von Wasser und Ethanol abgegeben, wodurch sich die Masse um ca. 4 % verringert. Daran anschließend folgt ein Bereich in dem kein Massenverlust zu verzeichnen ist. Ab einer Temperatur von etwa $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ beginnt erneut eine Massenabnahme, die insgesamt 8 % des Probengewichts ausmacht.

Um die Ursache dieses Massenverlustes zu bestimmen, wurden mehrere Proben mittels REM untersucht. Zum einen wurde das Eisenmolybdat nach der thermischen Behandlung bei $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ betrachtet. Zum anderen wurde der Aufheizvorgang nur bis zu einer Temperatur von 550, 600, 650 bzw. $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt und die Proben wiederum 12 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Da der Massenverlust erst ab einer Temperatur von $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ beginnt, sollte eine entsprechende Veränderung der Proben sichtbar werden (Abbildung 17). Die

Messung bei 700 °C lieferte im Vergleich zu der bei 750 °C durchgeführten keine neuen Erkenntnisse, weshalb die Abbildungen hierzu nicht gezeigt werden.

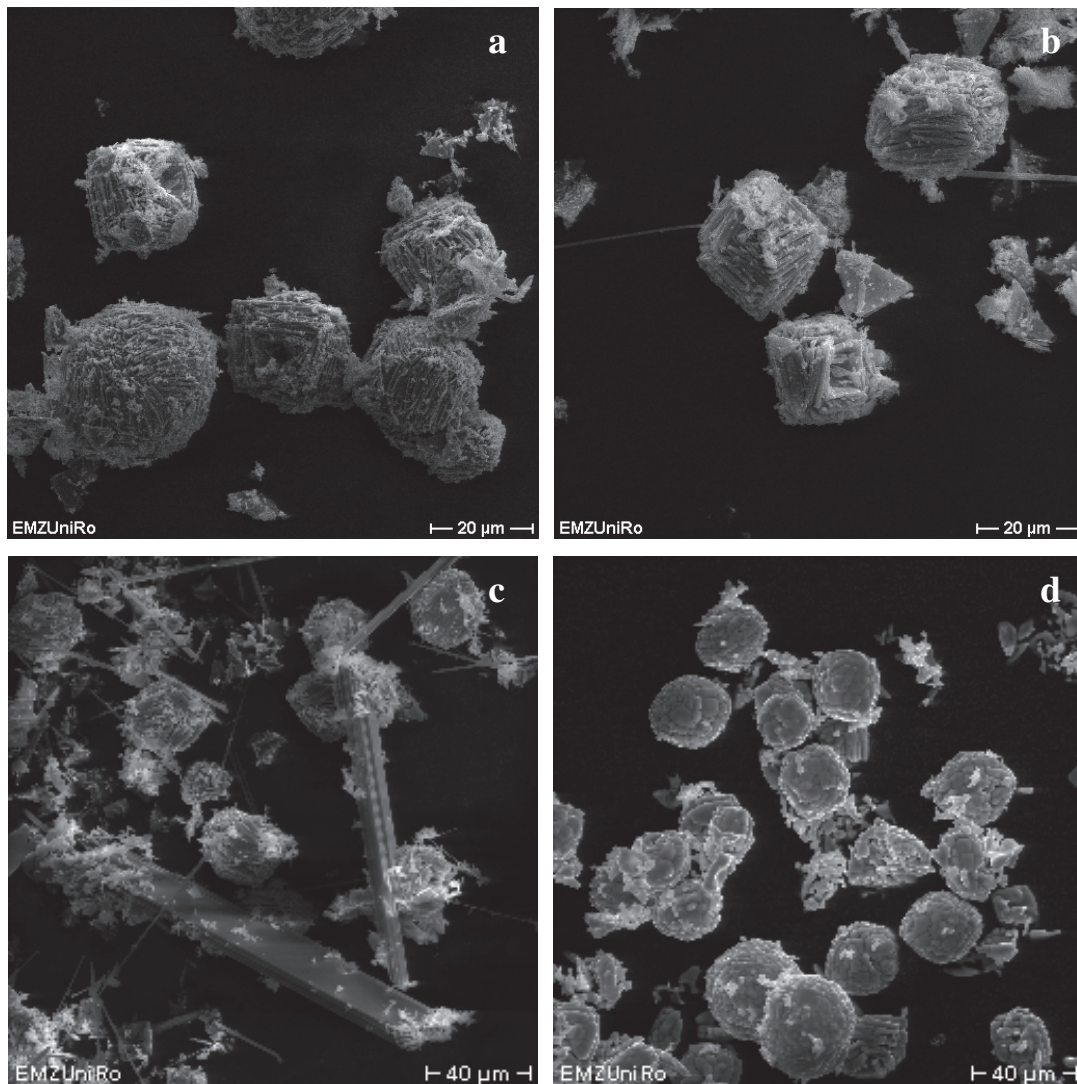


Abbildung 17: Eisenmolybdat-Partikel von EM o. Z. nach einer Haltezeit von 12 Stunden bei 550 (a), 600 (b), 650 (c) bzw. 750 °C (d).

Anhand der Bilder ist zu erkennen, dass bei 550 °C die sphärischen Eisenmolybdat-Aggregate noch unverändert vorliegen. Im Verlauf der 12-stündigen Haltezeit bei 600 °C hingegen kommt es zur Ausbildung dünner, nadel- bzw. stäbchenförmiger Kristalle, zusätzlich zu den vorhandenen sphärischen Aggregaten. Nach der thermischen Behandlung bei 650 °C ist eine deutlich höhere Anzahl der nadelförmigen Kristalle zu finden, die teilweise Breiten bis 20 µm aufweisen. Diese sind jedoch bei 750 °C nicht mehr zu erkennen (Abbildung 17d). Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) lassen sich die Elementzusammensetzungen der verschiedenen Strukturen bestimmen. Wie Abbildung A8 im Anhang zeigt, werden von

den sphärischen Aggregaten neben denen von Sauerstoff auch die charakteristischen Röntgenstrahlen von Eisen und Molybdän emittiert. Die stäbchenförmigen Kristalle hingegen enthalten kein Eisen, sondern nur Molybdän und Sauerstoff.

Nimmt man in jedem Punkt des REM-Bildes ein EDX-Spektrum auf und färbt bei Anwesenheit der charakteristischen Linien die jeweiligen Bildpunkte farbig, erhält man ein EDX-Mapping. Für die so angefertigten Messungen wurden von Eisen die $K\alpha$ -Linie und von Molybdän die $L\alpha$ -Linie verwendet. Da Sauerstoff in jedem Fall in den Partikeln enthalten war, wurde es der Übersichtlichkeit halber in den Mappings nicht dargestellt.

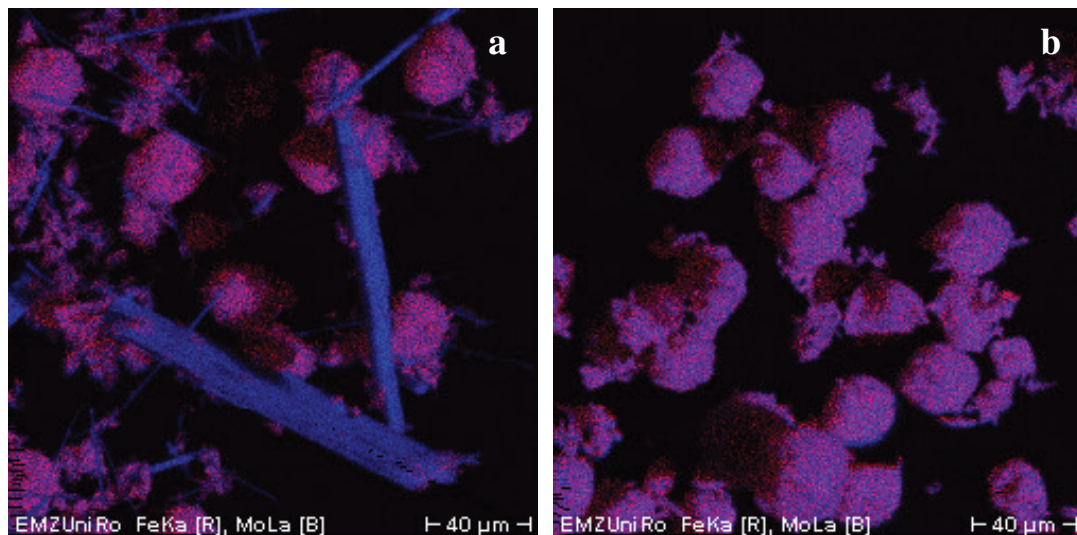


Abbildung 18: EDX-Mappings der Eisenmolybdat-Partikel EM o. Z. nach einer Haltezeit von 12 Stunden bei 650 (a) bzw. 750 °C (b). Eisen ist in rot dargestellt, Molybdän in blau.

Anhand der EDX-Mappings (Abbildung 18) bestätigt sich, dass sämtliche Stäbchen aus MoO_3 bestehen, welches bei 750 °C nicht mehr in dieser Form vorliegt. Betrachtet man die Entwicklung über die vier untersuchten Temperaturen, lässt sich schließen, dass MoO_3 zwischen 550 und 600 °C aus den $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Aggregaten austritt und kristallisiert. Im Bereich bis 650 °C findet dann das Kristallwachstum statt. Ab einer Temperatur von 630 - 750 °C sublimiert MoO_3 (je nach Probenzusammensetzung und Bedingungen)^[65-67, 83], weshalb nach einer Haltezeit von 12 Stunden bei 750 °C keine nadelförmigen Kristalle von MoO_3 mehr zu finden sind. Eine vergleichende Untersuchung der verschiedenen Eisenmolybdat-Proben sollte Aussagen über den Einfluss der Morphologie auf die thermische Stabilität erlauben und Hinweise auf die Herkunft des MoO_3 geben.

In Abbildung 19 sind die Thermogramme aller 4 betrachteten Katalysatoren zusammengestellt. Im Temperaturbereich bis 650 °C findet bei allen betrachteten Proben eine Massenabnahme statt. Diese ist bei den mit PVP-Zusatz synthetisierten Proben deutlich größer, da nicht alle Polymerreste durch das Waschen entfernt wurden. Der mittels Elementaranalyse bestimmte Rest-C-Gehalt liegt bei diesen Katalysatoren bei ca. 4 %. Die im Ethanol/Wasser-Gemisch synthetisierten blütenförmigen Aggregate haben eine wesentlich offenere Form, weshalb weniger Wasser und Ethanol aus der Synthese anhaften und der Rest-C-Gehalt lediglich bei 0,2 % liegt.

Auch bei den Katalysatoren, die mit PVP-Zusatz oder im Ethanol/Wasser-Gemisch synthetisiert wurden, nimmt die Masse oberhalb von 650 °C ab. Die Massenreduktion ist jedoch stark unterschiedlich und beträgt bei EM PVP 1 etwa 8 %, bei EM PVP 2 4,3 % und beim EM EtOH lediglich 1 %.

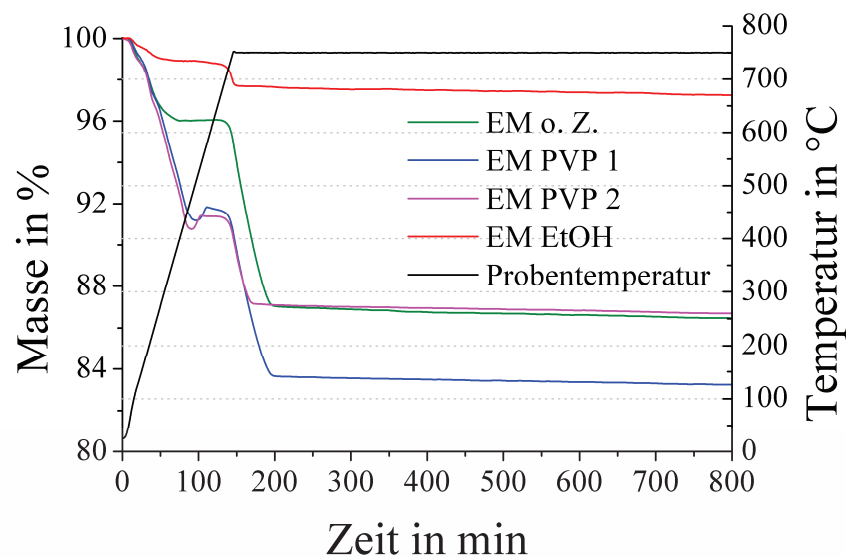


Abbildung 19: Thermogramme der Eisenmolybdat-Aggregate mit stufenweiser Massenverringernung durch Entfernung von Lösungsmittel und MoO₃ im Temperaturbereich bis 750 °C.

Der Massenverlust in diesem Bereich wird, wie schon beschrieben, durch das Sublimieren von MoO₃ aus der Probe verursacht. Mittels EDX-Mapping konnte das unterschiedliche Ausmaß der Bildung von MoO₃ bis zu einer Temperatur von 650 °C beobachtet werden. In Abbildung 20 sind deutlich die MoO₃-Kristalle zu erkennen, die neben den sphärischen Eisenmolybdat-Aggregaten aus der hydrothermalen Synthese mit PVP vorliegen.

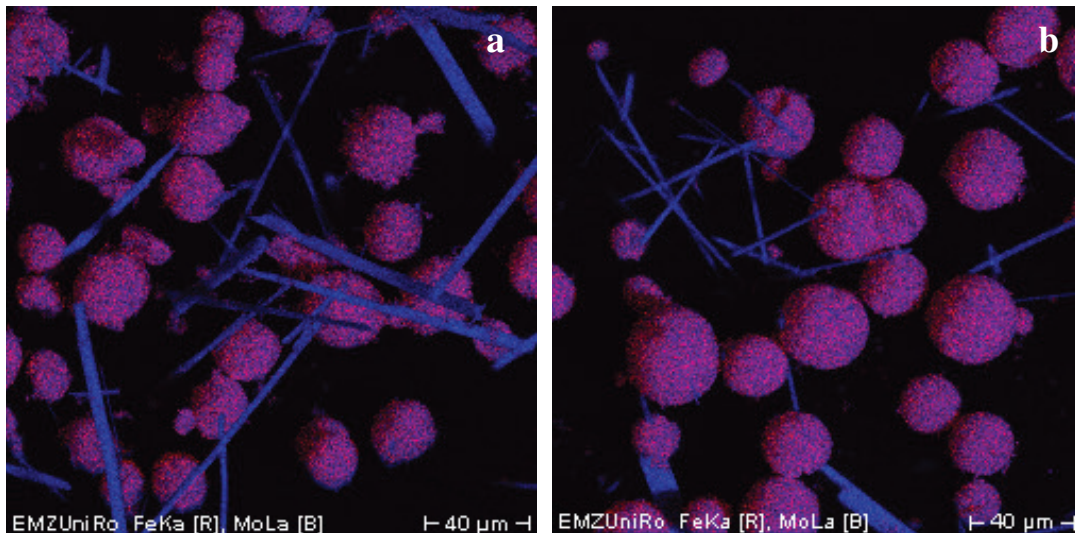


Abbildung 20: Nadelförmige MoO_3 Kristalle in den Proben EM PVP 1 (a) und EM PVP 2 (b) aufgenommen mittels EDX-Mapping nach einer thermischen Vorbehandlung bei 650 °C. Farbgebung: Eisen - rot, Molybdän - blau.

Eine rein optische Mengenabschätzung bzgl. des vorkommenden MoO_3 ist jedoch nicht möglich. Anders ist dies bei der Probe, die im Ethanol/Wasser-Gemisch synthetisiert wurde (siehe Abbildung 21). Dort sind keine nadelförmigen Kristalle von MoO_3 zu finden, was sich gut mit dem deutlich geringeren Massenverlust von nur 1 % deckt.

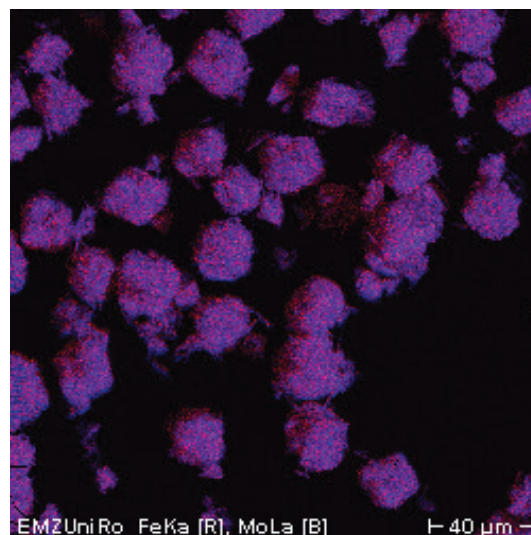


Abbildung 21: EDX-Mapping der Eisenmolybdat-Partikel synthetisiert im EtOH/Wasser-Gemisch nach einer thermischen Vorbehandlung bei 650 °C. Entsprechend der Farbgebung, Eisen - rot und Molybdän - blau, ist kein reines MoO_3 zu erkennen.

Die thermische Stabilität der synthetisierten Eisenmolybdat-Partikel variiert demnach deutlich, hervorgerufen durch die Freisetzung von MoO_3 .

Wie im Kapitel 2.2.1. beschrieben, wurden für die Herstellung der Katalysatoren die Ausgangsverbindungen so eingesetzt, dass Eisen-Kationen und Molybdat-Anionen im stöchiometrischen Verhältnis von 2:3 vorlagen. Dies entspricht genau der Stöchiometrie im Eisenmolybdat, so dass kein Überschuss an MoO_3 vorliegen sollte. Bestätigt wird dies durch XRD-Messungen, die beim frisch synthetisierten Katalysator ohne Zusatz keinerlei MoO_3 oder Fe_2O_3 zeigen (siehe XRD-Ausschnitt Abbildung 22).

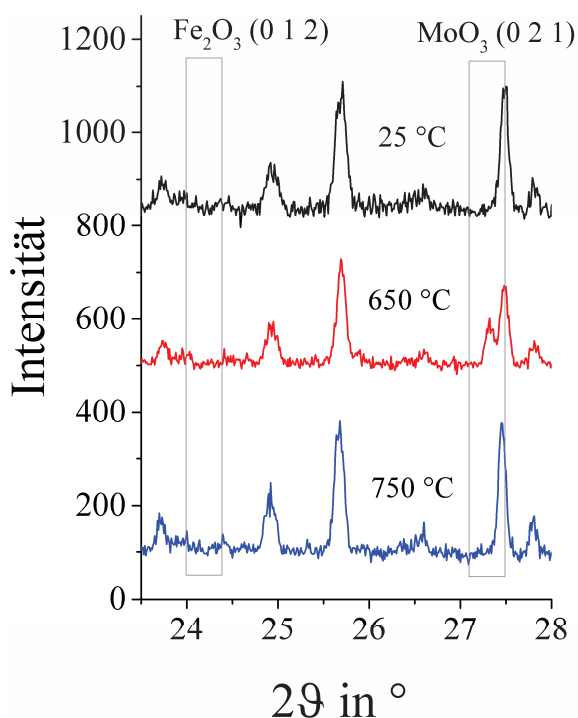


Abbildung 22: XRD-Ausschnitt der Eisenmolybdat-Probe EM o. Z. aufgenommen nach verschiedener thermischer Vorbehandlung. Mögliche Reflexpositionen von Fe_2O_3 ^[107] und MoO_3 ^[108] sind markiert.

Zum Vergleich zeigt die rote Kurve die Messdaten bei der thermischen Vorbehandlung bis 650 °C, wo eindeutig ein Signal von MoO_3 zu erkennen ist. Fe_2O_3 hingegen ist nicht zu beobachten.

Zur Bestimmung der tatsächlich vorhandenen elementaren Zusammensetzung der Eisenmolybdat-Katalysatoren wurden ICP-Messungen durchgeführt. Wie die ICP-Messergebnisse in Tabelle 1 zeigen, liegen die Eisen:Molybdän-Verhältnisse bei fast allen Proben deutlich unter dem theoretischen Wert von etwa 0,67. Dies ist gleichbedeutend mit einem erhöhten Mo-Anteil der Katalysatoren. Die Abweichungen der einzelnen Proben vom theoretischen Wert verhalten sich analog zu den Massenverlusten an MoO_3 , die mittels TG festgestellt wurden, sind also bei der in Wasser ohne PVP-Zusatz synthetisierten Probe relativ groß und bei der im EtOH/Wasser-Gemisch hergestellten Probe fast vernachlässigbar.

Tabelle 1: Ergebnisse der Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Eisenmolybdat-Katalysatoren (ICP) und des Massenverlustes an MoO_3 (TG).

Probe	EM o. Z.	EM PVP 1	EM PVP 2	EM EtOH
Verhältnis Fe/Mo aus ICP	0,57	0,58	0,62	0,66
Massenverlust (MoO_3) aus TG in %	8	8	4,3	1

Die Überprüfung des Elementverhältnisses Fe:Mo in der abdekantierten Reaktionslösung nach der Synthese von EM o. Z. ergibt einen Wert von 0,85. Dieser liegt somit deutlich über dem theoretischen Wert von 0,67, was mit dem Mo-Überschuss im Feststoff korreliert. Insgesamt bildet sich also in Abhängigkeit der Synthesebedingungen ein Eisenmolybdat-Katalysator mit erhöhtem MoO_3 -Gehalt aus, während Eisen-Kationen in Lösung verbleiben. Da im XRD bei 25 °C keine Reflexe von MoO_3 zu finden sind, ergeben sich verschiedene Möglichkeiten wie dieses im Katalysator vorliegt.

Zum Auftreten von einem MoO_3 -Überschuss zusammen mit stöchiometrisch gefälltem Eisenmolybdat gibt es in der Literatur verschiedene Theorien. Als eine mögliche Quelle wurde interstitiell im Eisenmolybdat-Gitter eingebautes MoO_3 diskutiert.^[81] Von Massarotti et al. wurde dies jedoch als nicht möglich dargestellt.^[109] Routray et al. hingegen beschreiben die Bildung einer zusätzlichen kristallinen MoO_3 -Phase, wenn die Synthese des Eisenmolybdat mit einem Überschuss an Molybdat durchgeführt wird. Das Eisenmolybdat-Gitter wird nicht beeinflusst, sondern es bildet sich an der Oberfläche des Eisenmolybdat eine Schicht aus MoO_x . Aus dieser wird bei der thermischen Behandlung MoO_3 abgegeben.^[110] Je größer das Mo:Fe-Verhältnis, desto größer der Massenverlust.^[68] House et al. berichten von einer Oberflächenschicht mit erhöhtem Molybdänanteil und einer Dicke von ca. 5 - 8 nm.^[111] Streuungsexperimente zeigten sogar eine ausschließlich aus Molybdän-Spezies bestehende Oberfläche mit einer Dicke von 0,35 nm (entspricht annähernd einer Monoschicht).^[112]

Prinzipiell kann weder der interstitielle Einbau von MoO_3 ins Eisenmolybdatgitter, noch die Anlagerung an der Oberfläche für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Katalysatoren ausgeschlossen werden. Einen tieferen Einblick könnten beispielsweise hochauflösende TEM-Messungen geben, womit eine MoO_3 -Oberflächenschicht nachweisbar sein sollte.^[111]

Durch die thermische Behandlung bei 650 °C entweicht der überschüssige Anteil des Molybdänoxids aus der Struktur bzw. von der Oberfläche und bildet die mittels REM

beobachteten nadelförmigen Kristalle, welche dann bei weiterer Temperaturerhöhung sublimieren.

Interessant ist außerdem, dass in Abhängigkeit der Synthesebedingungen ein unterschiedlich hoher MoO_3 -Überschuss erreicht wird. Aufgrund der beschriebenen Ergebnisse ist wahrscheinlich die Zusammensetzung der Kristallisationslösung ausschlaggebend. Je nach An- oder Abwesenheit von Additiven (PVP, EtOH) können sich beispielsweise unterschiedliche Löslichkeitsgleichgewichte einstellen, die zum Einbau oder zur Anlagerung von MoO_3 führen. Für einen genaueren Einblick in dieses Thema müssten weitreichende Untersuchungen zum Ablauf der Kristallisation und zu den jeweiligen Löslichkeiten durchgeführt werden, was nicht im Rahmen dieser Arbeit erfolgen sollte.

Weiterhin ist bei der thermischen Behandlung bei 750 °C eine deutliche Veränderung der Aggregatoberfläche zu beobachten. Es kommt zum Sintern der einzelnen Partikel, wodurch die Agglomerate deutlich dichter erscheinen (siehe Abbildung 23). Der Effekt ist besonders bei den Proben EM o. Z., EM PVP 1 und EM PVP 2 zu beobachten. Es bilden sich große Domänen von Eisenmolybdat aus, so dass mittels REM keine Öffnungen an der Aggregatoberfläche mehr zu erkennen sind. Bei den blütenförmigen Aggregaten hingegen bleibt die Morphologie weitgehend erhalten.

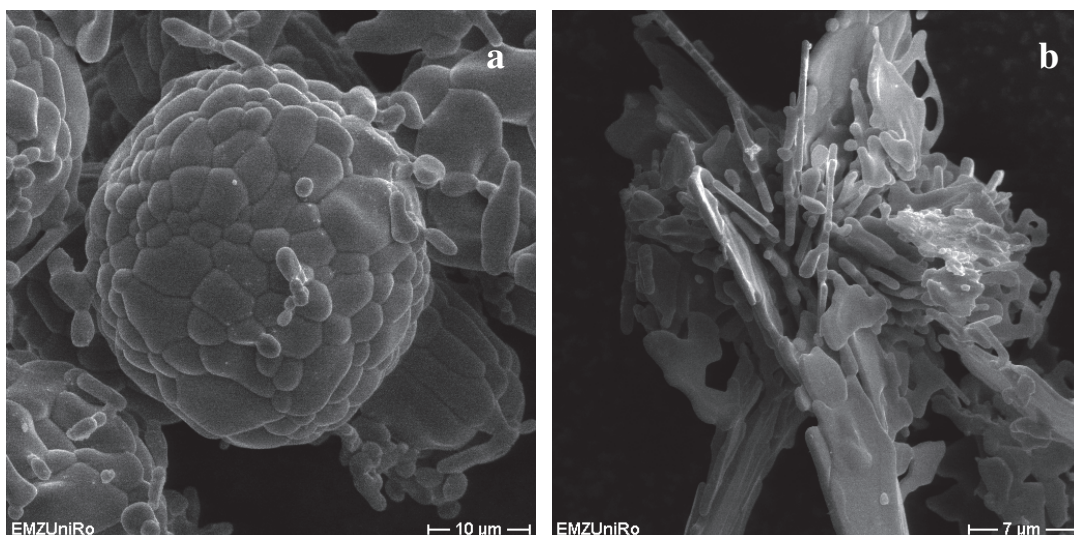


Abbildung 23: Gesinterte Eisenmolybdat-Aggregate nach thermischer Behandlung bei 750 °C - a) Probe EM o. Z., b) Probe EM EtOH.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass mit Hilfe der hydrothermalen Kristallisation, unter Zusatz verschiedener Additive oder von Ethanol, Katalysatoren mit variierenden Eigenschaften erhalten wurden. Die Proben, die durch Zusatz von PVP erhalten wurden, zeichnen

sich durch eine hohe Oberfläche und dünne Partikel aus. Im Ethanol/Wasser-Gemisch wurden blütenförmige Aggregate erhalten, bei denen die Plättchenlänge deutlich erhöht ist. Durch die thermogravimetrischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass es je nach Synthesbedingungen zu einem erhöhten Mo-Anteil innerhalb der Probe kommt. Bei 650 °C bildet sich daraus kristallines MoO₃, welches oberhalb dieser Temperatur sublimiert.

Die durch die Synthese im EtOH/Wasser-Gemisch erhaltenen blütenförmigen Aggregate zeigen hingegen eine sehr gute thermische Stabilität und lediglich einen sehr geringen Massenverlust durch MoO₃-Abgabe, so dass die Anwendung für die Oxidation von Methan untersucht werden kann.

2.2.5. Synthese und Eigenschaften eines Referenzkatalysators

Wie bereits im Kapitel 2.1.2.2. beschrieben, wurde von der japanischen Gruppe um Otsuka^[40] ein Eisenmolybdat-Katalysator für die Oxidation von Methan verwendet. Zum Vergleich der Eigenschaften, thermischen Stabilität und katalytischen Aktivität mit den im Rahmen dieser Arbeit hydrothermal kristallisierten Eisenmolybdaten wurde eine Nachstellung des von Otsuka et al. hergestellten Katalysators als Referenz durchgeführt. Leider ist keine exakte Reproduktion möglich, da in der entsprechenden Literatur viele Angaben, wie beispielsweise die Stöchiometrie der Edukte und die Lösungskonzentrationen fehlen. In Ermangelung dieser Daten wurde die Synthese analog zu der vom Katalysator EM o. Z. durchgeführt, allerdings ohne hydrothermale Kristallisation und mit einer anderen, an die Fällung angeschlossenen, thermischen Nachbehandlung entsprechend der Literatur. Im Detail wurde das gefällte Eisenmolybdat 30 Minuten in der Lösung nachgerührt, dann abzentrifugiert und mit Wasser und Ethanol gewaschen. Die Trocknung wurde bei 100 °C für 24 Stunden durchgeführt, gefolgt von einer zweistufigen Kalzinierung bei 400 und 800 °C für 6 bzw. 2 Stunden in Luft (Aufheizrate jeweils 5 K·min⁻¹).

Der entstandene Feststoff war sehr hart und klumpenförmig (Aufnahmen mittels REM siehe Abbildung A9 im Anhang). Von Otsuka et al. wird für die spezifische Oberfläche ein Wert von 3,1 m²·g⁻¹ angegeben, der im Bereich der ohne PVP-Zusatz hydrothermal synthetisierten Katalysatoren liegt.

Das erhaltene Pulverdiffraktogramm zeigt im Vergleich zu den eben genannten Katalysatoren eine leichte Reflexverbreiterung und ist im Anhang in Abbildung A10 zu sehen. Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung^[105] lässt sich aus der Reflexverbreiterung eine Kristallitgrößenabschätzung vornehmen. Das Vorgehen dabei ist im Abschnitt A.1. im Anhang beschrieben.

Die mittels Scherrer-Gleichung berechneten Kristallitgrößen liegen je nach betrachtetem Reflex bei etwa 50 bis 80 nm. Durch die Fällung entstehen also sehr kleine Kristallite, welche trotz der Kalzinierung kleiner bleiben, als die mittels hydrothormaler Kristallisation erhaltenen. Das Kristallwachstum wird durch eine hydrothermale Behandlung gefördert, da ein kontinuierlicher Lösungs- und Fällprozess vorliegt.

In Abbildung 24 ist das Thermogramm des Referenzkatalysators im Vergleich zu den beiden hydrothermal kristallisierten Proben EM o. Z. und EM EtOH zu sehen.

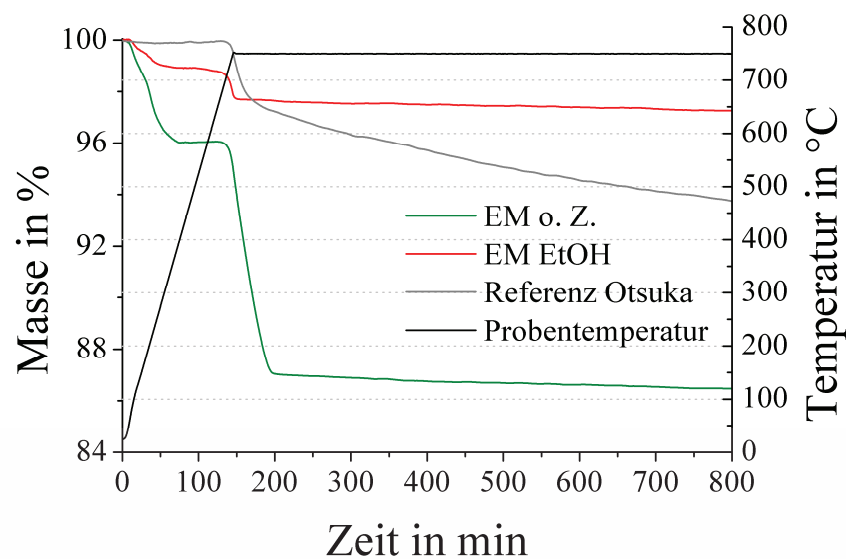


Abbildung 24: Thermogramm des Referenzkatalysators nach Otsuka im Vergleich mit zwei hydrothermal kristallisierten Proben.

Zunächst ist zu erkennen, dass bis 725 °C kein Massenverlust beim Referenzkatalysator auftritt. Dies ist aufgrund der durchgeführten Kalzinierung bis 800 °C gut nachvollziehbar, da kein anhaftendes Wasser oder Ethanol mehr vorhanden ist. Ein deutlicher Unterschied zu den hydrothermal kristallisierten Proben besteht in der thermischen Stabilität während der Halteperiode bei 750 °C. Betrachtet man den Bereich von 200 bis 800 Minuten, in dem die Massenveränderungen relativ konstant sind, so ist der Abfall der grau dargestellten Kurve mit 3,5 % am größten. Bei den beiden anderen Katalysatoren verringert sich die Masse nur um 0,39 (EM EtOH) bzw. 0,57 % (EM o. Z.). Insgesamt ist die Zersetzung des Referenzkatalysators trotz vorhergehender Kalzinierung also deutlich ausgeprägter.

2.3. Oxidation von Methan an den synthetisierten Katalysatoren

2.3.1. Aufbau der Testapparatur

In Abbildung 25 ist schematisch der Aufbau der Testapparatur gezeigt. Prinzipiell bestand die Anlage aus einem Bereich zur Gasdosierung und -mischung, einem Reaktionsraum und zwei Komponenten zur anschließenden Untersuchung der entstandenen Produkte.

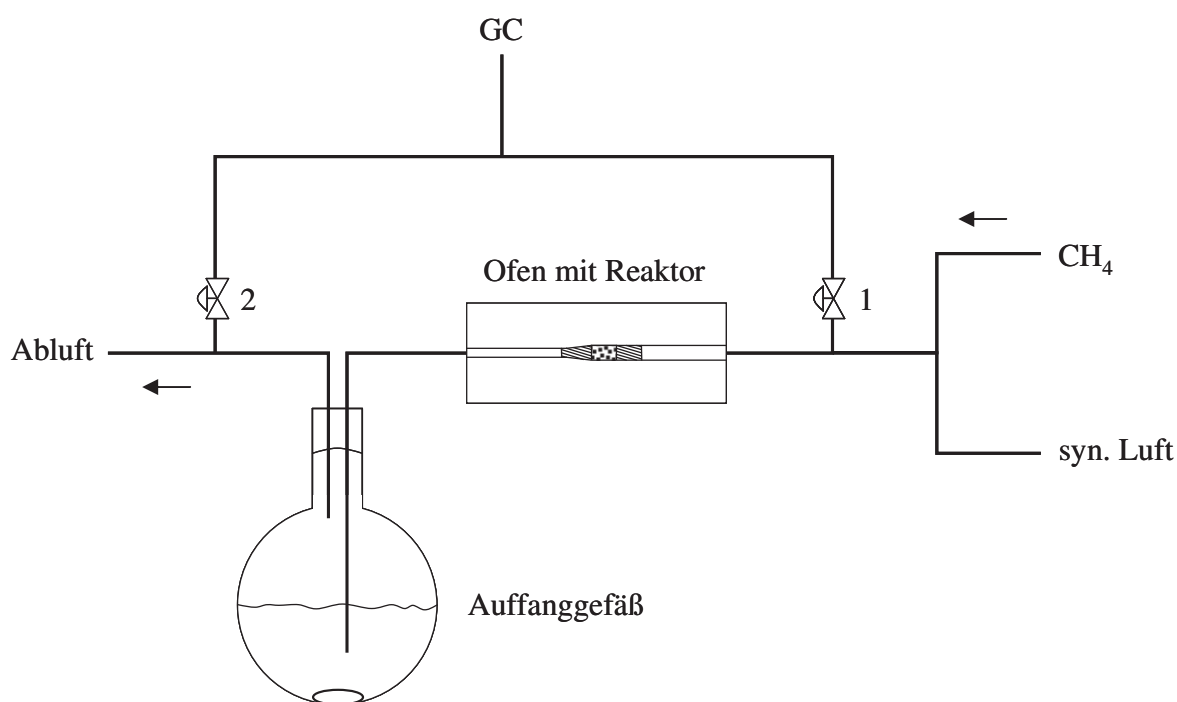


Abbildung 25: Vereinfachtes Schema des Versuchsaufbaus zur Oxidation von Methan.

Die Gasdosierung wurde über Druckgasflaschen gewährleistet. Die Steuerung der Gasflüsse geschah über Gasflussregler der Firma MKS Instruments. Zusätzlich dazu konnte zur Kontrolle eine direkte Gasflussmessung über ein Messgerät der Firma Agilent (ADM3000) am Ausgang der Anlage vorgenommen werden.

Innerhalb eines auf 140 °C geheizten Kastens erfolgte die Mischung der Gase. Hier war zusätzlich eine Ventilschaltung eingebaut, die es unter anderem ermöglichte den Gasstrom sowohl vor (Ventil 1 offen), als auch nach der Reaktion (Ventil 2 offen) zur Untersuchung in den Gaschromatographen zu leiten.

Das so erhaltene Gasgemisch aus synthetischer Luft (5.0, Air Liquide) und Methan (2.5, Air Liquide) gelangte aus dem beheizten Kasten über Stahlleitungen in den Reaktor. Der Reaktor bestand aus einem 22 cm langen, verjüngten Quarzrohr, welches innerhalb eines Rohrofens

auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde. Die Verjüngung von 10 (6) auf 6 (4) mm äußeren (inneren) Durchmesser befand sich in der Mitte und damit im heißesten Bereich des Ofens. In Abbildung 26 ist ein mit Katalysator befüllter Reaktor zu sehen. Vor und hinter dem Katalysatorbett befindet sich Quarzwolle, die eine Positionsveränderung des Katalysators verhindern soll.

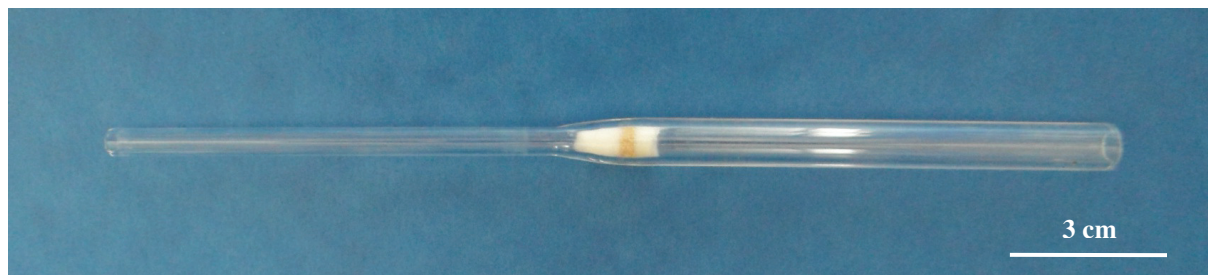


Abbildung 26: Gefüllter Quarzreaktor mit Quarzwolle als Sicherung gegen Verrutschen und Austrag des Katalysators.

Zur Regelung der Ofentemperatur war ein NiCr-Ni-Thermoelement um den Reaktor gewickelt. Die Überprüfung der Temperatur am Katalysatorbett erfolgte über ein weiteres Thermoelement, was genau an der Außenwand des Reaktors über dem Katalysator angebracht wurde.

Die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe und die entstehenden Reaktionsprodukte wurden über beheizte Stahlleitungen (140 °C) in ein Auffanggefäß geleitet, in dem sich 100 ml eines Gemisches aus 90 ml Wasser und 10 ml Ethanol befanden. Durch diesen Aufbau sollten etwaige wasserlösliche Reaktionsprodukte wie Methanol und Formaldehyd aus dem Gasgemisch isoliert werden. Die Auffanglösung wurde mit Hilfe von Eiswasser auf 0 °C gekühlt und mittels Magnetrührer kontinuierlich durchmischt. Die nur begrenzt in Wasser löslichen Gase wie beispielsweise Methan, Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid gelangten über eine weitere Leitung zum Gaschromatographen (HP6890). Detaillierte Angaben zur GC-Messmethode und Auswertung der Messdaten befinden sich im Anhang unter A.1. bzw. A.2. Die Analyse der wässrigen Lösung erfolgte nach Abschluss der 3-stündigen Messung mittels GC-MS zur Bestimmung von Methanol und mittels Titration zur Bestimmung von Formaldehyd. Für die Titration wurde eine Probe der Auffanglösung mit einem Überschuss an Natriumsulfitlösung zur Reaktion gebracht. Das dadurch gebildete Natriumhydroxid wurde mit Schwefelsäure titriert, wobei Thymolphthalein als Indikator diente (Details siehe Anhang unter A.1.).

2.3.2. Ergebnisse der Methanoxidation

Der thermisch stabile Eisenmolybdat-Katalysator EM EtOH wurde für die partielle Oxidation von Methan zu Formaldehyd bei verschiedenen Reaktionsparametern untersucht. Als Vergleichsmaterialien wurden die Referenz Otsuka, die im vorhergehenden Abschnitt beschrieben ist, und die Probe EM o. Z. als Katalysatoren verwendet. EM o. Z. wurde vor dem Einsatz analog zur Referenz nach Otsuka kalziniert (6 h bei 400 °C und 2 h bei 800 °C in Luft) um einen erhöhten Eintrag von MoO₃ in die Austestungsanlage zu vermeiden. Auf den Einsatz der Katalysatoren EM PVP 1 und EM PVP 2 wurde aufgrund der ungenügenden thermischen Stabilität verzichtet.

Als variable Reaktionsbedingungen wurden Temperatur und Methananteil des Eduktgasstroms gewählt. Feste Größen waren hingegen der Gesamtgasstrom von 75 ml·min⁻¹, die Katalysatormenge mit 200 mg und die Raumgeschwindigkeit von ca. 32.000 h⁻¹.

Abbildung 27 zeigt für die drei betrachteten Katalysatoren die erhaltenen Ergebnisse der partiellen Oxidation von Methan mit den über die Messzeit von 3 Stunden gemittelten Produktselektivitäten und dem CH₄-Umsatz. Der vorhandene CH₄-Anteil lag bei 25 % und die am Katalysatorbett gemessenen Reaktionstemperaturen unterschieden sich leicht mit 739 (Referenz Otsuka und EM o. Z.) bzw. 760 °C (EM EtOH).

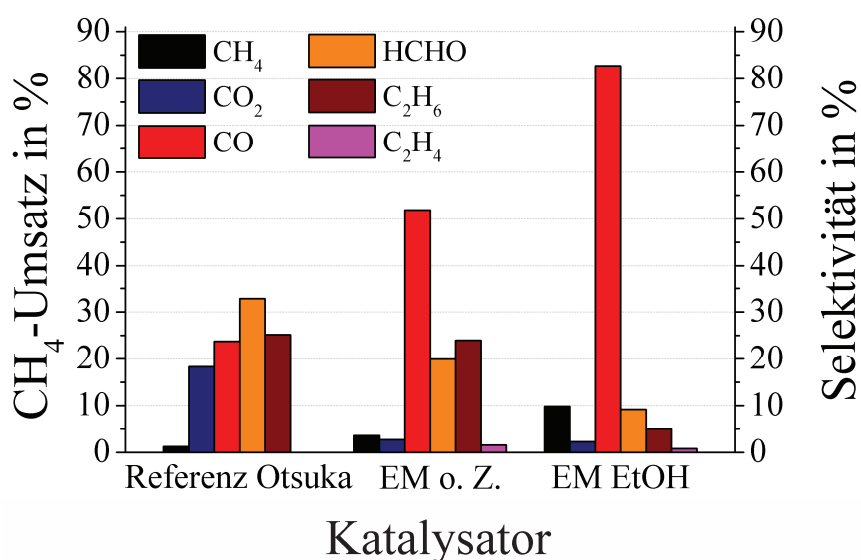


Abbildung 27: Abhängigkeit der Produktselektivitäten und des CH₄-Umsatzes vom verwendeten Eisenmolybdat-Katalysator bei einem CH₄-Anteil im Gasstrom von 25 % und einem Gesamtgasstrom von 75 ml·min⁻¹. Die am Katalysatorbett gemessenen Reaktionstemperaturen betragen 739 (Referenz Otsuka und EM o. Z.) und 760 °C (EM EtOH).

Bei Betrachtung der gezeigten Ergebnisse fällt zunächst ein deutlicher Unterschied zwischen den CH₄-Umsätzen auf. Besonders die Referenz Otsuka weist einen sehr geringen Umsatz von nur 1,2 % auf. Die Umsätze der anderen beiden Katalysatoren liegen bei 3,5 (EM o. Z.) bzw. 9,8 % (EM EtOH). Die Hauptprodukte sind je nach CH₄-Umsatz HCHO bzw. CO. Diese beiden Reaktionsprodukte verhalten sich von der Selektivität her entgegengesetzt, was gut mit dem postulierten konsekutiven Reaktionsmechanismus für die Oxidation von CH₄ übereinstimmt.^[44] Ebenfalls wie in der Literatur beschrieben ist das Absinken der HCHO-Selektivität mit steigendem CH₄-Umsatz.

Weiterhin ist an allen Katalysatoren die Bildung von C₂-Kupplungsprodukten zu beobachten. Die Gesamtselektivität liegt bei der Referenz Otsuka und bei EM o. Z. bei ca. 25 %, während bei EM EtOH mit etwa 6 % weniger Kupplungsprodukte gebildet werden. Langkettigere Kupplungsprodukte konnten nicht beobachtet werden. Die Selektivität zu CO₂ liegt bei den beiden hydrothermal kristallisierten Katalysatoren bei ca. 2,5 %. Deutlich größer ist allerdings die gemessene CO₂-Selektivität von über 18 % bei Verwendung der Referenz Otsuka.

Zum Vergleich der Katalysatoren hinsichtlich der Produktivität an Formaldehyd bietet sich die Raumzeitausbeute, berechnet als Quotient aus erhaltener Masse an Reaktionsprodukt (HCHO) und verwendeter Katalysatormasse bezogen auf einen Zeitraum von einer Stunde, an. Die berechneten Werte zeigen, dass der Referenzkatalysator mit 33 g·(kg_{Kat}·h)⁻¹ die niedrigste Produktivität an Formaldehyd besitzt. EM o. Z. weist mit 54 g·(kg_{Kat}·h)⁻¹ eine etwas höhere Raumzeitausbeute auf, während die blütenförmigen Aggregate von EM EtOH mit 69 g·(kg_{Kat}·h)⁻¹ am produktivsten sind.

Unter 2.2.5. wurde bereits beschrieben, dass die Eigenschaften der Referenz Otsuka sich hinsichtlich der Kristallitgrößen und der thermischen Stabilität von den hydrothermal synthetisierten Katalysatoren unterscheiden. Ein weiterer Faktor, der ebenfalls Einfluss auf die Katalysatoraktivität und Selektivitätsverteilung haben kann, ist die Ausprägung der katalytisch aktiven Oberflächen. Vorausgesetzt, dass die bei den hydrothermal kristallisierten Katalysatoren exponierte (2 0 0)-Kristallfläche eine günstige Oberflächenanordnung der Metall- und Sauerstoffionen für die gezielte Umsetzung von Methan zu Formaldehyd besitzt, sind die experimentell gefundenen Unterschiede zwischen den Katalysatoren gut nachzuvollziehen: Beim Katalysator EM EtOH ist die (2 0 0)-Kristallfläche aufgrund der großen Flächen der rhomboedrischen Partikel besonders ausgeprägt. Bei EM o. Z. ist dieselbe Kristallfläche exponiert, jedoch weniger stark ausgeprägt, während bei der Referenz Otsuka keine bevorzugte Orientierung zu finden ist.

Als weitere Einflussgröße auf die Oxidation von Methan ist der Methan-Anteil am Reaktionsgasgemisch zu betrachten. Zur Untersuchung der Auswirkungen wurden CH_4 -Gehalte von 25, 50 und 75 % mit den entsprechenden CH_4/O_2 -Verhältnissen von 1,7, 5 und 14,7 bei der Oxidation von Methan am thermisch stabilen Katalysator EM EtOH verwendet. Als Explosionsgrenzwerte für Methan-Luft-Gemische sind in der Literatur 6 bis 13,9 % CH_4 bei 20 °C und 3,25 bis 18,75 % CH_4 bei 700 °C angegeben.^[113] Extrapoliert man diese Werte auf eine Temperatur von 750 °C, so liegen die verwendeten Reaktionsgasmischungen deutlich außerhalb der Explosionsgrenzwerte.

Abbildung 28 zeigt die Mittelwerte der innerhalb von 3 Stunden aufgenommenen Messergebnisse für Methanumsatz und Produktselektivitäten. Die Temperaturen am Katalysatorbett betragen zwischen 763 und 754 °C und unterscheiden sich demnach kaum.

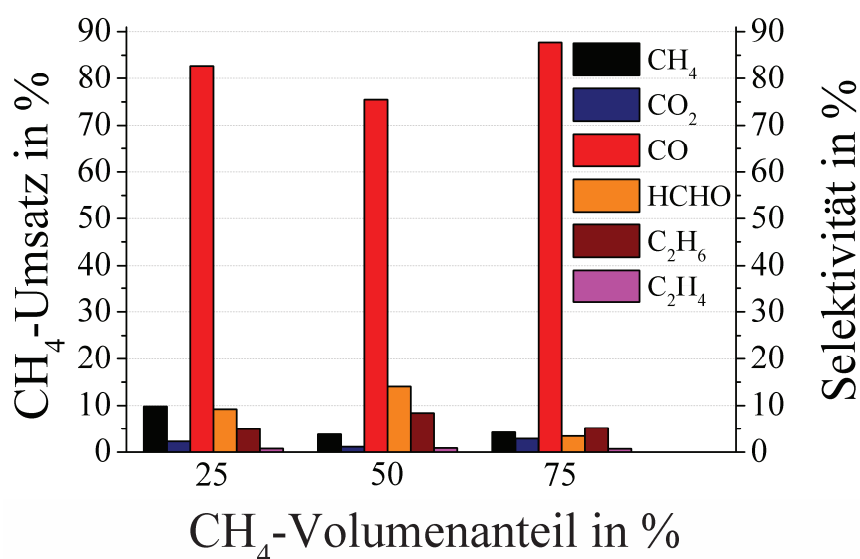


Abbildung 28: CH_4 -Umsatz und Produkt-Selektivitäten bei der partiellen Oxidation von Methan am Eisenmolybdat-Katalysator EM EtOH in Abhängigkeit vom CH_4 -Anteil bei einer Ofentemperatur von 750 °C und einem konstanten Gesamtgasstrom von 75 ml·min⁻¹.

Die in der Literatur^[34, 45] zu findende Erkenntnis, dass das CH_4/O_2 -Verhältnis keinen einheitlichen Einfluss auf die HCHO -Selektivität besitzt, bestätigen auch die hier für Eisenmolybdat erhaltenen Messwerte. Der CH_4 -Umsatz ist bei 25 % CH_4 -Anteil mit ca. 10 % am höchsten. Bei den beiden anderen Gaszusammensetzungen (CH_4 -Anteil von 50 und 75 %) ist mit etwa 4 %igem Umsatz kaum ein Unterschied feststellbar. Auch ein direkter Zusammenhang zwischen Produktverteilung und Gaszusammensetzung ist nicht zu erkennen. So ist beim höchsten Methan-Anteil auch die CO -Selektivität mit fast 88 % am größten, allerdings bei mittlerem Methan-Anteil mit ca. 76 % am kleinsten. Die Formaldehyd-

Selektivität verhält sich, wie erwartet, entgegengesetzt und zeigt bei 50 vol% CH₄ im Gasgemisch mit etwa 14 % ihr Maximum. Auch die C₂-Kupplungsprodukte werden unter diesen Bedingungen mit der höchsten gefundenen Selektivität von insgesamt etwa 9 % gebildet. CO₂ entsteht auch hier an EM EtOH nur mit sehr geringen Selektivitäten von unter 3 %. Bei den hier betrachteten Bedingungen ergeben sich mit steigendem CH₄-Anteil Raumzeitausbeuten an HCHO von 69, 81 bzw. 33 g·(kg_{Kat}·h)⁻¹.

Zum Vergleich sind in Tabelle 2 aus der Literatur bekannte Aktivitäts- und Selektivitätswerte im gleichen Temperaturbereich und bei etwa 50 % CH₄-Anteil zusammengefasst. Weitere Einflussfaktoren wie die verwendete Katalysatormasse und Gaszusammensetzung sind ebenfalls angegeben.

Tabelle 2: Literaturwerte für Reaktionsbedingungen, Selektivitäten und CH₄-Umsatz der partiellen Oxidation von Methan an Eisenmolybdat.

Literaturangabe		Otsuka ^[40]	Kiwi ^[97]
Temperatur in °C		750	724
Katalysator-Masse in g		0,5	1
Gasflüsse CH ₄ /O ₂ /Gesamt in ml·min ⁻¹		15/15/60	8,5/7,5/16
CH ₄ -Umsatz in %		7,8	53
Selektivitäten in %	HCHO	30,3	< 3
	CO	63,3	60,1
	CO ₂	6,4	27,3
	C ₂ H ₆	-	2,7
	C ₂ H ₄	-	8,8

Wie bereits bei der Referenz Otsuka fallen auch bei den Literaturdaten die wesentlich höheren CO₂-Selektivitäten von 6,4 bzw. 27,3 % im Vergleich zu den hydrothermal kristallisierten Katalysatoren auf. Da CO₂ als Totaloxidaionsprodukt nicht erwünscht ist, zeigt sich hier ein großer Vorteil von EM EtOH. Im Fall des von Kiwi betrachteten kommerziell erworbenen Katalysators muss allerdings noch eine deutlich erhöhte Verweilzeit berücksichtigt werden. Diese resultiert aus dem wesentlich kleineren Gasfluss, wodurch ebenfalls der vergleichsweise sehr große CH₄-Umsatz von 53 % hervorgerufen wird. Von Otsuka et al. wurde hingegen ein ähnlicher Umsatz beobachtet, weshalb die Selektivitäten vergleichbar sind.

Die Bildung von C₂-Kupplungsprodukten wurde im Rahmen dieser Arbeit an allen Eisenmolybdat-Katalysatoren beobachtet, auch an dem Referenzkatalysator nach Otsuka

(Selektivität ca. 25 %). Unklar ist, warum an den von Otsuka et al. hergestellten Katalysatoren die oxidative Kupplung von Methan nicht beobachtet wurde.

Der Katalysator EM EtOH wurde weiterhin auf seine Aktivität bei einer um 50 °C erniedrigten Ofentemperatur getestet. Die am Katalysatorbett gemessenen Temperaturen waren 711 bzw. 763 °C. Das eingesetzte Gasgemisch bestand aus 50 % Methan in synthetischer Luft, was einem CH₄/O₂-Verhältnis von 5 entspricht. Abbildung 29 zeigt die über die betrachteten 3 Stunden gemittelten Selektivitäten und den CH₄-Umsatz.

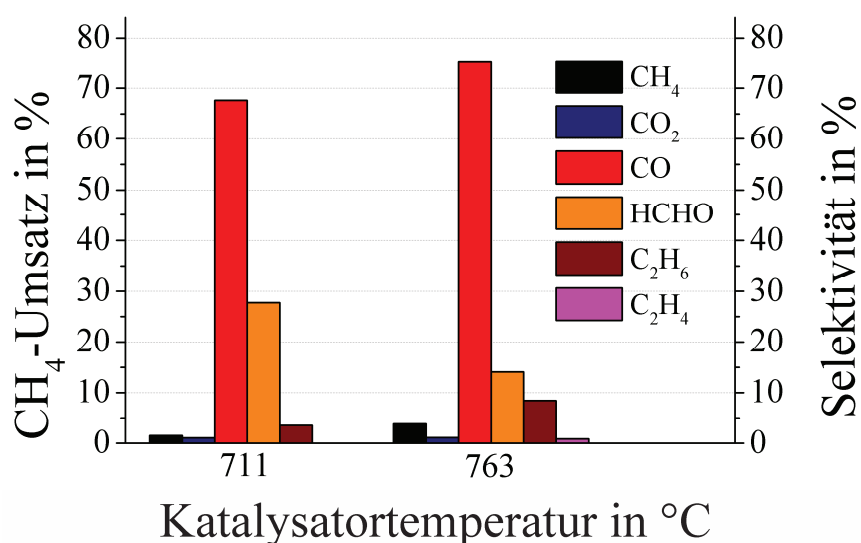


Abbildung 29: CH₄-Umsatz und Produkt-Selektivitäten bei der partiellen Oxidation von Methan am Eisenmolybdat-Katalysator EM EtOH gemessen bei verschiedenen Temperaturen und einem CH₄-Anteil von 50 %.

Zunächst ist erkennbar, dass der CH₄-Umsatz mit Anstieg der Temperatur von 711 auf 763 °C ebenfalls von 1,5 auf 3,8 % zunimmt. Die Umsatzerhöhung durch die gesteigerte Reaktionstemperatur ist über die verbesserte Methanaktivierung zu erklären. Das Hauptprodukt ist CO mit 68 bzw. 76 % gefolgt von HCHO mit 28 bzw. 14 %. Die Selektivität zu CO₂ liegt bei beiden betrachteten Temperaturen bei ca. 1 %. Im Abschnitt 2.1.1. wurde bereits beschrieben, dass für die Bildung von CO₂ an MoO_x/SiO₂ ebenfalls ein paralleler Mechanismus diskutiert wird.^[53] Aufgrund der hier auftretenden weiteren Reaktionsprodukte (außer CO) und der damit verbundenen Komplexität, können keine endgültigen Rückschlüsse zum Reaktionsmechanismus gezogen werden. Im hier betrachteten Experiment bleibt die Selektivität zu CO₂ trotz Erhöhung der CO-Selektivität konstant. Dies könnte ein Hinweis auf einen parallelen Bildungsmechanismus sein, der direkt vom CH₄ ausgeht.

Ebenfalls zu beobachten ist die Bildung der C₂-Kupplungsprodukte Ethan und Ethen. Die Selektivität steigt hier mit zunehmender Temperatur an. So beträgt die C₂H₆-Selektivität bei 711 °C ca. 3,5 % und bei 763 °C etwa 8 %. C₂H₄ wird nur bei 763 °C mit einer Selektivität von ca. 1 % gebildet. Zu bemerken ist ebenfalls eine leichte Veränderung der Produktselektivitäten über den betrachteten Reaktionszeitraum von jeweils drei Stunden. Im Detail steigen die Selektivitäten der Kupplungsprodukte mit fortschreitender Laufzeit an, während die Bildung der Kohlenstoffoxide leicht zurück geht. Die Veränderungen betragen maximal 3 %. Der O₂-Umsatz sinkt in diesem Zusammenhang ebenfalls entsprechend.

Aus der Verschiebung der Selektivitäten lässt sich eine Veränderung des Katalysators ableiten, die auch optisch wahrnehmbar ist. Abbildung 30 zeigt das Reaktorrohr nach dem Ausbau. Im vorderen Bereich des Katalysatorbettes ist die Bildung von Fe₂O₃ zu erkennen, während sich im hinteren Bereich des Reaktorrohres feine weiße Kristalle von MoO₃ abgelagert haben.

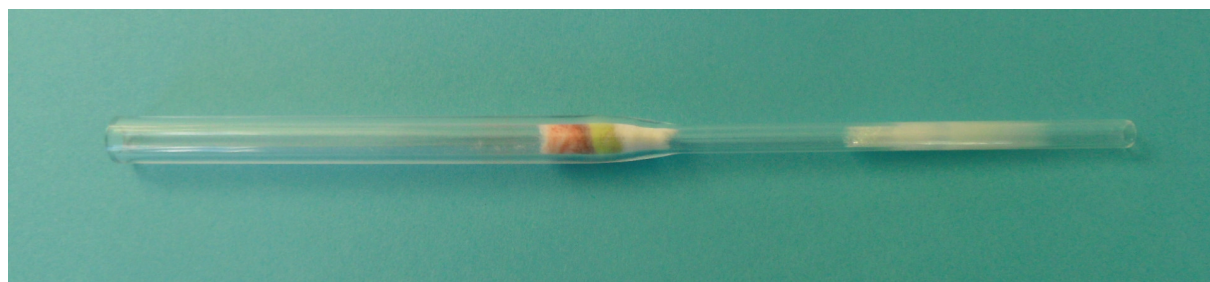


Abbildung 30: Nach der Oxidation von Methan ausgebauter Quarzreaktor mit teilweise zu Fe₂O₃ und MoO₃ zersetztem Katalysator EM EtOH.

Die stattfindende Zersetzung des Eisenmolybdat findet augenscheinlich als Gleichgewichtsreaktion statt. Durch den anliegenden Gasstrom wird das austretende MoO₃ im Katalysatorbett weiter transportiert und an einer Stelle mit MoO₃-Mangel wieder eingebaut. Deshalb kommt es zuerst im vorderen Bereich des Katalysatorbettes zur vollständigen Verarmung an MoO₃ und damit zum Auftreten von Fe₂O₃. Der Austrag des MoO₃ aus dem Katalysatorbett ist durch die auftretende Sublimation und anschließende Abscheidung im kälteren Bereich des Quarzrohres bedingt.

Trotz der erkennbaren Zersetzung des Katalysators ist die erhöhte Bildung von Kupplungsprodukten nicht ohne Weiteres auf die Anwesenheit von Fe₂O₃ im Katalysator zurückzuführen, da dieses laut Literatur keinerlei Aktivität für die oxidative Kupplung von Methan aufweist.^[114]

Für die Methanoxidation am Katalysator EM EtOH bei 700 °C Ofentemperatur ergibt sich eine Raumzeitausbeute an Formaldehyd von $63 \text{ g} \cdot (\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})^{-1}$. Die mit $81 \text{ g} \cdot (\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})^{-1}$ insgesamt höchste Raumzeitausbeute der synthetisierten Eisenmolybdat-Katalysatoren wurde von EM EtOH bei einer Temperatur von 763 °C und einem CH_4 -Anteil von 50 % erreicht. Im Vergleich dazu lieferten geträgerte VO_x -Systeme häufig das vielfache oder bei Zugabe von Wasser zum Reaktionsgasgemisch sogar noch deutlich höhere Werte. Eine starke Einschränkung für die Anwendbarkeit liefert zusätzlich das auftretende Zersetzungsgleichgewicht des Eisenmolybdats unter den vorhandenen Reaktionsbedingungen (siehe Abbildung 30).

2.4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mittels hydrothormaler Synthese verschiedene Eisenmolybdat-Katalysatoren hergestellt. Am häufigsten wurden sphärische Aggregate erhalten, deren Partikelgrößen und BET-Oberflächen stark von den Synthesebedingungen beeinflusst waren. Mit Hilfe des Zusatzes von Polyvinylpyrrolidon (PVP) zur Kristallisationslösung wurden für Eisenmolybdat relativ hohe Oberflächen im Bereich von $24 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ erhalten. Für die Ausbildung der Aggregat-Morphologien konnte anhand von REM-Aufnahmen ein allgemeiner Mechanismus abgeleitet werden.

Weiterhin wurden durch die Synthese in einem Ethanol/Wasser-Gemisch blütenförmige Aggregate erhalten, die sich durch eine offene Struktur auszeichnen. Die exponierte Kristallfläche der rhomboedrischen Einzelpartikel konnte als (2 0 0)-Kristallfläche identifiziert werden. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass es bei allen Katalysatoren trotz des stöchiometrischen Einsatzes der Metallsalze zur An- oder Einlagerung von MoO_3 kommt. Mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie und Thermogravimetrie konnte das thermische Verhalten der Katalysatoren aufgeklärt werden. Die stattfindenden Prozesse wurden als MoO_3 -Austritt und -Kristallisation zwischen 550 und 650 °C bzw. MoO_3 -Sublimation zwischen 650 und 750 °C charakterisiert. Durch die Synthese im Ethanol/Wasser-Gemisch wurde der zusätzliche An- oder Einbau von MoO_3 weitestgehend unterbunden, so dass mit den blütenförmigen Eisenmolybdat-Aggregaten eine thermisch stabile Morphologie erhalten werden konnte. Durch die erzielte Stabilität des Katalysators war der Einsatz für die Methanoxidation ohne weitere Vorbehandlung möglich.

Bei der Verwendung dieses Katalysators zur Oxidation von Methan mit CH_4 -Umsätzen im Bereich von 1,5 bis 10 % wurde hauptsächlich CO als Reaktionsprodukt gefunden. Allerdings

lagen sowohl die Formaldehyd- als auch die Ethan-Selektivität teilweise bei über 20 bzw. 8 %. CO_2 und Ethen wurden nur in sehr geringen Mengen gebildet. Die für die meisten Katalysatorsysteme gültigen Abhängigkeiten für die Oxidation von Methan konnten auch beim Eisenmolybdat bestätigt werden. So stieg der Methanumsatz mit Erhöhung der Temperatur an, wodurch es zu einer Verringerung der Formaldehyd-Selektivität kam. Formaldehyd- und CO -Selektivität verhielten sich erwartungsgemäß gegenläufig. Eine generelle Abhängigkeit des CH_4 -Umsatzes und der HCHO -Selektivität vom Methan-Anteil des Gasgemisches konnte nicht gefunden werden. Der Vergleich mit einem aus sphärischen Aggregaten aufgebauten Eisenmolybdat-Katalysator zeigte nur geringe Aktivitäts- und Selektivitätsunterschiede, wobei eine Korrelation von Aktivität und HCHO -Selektivität mit der Größe der exponierten (2 0 0)-Kristallfläche vorzuliegen scheint. Im Vergleich zu einem nicht-hydrothermal synthetisierten Katalysator wurde eine deutlich verbesserte Aktivität sowie eine fast vollständige Unterdrückung der CO_2 -Bildung erzielt. Die höchste Raumzeitausbeute an Formaldehyd, die im Rahmen dieser Arbeit erreicht wurde, betrug $81 \text{ g} \cdot (\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})^{-1}$ und ist damit weit niedriger als von anderen aus der Literatur bekannten Katalysatorsystemen.

Aufgrund der vergleichsweise geringen Aktivität und der ebenfalls zu beobachtenden Zersetzung des Eisenmolybdats während der Reaktion, ist ein weiterer Einsatz der Katalysatoren für die Methanoxidation nicht als sinnvoll anzusehen. Die im Rahmen dieser Arbeit aufgezeigten Besonderheiten der Eisenmolybdat-Aggregate könnten sich jedoch bei anderen Anwendungen vorteilhaft auswirken. Als Beispiele sind hier die Oxidations- oder Isomerisierungsreaktionen zu nennen, die im Abschnitt 2.1.2.2. genannt sind. Besonders vielversprechende Ansatzpunkte sind in dieser Hinsicht die gefundene hohe BET-Oberfläche, die Modifizierung der Katalysatoren durch MoO_3 -Einbau, die thermische Stabilität, sowie die geringe CO_2 -Selektivität.

3. Einfluss der Morphologie von CeO_2 -Partikeln auf die CH_4 -Aktivierung

3.1. Kenntnisstand

Im vorherigen Kapitel wurde bereits die erfolgreiche Beeinflussung der Stabilität, Morphologie und katalytischen Aktivität des Eisenmolybdat durch verschiedene Syntheserouten beschrieben. Eine weitere Anwendung dieser Methode zur Verschiebung der Katalysatorselektivität soll am Beispiel von Ceroxid, als klassischem, redoxaktiven Material gezeigt werden. Dazu erfolgt in diesem Abschnitt zunächst die Beschreibung der Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten von CeO_2 , insbesondere im Bereich der Katalyse allgemein und der Methanoxidation.

CeO_2 ist ein blassgelber, wasserunlöslicher Feststoff, der in der CaF_2 -Struktur kristallisiert.^[115] Die Elementarzelle ist in Abbildung 31 zusammen mit den Zelldaten dargestellt. Wie zu erkennen ist, liegen die Cer-Kationen in einer kubisch-dichten Kugelpackung angeordnet vor. Alle Tetraederlücken sind mit Sauerstoff-Anionen gefüllt.

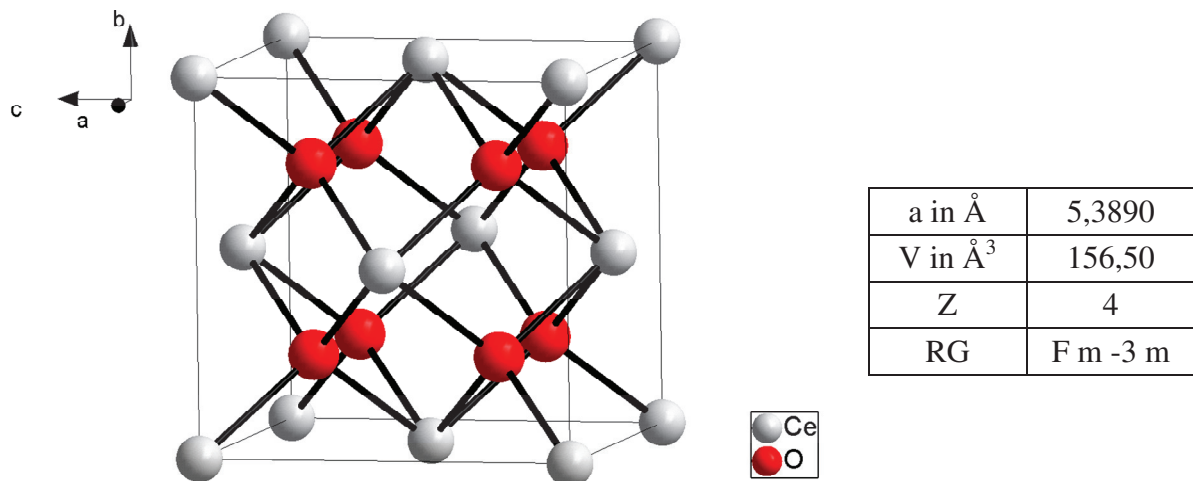


Abbildung 31: Kubische Elementarzelle und Zelldaten von CeO_2 entsprechend Literatur^[116]. Die angegebenen Werte sind die Achsenlänge a, das Zellvolumen V, die Anzahl der Formeleinheiten je Elementarzelle Z und die Raumgruppe RG.

Die Sauerstoff-Anionen in der Kristallstruktur liegen in Schichten vor, weshalb eine hohe O^{2-} -Beweglichkeit zu beobachten ist. Die Eigenschaften des CeO_2 und die daraus resultierenden Anwendungen werden sehr stark von diesem Merkmal geprägt.

Unter reduzierenden Bedingungen können Sauerstoff-Anionen aus dem Kristallgitter abgegeben werden und es bilden sich entsprechende Vakanzen. Die Oxidationsstufe des Cers sinkt dadurch ab, kann aber mit einer erneuten Oxidation leicht wieder hergestellt werden. Auf diese Weise können im CeO_2 -Gitter etwa 10 % aller O^{2-} -Positionen Vakanzen sein, ohne dass die Fluorit-Struktur zerstört wird.^[117] Dadurch bedingt ist die gesteigerte Redoxaktivität und eine hohe O^{2-} -Beweglichkeit gegeben.

Für die Herstellung von Ceroxid gibt es eine breite Palette an Synthesemöglichkeiten. Die festkörperchemische Herstellung erfolgt durch Erhitzen und die damit verbundene Zersetzung von beispielsweise Cernitrat.^[115] Am häufigsten erfolgt die Darstellung durch Fällungsreaktionen. Die erhaltenen Cerverbindungen werden anschließend beispielsweise solvothermal umgesetzt^[118-125] oder oxidiert^[126-127] zum CeO_2 . Über den Zusatz von Additiven zur Kristallisation^[119, 122-123], Templatierung^[128-129] oder unterschiedliche Gegenionen^[120, 130] werden CeO_2 -Partikel mit verschiedenen Morphologien und Eigenschaften erhalten. Einen Anhaltspunkt dafür geben beispielsweise die mit der BET-Methode bestimmten Oberflächen, die im unteren Bereich bei etwa $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und im Extremfall sogar über $450 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ liegen.^[117, 128] Auch die Partikelgrößen können unter anderem durch den Einsatz verschiedener Lösungsmittel bei der hydrothermalen Synthese sehr stark variieren (20 - 400 nm).^[125] Andere Synthesemethoden nutzen zum Beispiel Spray-Pyrolyse^[131], Mikroemulsionen^[132-133], simultane Verbrennung (mit Glycin)^[134] oder die Oxidation von Cer-Metall^[135]. Auch die Herstellung über eine Sol-Gel-Methode^[136] oder in einer Mischung aus geschmolzenen Hydroxiden ist bereits beschrieben worden.^[137]

Mit Hilfe der unterschiedlichen präparativen Möglichkeiten lassen sich auch die Morphologien und damit verbunden die Eigenschaften des CeO_2 beeinflussen. In der Literatur wird beispielsweise von CeO_2 in Form von Plättchen^[127, 138], Kugeln^[118, 121] und Stäbchen^[118, 124, 138-139] berichtet. Auch blütenförmige Aggregate^[122, 140] und polyedrische Partikel^[119, 121, 124, 141] wurden bereits synthetisiert. Vergleichende Untersuchungen zeigen, dass je nach vorhandener Morphologie die exponierten Kristallflächen variieren. Dadurch ist ein deutlicher Einfluss auf die katalytische Aktivität zu beobachten.^[142-144] Eine umfassende Übersicht zur selektiven Synthese verschiedener CeO_2 -Morphologien und deren katalytischen Eigenschaften wurde von Lin und Chowdhury veröffentlicht.^[145]

Die wichtigste Anwendung von CeO_2 ist der Einsatz in Drei-Wege-Katalysatoren.^[146] Durch die Fähigkeit Sauerstoff-Anionen bei Bedarf abzugeben, sichert es bei fetten Gemischen die Oxidation von CO und wird bei entsprechend mageren Gemischen wieder regeneriert.^[147-148] Eine weitere technisch interessante Anwendung als Festelektrolyt ergibt sich aus der

vorhandenen elektrischen Leitfähigkeit in so genannten Festoxidbrennstoffzellen (engl. solid oxide fuel cells - SOFCs).^[149-150] Andere Nutzungsmöglichkeiten sind beispielsweise als Bestandteil von Glühstrümpfen^[151], Schleifmittel für Gläser^[152] und Halbleiterbauteile^[153-154], und als UV-Schutz-Zusatz u. a. für Cremes und Autolacke^[126]. Auch die Verwendung als Sauerstoffsensor ist in der Literatur beschrieben.^[155]

Im Bereich der Katalyse wurde in Anlehnung an die Anwendung in Drei-Wege-Katalysatoren reines CeO₂ vor allem für die Oxidation von CO^[128, 144, 156-157] untersucht. Darüber hinaus wurden beispielsweise die Reduktion von NO^[120, 158], die Verbrennung von Trichlorethen^[122], die Oxidation von Cyclohexen^[159] und die photokatalytische Zersetzung von organischen Farbstoffen^[160] betrachtet. Am häufigsten dient es jedoch als Trägermaterial für Edelmetall-Katalysatoren, die meist für Oxidationsreaktionen Anwendung finden.^[146] So wird beispielsweise auf CeO₂ geträgertes Gold zur Oxidation von CO bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur eingesetzt.^[129, 143]

Katalytische Reaktionen mit Methan, die an CeO₂ untersucht wurden, sind zum einen die oxidative Kupplung zu Ethan und Ethen und zum anderen die Verbrennung. Für die oxidative Kupplung weist CeO₂ nur eine sehr geringe katalytische Aktivität auf. Die Selektivitäten sind zudem ebenfalls gering im Vergleich zu anderen Übergangsmetalloxiden. Als Nebenprodukt entsteht fast ausschließlich CO₂, jedoch sind auch Spuren von CO zu beobachten.^[161-163] Die Oxidation von Methan an Ceroxid liefert im Allgemeinen CO₂ als Reaktionsprodukt. Die Temperatur für vollständigen Umsatz liegt je nach verwendeten Bedingungen um 700 °C, wobei meist eine verdünnte Methan-Sauerstoff-Mischung (CH₄:O₂ = 1:4) verwendet wird.^[164-167] Durch Zusatz verschiedener Elemente wie Cu, Sr, La, Au^[165, 168] oder auch Hf und Zr^[164] kann die benötigte Aktivierungstemperatur gesenkt werden.

Die partielle Oxidation von Methan zu CO und H₂ wurde 1993 das erste Mal von der Gruppe um Otsuka beschrieben.^[169] Bei dem verwendeten Verfahren handelt es sich um ein sogenanntes chemical looping, also einen chemischen Kreisprozess.^[170] Im Detail wird im Reaktor zunächst Methan an der Oberfläche des CeO₂ zu CO und 2H₂ umgesetzt. Dies geschieht bei 700 °C. Durch den Zusatz von Pt lässt sich die notwendige Temperatur auf etwa 600 °C senken und die Ausbeute an Reaktionsprodukten erhöhen. Das CeO₂ wird bei diesem Vorgang reduziert, wodurch die Bildung von CO und H₂ mit der Zeit abnimmt. Im zweiten Teil des Kreisprozesses erfolgt die Regeneration des reduzierten Ceroxids durch Oxidation mit CO₂, wodurch wiederum CO gebildet wird. Es handelt sich hierbei also streng genommen nicht um einen katalytischen Vorgang. Für die sehr selektive Herstellung von CO und H₂ aus Methan an CeO₂ ist dies die erste in der Literatur beschriebene Umsetzung. Weitere Arbeiten

von Otsuka et al. zielten auf ein mechanistisches Verständnis der beteiligten Prozesse^[171], so wie eine Senkung der benötigten Reaktionstemperatur durch den Zusatz von ZrO_2 ^[172] ab. Von der Gruppe um Li wurde der Zusatz von Fe_2O_3 getestet, was jedoch zu einer Senkung der CO-Selektivität führte.^[173-174]

Im folgenden Abschnitt werden die Synthesen verschiedenförmiger CeO_2 -Aggregate beschrieben, die zur Oxidation von Methan Verwendung finden sollen. Der Einfluss der Synthesemethode auf die Katalysator-Eigenschaften, vor allem die Reduzierbarkeit wird diskutiert.

3.2. Synthese und Charakterisierung der CeO_2 -Katalysatoren

3.2.1. Syntheseverfahren

Zur Variation der Partikelmorphologie mit Hilfe verschiedener Herstellverfahren wurden aus der Literatur bekannte Synthesen verwendet, die im Folgenden kurz beschrieben werden.

3.2.1.1. Synthese von CeO_2 (Cl^-), CeO_2 (NO_3^-) und CeO_2 (SO_4^{2-})

In Anlehnung an Wang et al. ^[130] wurde aus Cer(III)-nitrat und Cer(III)-chlorid Cerhydroxid gefällt und anschließend hydrothermal kristallisiert. Das Spektrum der Ausgangssalze wurde durch den Einsatz von Cer(IV)-sulfat erweitert.

Bei den Synthesen wurden die Cersalze $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2,794 g, Fluka, >98,5 %), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3,254 g, Sigma Aldrich, >99 %) bzw. $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3,033 g, Merck, p. A.) in 14,1 ml entionisiertem Wasser gelöst. Mittels Spritzenpumpe wurden bei einer Zutropfgeschwindigkeit von $120 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ unter Rühren 8,4 ml 25 %ige Ammoniaklösung (Fluka) zugegeben. Die Suspension mit dem entstandenen lilafarbenen Niederschlag wurde weitere 30 Minuten gerührt und anschließend durch Zentrifugieren getrennt. Der Niederschlag wurde zweimal mit dest. Wasser gewaschen, in 30 ml Wasser aufgenommen und anschließend in einen 50 ml Tefloneinsatz überführt. Die hydrothermale Kristallisation im Stahlautoklaven erfolgte bei 180°C für 8 Stunden. Im Anschluss wurde das Produkt wiederum zweimal mit dest. Wasser und einmal mit Ethanol gewaschen. Die abschließende Trocknung wurde innerhalb von 24 Stunden bei 80°C durchgeführt. Die hellgelben, pulvrigen Feststoffe wurden in sehr guten Ausbeuten von 92,2 bis 96,6 % erhalten und

entsprechend der Anionen der Ausgangsverbindungen mit $\text{CeO}_2(\text{Cl}^-)$, $\text{CeO}_2(\text{NO}_3^-)$ und $\text{CeO}_2(\text{SO}_4^{2-})$ benannt.

3.2.1.2. Synthese von $\text{CeO}_2(\text{HCO}_3^-)$

Eine weitere Variation der Partikelformen wurde von Minamitate et al.^[127] beschrieben und wie folgt nachvollzogen:

Zu einer Lösung von 1,248 g NaHCO_3 (Riedel-de Haen, zur Analyse mind. 98,5 %) in 45 ml H_2O wurde eine Lösung von 2,172 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, >99 %) in 5 ml H_2O getropft. Dies geschah unter Rühren mit Hilfe einer Spritzenpumpe bei einer Zutropfgeschwindigkeit von $120 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$. Unter leichtem Schäumen der Lösung durch CO_2 -Freisetzung bildete sich ein weißer Niederschlag, der für 24 Stunden bei 25°C in der gerührten Lösung ($\text{pH} = 5,46$) zur Alterung belassen wurde. Daran anschließend wurde die Suspension durch Zentrifugieren getrennt, der Niederschlag zweimal mit dest. Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Schließlich erfolgte die Kalzinierung bei 400°C für 1 h unter Luft. Dabei entstand ein hell gelber, pulveriger Feststoff in quantitativer Ausbeute. Das Produkt wird hier nach dem Fällungsmittel mit $\text{CeO}_2(\text{HCO}_3^-)$ bezeichnet.

3.2.1.3. Synthese von CeO_2 (Glukose)

Die Synthese von sphärischen CeO_2 -Aggregaten wurde von Li et al.^[122] beschrieben und im Rahmen dieser Arbeit wie folgt realisiert:

Zunächst wurde eine Lösung von 3,604 g D-Glukose (Merck, wasserfrei) und 2,168 g Acrylsäure (Acros Organics, 99,5 %) in 160 ml dest. Wasser hergestellt. Zu dieser wurden unter Rühren 4,344 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, >99 %) gegeben. Nach dem Lösen des Cernitrats erfolgte die Zugabe von 8,8 ml einer 25 %igen NH_3 -Lösung (Fluka), wiederum unter Rühren und mit einer Geschwindigkeit von $120 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$. Der gebildete gelbliche, gelartige Niederschlag wurde 5 Stunden bei 30°C gerührt, wobei eine Farbänderung zu einem dunkelgelben, bräunlichen Ton eintrat. Im Anschluss wurde dieser in einen 250 ml Teflon-einsatz überführt und für 72 h im Stahlautoklaven bei einer Temperatur von 180°C gehalten. Schließlich erfolgten das Zentrifugieren, Waschen mit H_2O und Ethanol und die Trocknung bei 80°C . Der erhaltene schwarz-braune Feststoff wurde dann zunächst bei 600°C im Stickstoffstrom ($10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, Air Liquide, 5.0) 6 Stunden kalziniert und abschließend nochmals 4 Stunden bei 400°C unter Luft. Die Ausbeute an gelblich-weißem Material betrug

97,7 %. Die Benennung erfolgt hier vereinfacht mit Bezug auf die Additive als CeO_2 (Glukose).

3.2.2. Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie

Der hydrothermal aus Cer(III)-chlorid hergestellte Katalysator CeO_2 (Cl^-) bildet Aggregate verschiedener Größen aus, die aus Nadeln aufgebaut sind (siehe Abbildung 32).

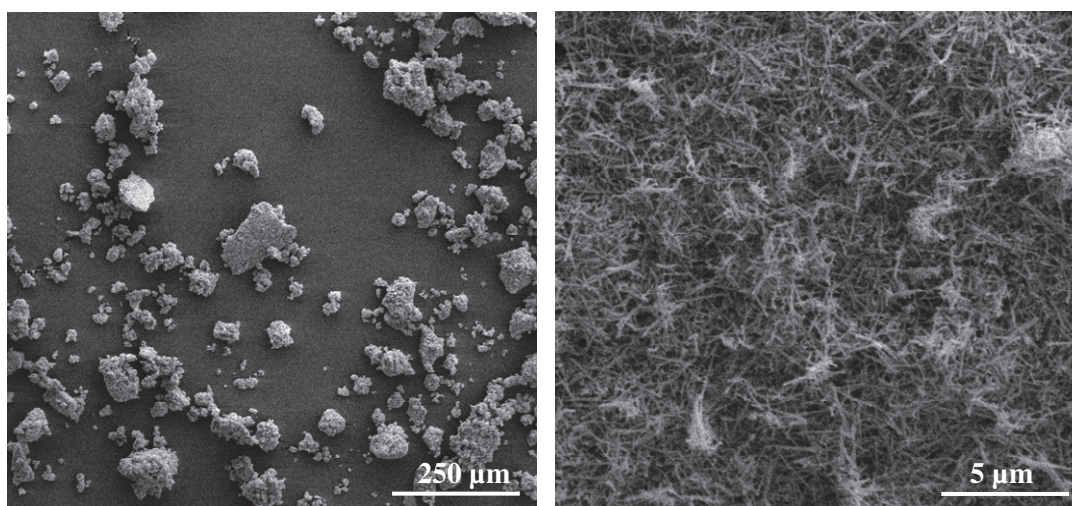


Abbildung 32: CeO_2 -Aggregate des Katalysators CeO_2 (Cl^-), bestehend aus nadelförmigen Partikeln.

Die gefundenen Nadeln weisen bei einer Länge von ca. $2,5\ \mu\text{m}$ eine Breite von etwa $90\ \text{nm}$ auf. Die Bildung von nadelförmigen Strukturen mit einer Dicke von etwa $40\ \text{nm}$ und Längen zwischen 3 und $10\ \mu\text{m}$ wurde auch von Wang et al.^[130] beobachtet. Die hier gefundenen Partikel sind demnach insgesamt kürzer, dafür aber dicker. Die Entstehung der CeO_2 -Nadeln wird von Wang auf die komplexbildenden Eigenschaften der Cl^- -Ionen in der Fällungs- und Kristallisationslösung zurückgeführt. Die Wechselwirkung erfolgt an den verschiedenen Kristallflächen mit unterschiedlicher Ausprägung, so dass durch das ungleichmäßige Wachstum nadelförmige Kristalle entstehen.^[130] Zu beachten ist allerdings, dass der aus der Cer(III)-chlorid-Lösung ausgefällte Niederschlag vor der Kristallisation mehrmals gewaschen wird. Eine geringe Menge an verbleibenden Chlorid-Ionen scheint also für die Beeinflussung der Partikelmorphologie auszureichen. Da die Konzentration an Cl^- -Ionen durch leichte Variation des Waschvorgangs beeinflusst wird, könnte auf diesen Fakt auch der Unterschied in der beobachteten Dicke der CeO_2 -Nadeln zurückgeführt werden.

Abbildung 33 zeigt die aus dem Nitrat-Precursor gebildeten CeO_2 -Aggregate und Partikel. In diesem Fall liegt keine nadelförmige Morphologie vor, sondern es bilden sich polyedrische

Partikel, die sich zu einem Aggregat zusammenlagern. Für die Ermittlung der Partikelgröße wird auf die Auswertung des Pulverdiffraktogramms zurückgegriffen (siehe 3.2.3.).

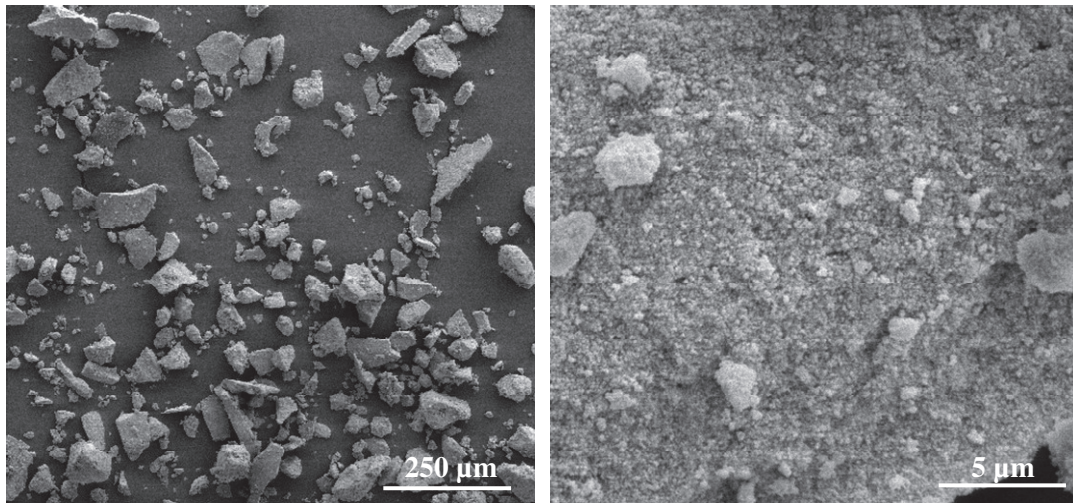


Abbildung 33: REM-Aufnahmen des mittels hydrothormaler Synthese hergestellten Katalysators $\text{CeO}_2(\text{NO}_3^-)$.

Die Ausbildung der polyedrischen Morphologie wird von Wang mit dem Fehlen der komplexierenden Eigenschaften des NO_3^- im Vergleich zum Cl^- begründet. Dadurch bedingt entsteht keine Blockade der (1 1 1)-Kristallfläche und das Partikelwachstum verläuft ungehindert.

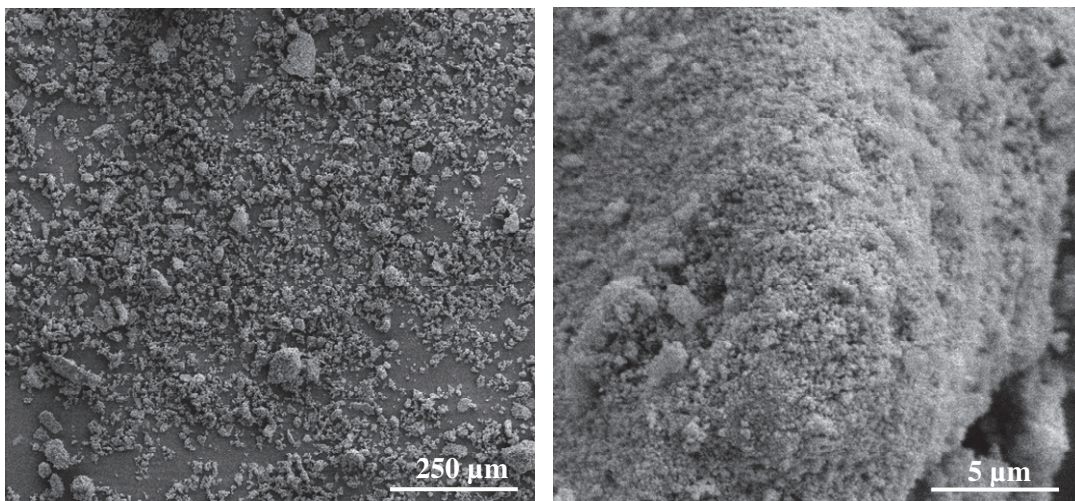


Abbildung 34: Aggregate und Partikel, die mittels hydrothormaler Synthese aus Cer(IV)-sulfat hergestellt wurden - $\text{CeO}_2(\text{SO}_4^{2-})$.

Ähnliches ist bei der Verwendung von Cer(IV)-sulfat als Ausgangssalz zu erwarten. Auch hier wird die Morphologie nicht durch das Anion beeinflusst, wie Abbildung 34 zeigt. Die

mittels REM zu erkennenden CeO_2 -Partikel sind ebenfalls sehr klein und nicht nadelförmig. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von Liu et al. ^[120], die unter ähnlichen Reaktionsbedingungen aus Cer(IV)-sulfat synthetisierte, 3 - 4 nm große, sphärische Partikel beschreiben.

Ganz andere Strukturen weist das nach der Vorschrift von Minamitate et al. ^[127] hergestellte $\text{CeO}_2(\text{HCO}_3^-)$ auf. In Abbildung 35 sind die mittels REM beobachteten plättchenförmigen Aggregate zu sehen, deren Länge ca. 10 bis 20 μm bei einer Dicke von etwa 110 nm beträgt.

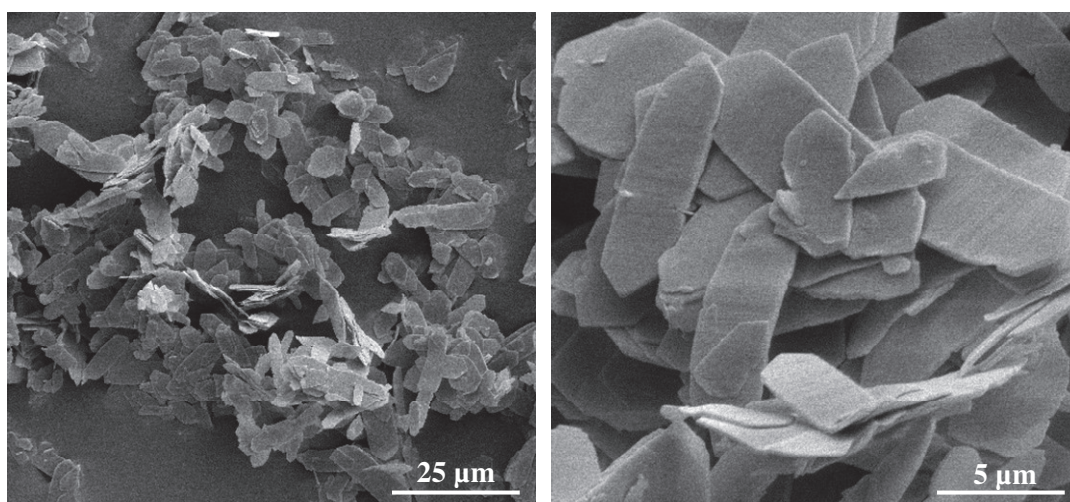


Abbildung 35: Plättchenförmige CeO_2 -Strukturen, hergestellt über die Fällung von Cer(III)-carbonat.

Dieser Wert stimmt in etwa mit dem von Minamitate genannten überein. Die vollkommen andere Morphologie im Vergleich zu den vorher beschriebenen Katalysatoren entsteht in diesem Fall dadurch, dass zunächst Cer(III)-carbonat ausgefällt wird. Das Carbonat weist unter den vorhandenen Bedingungen eine andere Kristallstruktur und damit verbunden ein anderes Kristallwachstum als das Hydroxid auf. Die sich ausbildende Morphologie bleibt während der an die Fällung angeschlossenen Kalzinierung erhalten. Zu beachten ist hier allerdings, dass es sich, trotz der anscheinend glatten Oberfläche, nicht um einzelne CeO_2 -Partikel handelt, sondern um Agglomerate. Dies wird anhand der Charakterisierung mittels N_2 -Adsorption und XRD deutlich, welche im folgenden Abschnitt gezeigt ist.

Der mit CeO_2 (Glukose) bezeichnete Katalysator zeigt wiederum eine andere Morphologie. In Abbildung 36 sind die nach Li et al. ^[122] synthetisierten, 3 bis 6 μm großen CeO_2 -Aggregate zu erkennen. Diese besitzen eine sphärische Form und sind aus dünnen Plättchen aufgebaut. In diesem Fall wird die Morphologie durch die bei der Synthese zugegebenen Additive Glukose und Acrylsäure beeinflusst.

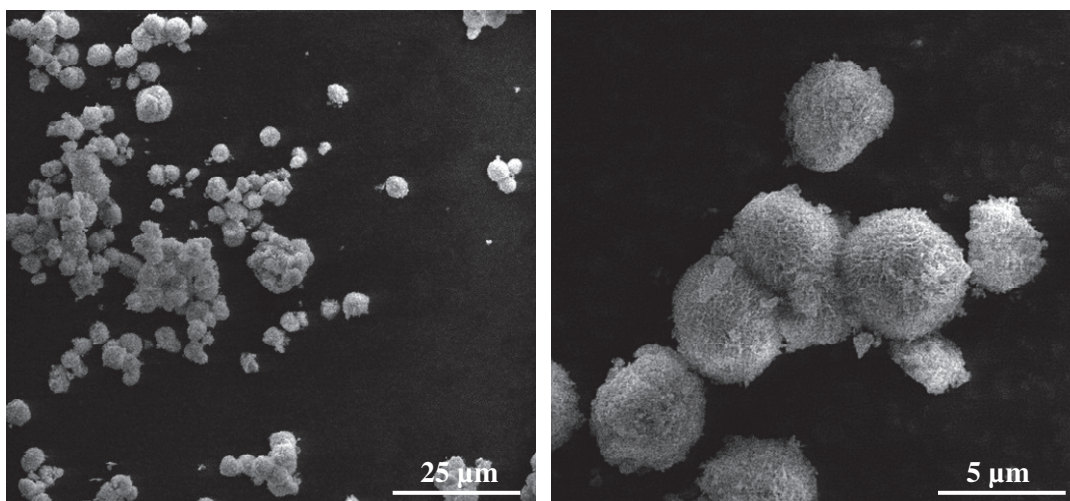


Abbildung 36: 3 bis 6 µm große Aggregate von CeO₂ (Glukose), aufgebaut aus dünnen Plättchen.

3.2.3. Untersuchungen mittels N₂-Adsorption und XRD

Tabelle 3 zeigt die mittels BET-Methode bestimmten Oberflächen der fünf synthetisierten Katalysatoren. Die beiden ohne Zusatz aus Nitrat- und Chloridprecursor hergestellten Katalysatoren CeO₂ (Cl⁻) und CeO₂ (NO₃⁻) zeigen mit ca. 40 m²·g⁻¹ die kleinste Oberfläche, liegen damit aber im selben Bereich wie andere in der Literatur beschriebene, hydrothermal hergestellte Cerioxide.^[123]

Tabelle 3: Mit Hilfe der BET-Methode bestimmte Oberflächen und über die Scherrer-Gleichung berechnete Partikelgrößen der CeO₂-Katalysatoren.

Probe	CeO ₂ (Cl ⁻)	CeO ₂ (NO ₃ ⁻)	CeO ₂ (SO ₄ ²⁻)	CeO ₂ (HCO ₃ ⁻)	CeO ₂ (Glukose)
BET-Oberfläche in m ² ·g ⁻¹	40,4	39,5	146,9	70,5	111,9
Partikelgröße in nm	38	29	16	18	15

Das aus Cer(IV)-sulfat hergestellte Produkt, CeO₂ (SO₄²⁻), weist im Vergleich dazu eine deutlich größere Oberfläche auf, die auf die Anwesenheit kleinerer CeO₂-Partikel schließen lässt. Im Fall von CeO₂ (HCO₃⁻) liegt die Oberfläche ebenfalls über der von CeO₂ (Cl⁻) und CeO₂ (NO₃⁻). Die für den Katalysator CeO₂ (Glukose) gemessene BET-Oberfläche ist mit 111,9 m²·g⁻¹ trotz zweifacher Kalzinierung relativ hoch. Im Vergleich dazu liegt der von Li et al. angegebene Wert bei 181,4 m²·g⁻¹.

Zur weiteren Charakterisierung der CeO₂-Katalysatoren wurden XRD-Messungen durchgeführt. Die erhaltenen Diffraktogramme sind in Abbildung 37 gezeigt.

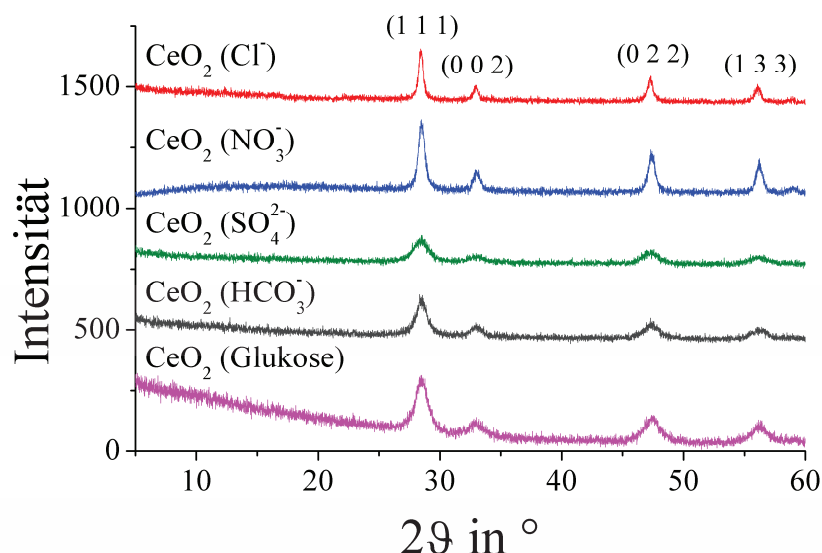


Abbildung 37: Pulverdiffraktogramme der synthetisierten CeO_2 -Katalysatoren mit Indizierung der Reflexe entsprechend Literatur^[116].

Die zu erkennenden Reflexe stimmen mit denen der kubischen Kristallstruktur des CeO_2 überein.^[116] Anhand der Halbwertsbreiten des (1 1 1)-Reflexes wurden mit Hilfe der Scherrer-Gleichung^[105] die Partikelgrößen der CeO_2 -Katalysatoren berechnet (siehe Tabelle 3). Wie zu erwarten, verhalten sich die Partikelgrößen annähernd umgekehrt proportional zu den BET-Oberflächen. Die größten Kristallite finden sich entsprechend bei den Katalysatoren $\text{CeO}_2(\text{Cl}^-)$ und $\text{CeO}_2(\text{NO}_3^-)$. Mit ca. 38 nm stimmt der Wert für die nadelförmigen CeO_2 -Partikel gut mit den von Wang^[130] aus TEM-Messungen ermittelten 40 nm überein. Die polyedrischen Partikel von $\text{CeO}_2(\text{NO}_3^-)$ hingegen sollten lediglich Durchmesser von 12 nm aufweisen. Die Abweichung ist recht deutlich, kann jedoch über mögliche Inhomogenitäten der Probe, eine breitere Partikelgrößenverteilung, Ungenauigkeiten der Scherrer-Auswertung und Messungenauigkeiten mit dem Diffraktometer erklärt werden. Ein weiterer Vergleichswert ist für $\text{CeO}_2(\text{Glukose})$ mit etwa 6,5 nm gegeben.^[122] Für $\text{CeO}_2(\text{SO}_4^{2-})$ und $\text{CeO}_2(\text{HCO}_3^-)$ sind keine Literaturwerte verfügbar.

3.2.4. Ergebnisse der H_2 -temperaturprogrammierten Reduktion (H_2 -TPR)

Ein Verfahren, das zur Bestimmung der Reduzierbarkeit der Katalysatoren genutzt werden kann, ist die H_2 -temperaturprogrammierte Reduktion (H_2 -TPR). Bei dieser Charakterisierungsmethode wird ein konstanter Wasserstoffstrom (5 % H_2 in Ar) über die Probe geleitet, während diese kontrolliert erwärmt wird (Aufheizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ bis zu einer Temperatur

von 650 °C). Die Wasserstoff-Menge wird am Ausgang der Apparatur mittels eines Massenspektrometers bestimmt, woraus direkt die Ab- oder Zunahme bei der jeweiligen Temperatur zu erkennen ist (Details zur Messmethode siehe Anhang).

Abbildung 38 zeigt die erhaltenen Messdaten der Katalysatoren $\text{CeO}_2(\text{Cl}^-)$, $\text{CeO}_2(\text{NO}_3^-)$ und $\text{CeO}_2(\text{SO}_4^{2-})$. Die Temperaturen, bei denen ein Minimum des H_2 -Flusses und damit die maximale H_2 -Aufnahme durch CeO_2 auftritt, sind im Diagramm gekennzeichnet.

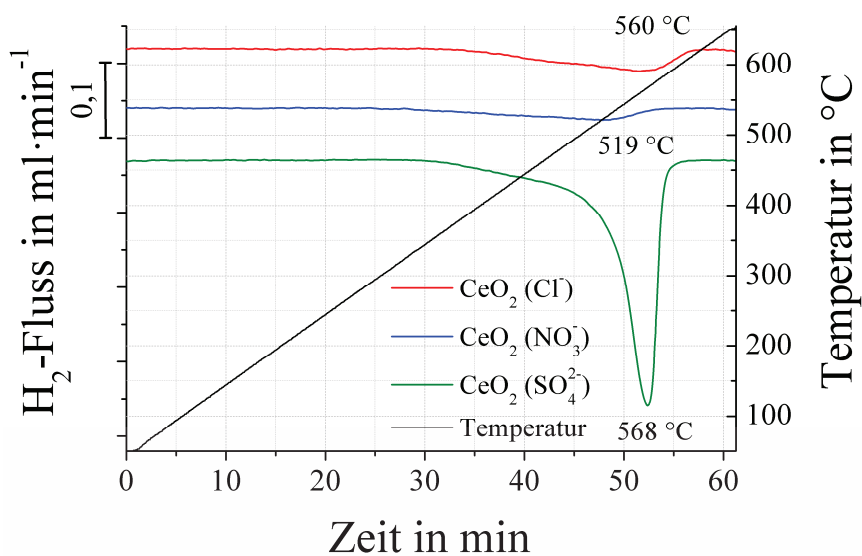


Abbildung 38: TPR-Messungen zur Bestimmung der Reduzierbarkeit der CeO_2 -Katalysatoren $\text{CeO}_2(\text{Cl}^-)$, $\text{CeO}_2(\text{NO}_3^-)$ und $\text{CeO}_2(\text{SO}_4^{2-})$ im Bereich von 50 bis 650 °C.

Zu erkennen ist bei allen drei Proben, dass im Bereich von etwa 350 bis 620 °C eine H_2 -Aufnahme stattfindet. Es handelt sich hierbei um die Reduktion von verbrückenden Sauerstoff-Anionen an der CeO_2 -Oberfläche.^[175] Bei einer hohen Oberfläche ist der Anteil dieser Spezies größer als bei einer niedrigen Oberfläche. Betrachtet man die Messergebnisse unter diesem Gesichtspunkt, ist das Verhältnis der aufgenommenen H_2 -Mengen gut nachzuvollziehen: Da $\text{CeO}_2(\text{SO}_4^{2-})$ mit $146,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ eine deutlich höhere spezifische Oberfläche aufweist, wird zur Reduktion dieser auch deutlich mehr Wasserstoff benötigt. Auf Grundlage dieses Verhaltens wurden bereits Methoden zur Berechnung der Oberfläche anhand der H_2 -Aufnahme entwickelt.^[176] Die Reduktion des Bulk- CeO_2 beginnt erst ab ca. 630 °C und ist deshalb in den Messkurven nicht zu erkennen.^[175]

In Abbildung 39 sind die Daten von $\text{CeO}_2(\text{HCO}_3^-)$ und CeO_2 (Glukose) aufgetragen. Bei der Probe $\text{CeO}_2(\text{HCO}_3^-)$ liegen die Maxima der H_2 -Aufnahme bei 346 und 485 °C, während bei CeO_2 (Glukose) bei 496 °C die maximale Menge Wasserstoff aufgenommen wird. Bei beiden Proben beginnt die H_2 -Aufnahme bei niedrigeren Temperaturen als bei den ersten drei

betrachteten Katalysatoren. So ist schon bei 220 bzw. 240 °C eine Verringerung des H₂-Signals zu beobachten. Das Maximum liegt ebenfalls bei tieferen Temperaturen von unter 500 °C.

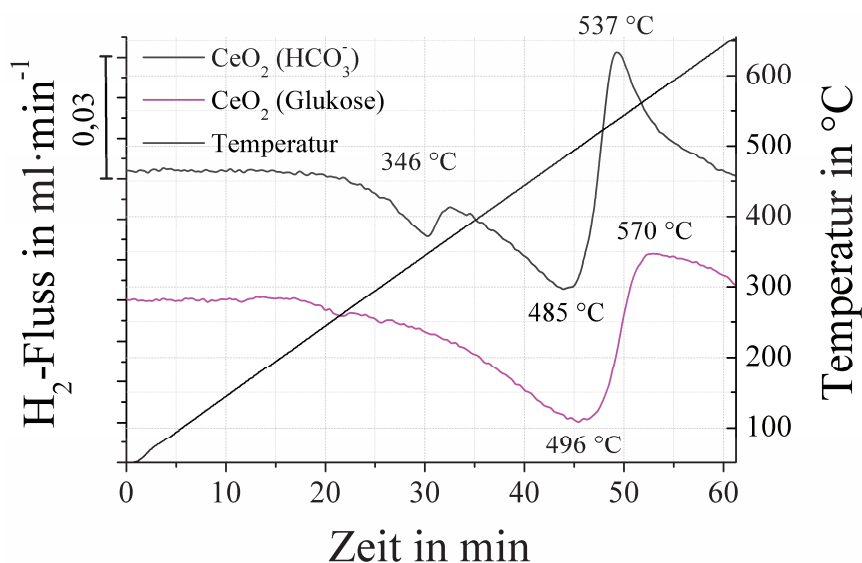


Abbildung 39: Ergebnisse der H₂-TPR für die Katalysatoren CeO₂ (HCO₃⁻) und CeO₂ (Glukose).

Der größte Unterschied zu den Katalysatoren in Abbildung 38 besteht jedoch in dem darauf folgenden Signal, welches durch die Abgabe von Wasserstoff hervorgerufen wird. In der Literatur wird als Grund für dieses Verhalten die Speicherung von Wasserstoff im CeO₂-Gitter angegeben, die im Bereich von 200 bis 500 °C auftreten kann.^[177] Oberhalb dieser Temperatur erfolgt die Abgabe des Wasserstoffs.^[178] Dementsprechend finden wir bei diesen beiden Katalysatoren eine Überlagerung von zwei Effekten: Zum einen findet die Speicherung von Wasserstoff im Kristallgitter mit anschließender Wiederabgabe statt. Zum anderen wird gleichzeitig die Oberfläche des CeO₂ reduziert. Durch diese Überlagerung der Reduktion mit der beginnenden Wasserstoffabgabe ist das Peakminimum bei einer tieferen Temperatur erreicht als beispielsweise bei CeO₂ (SO₄²⁻). Die Abschätzung der Katalysatoroberfläche anhand der aufgenommenen H₂-Menge wäre aufgrund dieses Effektes nicht möglich.

Wodurch die H₂-Speicherfähigkeit entsteht bzw. warum sie nicht bei allen Katalysatoren auftritt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden. Prinzipiell denkbar wäre, dass eine gute Zugänglichkeit der CeO₂-Partikeloberfläche oder ein vorhandenes Porensystem die Wasserstoffaufnahme begünstigen. Davon abgesehen scheinen die Oberflächeneigenschaften irrelevant zu sein, da es sich bei der H₂-Aufnahme nicht um eine Adsorption an der Oberfläche handelt.^[177] Die Partikelgröße scheint ebenfalls keinen Einfluss auf die H₂-Speicherung zu haben, was anhand der hier gezeigten Ergebnisse (Vergleich von CeO₂ (SO₄²⁻) und CeO₂ (Glukose)), aber auch anhand von Literaturdaten^[179] ersichtlich ist.

Insgesamt zeigen die hier gewonnenen Erkenntnisse jedoch deutlich die Unterschiede zwischen den synthetisierten Katalysatoren. Welchen Einfluss die Variation von Oberfläche, Partikelgröße und Reduzierbarkeit auf die Selektivität bei der Oxidation von Methan hat, wird im nächsten Abschnitt erläutert.

3.3. Ergebnisse der Methanoxidation an den CeO₂-Katalysatoren

Für die Untersuchungen zur CeO₂-katalysierten Oxidation von Methan wurde derselbe Versuchsaufbau wie für die Oxidation an Eisenmolybdat verwendet (siehe Kapitel 2.3.1.). Es wurden jeweils 200 mg Katalysator bei einem Gesamtgasfluss von 75 ml·min⁻¹ eingesetzt. Die Raumgeschwindigkeit betrug ca. 32.000 h⁻¹. Der Methananteil am Gasgemisch wurde auf 25 bzw. 50 % festgelegt. Mit den vorhandenen 75 bzw. 50 % synthetischer Luft ergeben sich die CH₄:O₂-Verhältnisse mit 1,7 und 5.

Zusätzlich zu den Versuchen bei konstanter Temperatur wurden die Umsätze und Selektivitäten in 50 K Schritten gemessen, beginnend bei 150 °C. Bei jeder Temperatur wurden drei Messungen der Gaszusammensetzung durchgeführt. Das Auffangen der wasserlöslichen Komponenten wurde hierbei weggelassen. Die Datenverarbeitung wurde genau wie bei den Untersuchungen an den Eisenmolybdat-Katalysatoren durchgeführt (siehe Anhang, Abschnitt A.2.). Sowohl C-Ablagerungen auf den Katalysatoren, als auch die Bildung relevanter Mengen (>1 %) anderer C-haltiger Reaktionsprodukte als CO₂, CO, HCHO, C₂H₆ und C₂H₄ waren nicht nachweisbar.

3.3.1. Einfluss von Temperatur und Methananteil

Abbildung 40 zeigt die für die Katalysatoren CeO₂ (Cl⁻), CeO₂ (NO₃⁻) und CeO₂ (SO₄²⁻) erhaltenen CH₄- und O₂-Umsätze in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei einem CH₄-Anteil von 25 %. Zu beachten ist, dass die Ofentemperatur zwar in Schritten von 50 K gesteigert wurde, jedoch aufgrund der Exothermie der Reaktion am Katalysatorbett teilweise deutlich höhere Temperaturen gemessen wurden. Eine vergleichende Tabelle hierzu befindet sich im Anhang (Tabelle A4). Für die Auftragung wurden die am Katalysatorbett gemessenen Temperaturen verwendet. Die in den Diagrammen zwischen den Datenpunkten eingezeichneten Linien dienen lediglich der Übersichtlichkeit und stellen keine Messwerte dar.

In Abbildung 40 ist zu erkennen, dass bereits ab einer Temperatur von etwa 400 °C ein geringer Methanumsatz an CeO₂ auftritt. Da Methan im Überschuss vorliegt, dient der

Sauerstoff-Umsatz als Indikator für die Aktivität. Von den drei gezeigten Katalysatoren ist der mittels Nitratprecursor hergestellte ($\text{CeO}_2(\text{NO}_3^-)$) mit 99 %igem O_2 -Umsatz bei 468 °C am aktivsten. Die aus Chlorid- und Sulfatprecursor ($\text{CeO}_2(\text{Cl}^-)$ und $\text{CeO}_2(\text{SO}_4^{2-})$) hergestellten Katalysatoren zeigen erst bei etwa 525 °C fast vollständigen Umsatz (99 bzw. 98 %).

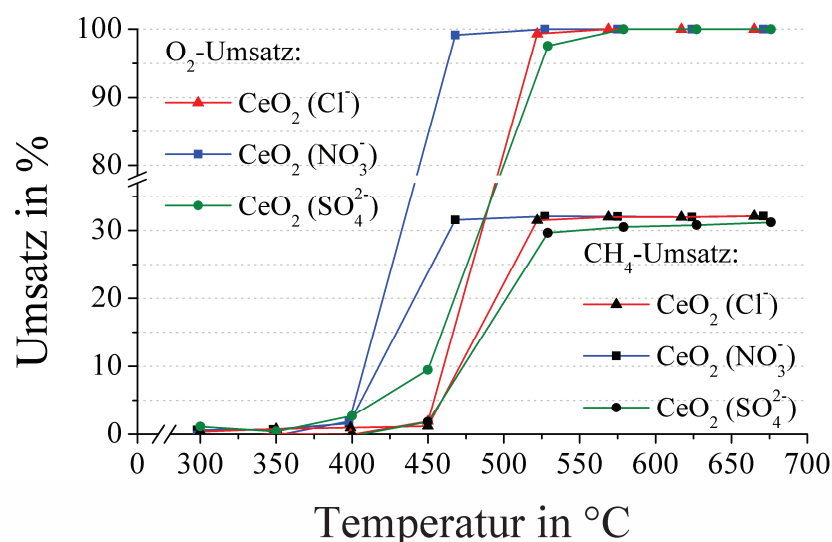


Abbildung 40: Entwicklung des CH_4 - und O_2 -Umsatzes an $\text{CeO}_2(\text{Cl}^-)$, $\text{CeO}_2(\text{NO}_3^-)$ und $\text{CeO}_2(\text{SO}_4^{2-})$ in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem CH_4 -Anteil von 25 % und einem Gesamtgasfluss von $75 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Selektivität zu CO_2 liegt bei allen drei Katalysatoren über 90 %.

Als Hauptprodukt mit mindestens 90 %iger Selektivität entsteht bei der gezeigten Reaktion an den CeO_2 -Katalysatoren CO_2 . Auch CO und C_2 -Kupplungsprodukte werden mit Selektivitäten von bis zu 8 bzw. 1,6 % gebildet. Die detaillierte Auswertung der Reaktionsprodukte erfolgt im Abschnitt 3.3.2. anhand der Ergebnisse der Messungen bei konstanter Temperatur. Geht man von einer vollständigen Oxidation von Methan zu CO_2 und H_2O aus, liegt der theoretisch mögliche CH_4 -Umsatz bei 29,5 %. Der tatsächliche CH_4 -Umsatz liegt, bedingt durch die Bildung weniger oxidierten Produkte, bei etwa 32 %.

Die Aktivitätsunterschiede zwischen den Katalysatoren decken sich in diesem Fall nicht mit den Verhältnissen der BET-Oberflächen oder der Reduzierbarkeit. $\text{CeO}_2(\text{SO}_4^{2-})$ besitzt mit etwa $147 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ die größte Oberfläche der drei Katalysatoren, was jedoch keinen sichtbaren Effekt hat. In diesem Fall ist ein direkter Einfluss der Synthesebedingungen auf die Katalysatoraktivität wahrscheinlich, da sowohl Schwefelverbindungen, als auch Chloride bekanntermaßen negative Auswirkungen auf die CH_4 -Oxidation besitzen. ^[180-182]

In Abbildung 41 sind die Ergebnisse der CH₄-Oxidation an den beiden Ceroxid-Katalysatoren mit H₂-Speicherfähigkeit, CeO₂ (HCO₃⁻) und CeO₂ (Glukose), gezeigt. Wie zu erkennen ist, weist CeO₂ (Glukose) nahezu das gleiche Verhalten wie CeO₂ (NO₃⁻) auf. Bei einer Temperatur am Katalysatorbett von 476 °C wird mit diesem Katalysator vollständiger O₂-Umsatz erreicht. Der aus plättchenförmigen CeO₂-Aggregaten bestehende Katalysator CeO₂ (HCO₃⁻) weist zwar ebenfalls bei dieser Temperatur einen relativ hohen O₂-Umsatz von 95 % auf, benötigt jedoch eine um 100 °C höhere Temperatur um den Sauerstoff vollständig umzusetzen.

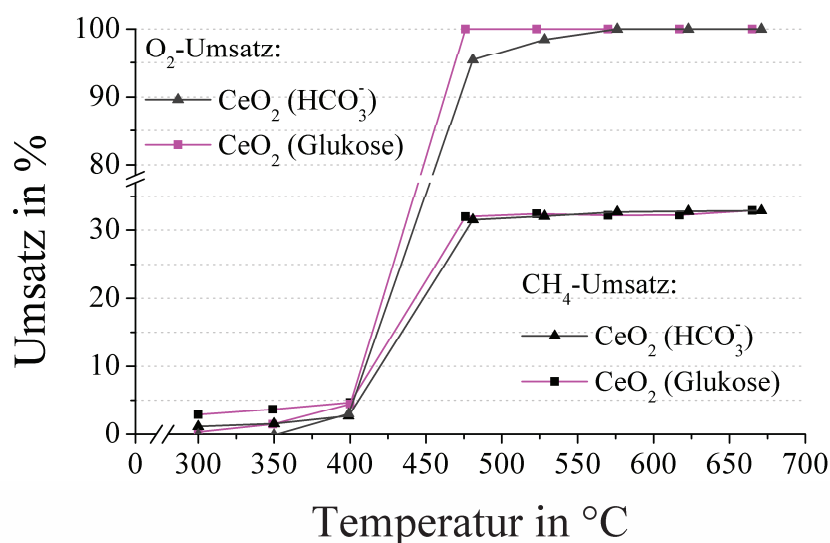


Abbildung 41: CH₄- und O₂-Umsatz an CeO₂ (HCO₃⁻) und CeO₂ (Glukose) in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem CH₄-Anteil von 25 %. An beiden Katalysatoren wird vorwiegend, mit mindestens 90 %iger Selektivität, CO₂ gebildet.

Auch an diesen beiden Katalysatoren entsteht bei dem betrachteten CH₄-Anteil von 25 % als Hauptprodukt CO₂ mit einer Selektivität von über 90 %. Am Katalysator CeO₂ (HCO₃⁻) ist eine leicht gesteigerte Bildung von C₂-Kupplungsprodukten mit einer Gesamtselektivität von bis zu 9 % zu beobachten.

Bei Erhöhung des CH₄-Anteils am Gasgemisch auf 50 % zeigen die Katalysatoren CeO₂ (Cl⁻), CeO₂ (NO₃⁻) und CeO₂ (SO₄²⁻) ein ähnliches Verhalten wie bei dem 25 %igen Reaktionsgasgemisch. Die entsprechende Abbildung, sowie die Tabelle mit den dazugehörigen Ofentemperaturen, ist im Anhang zu finden (Abbildung A11 und Tabelle A5). Der Katalysator CeO₂ (NO₃⁻) zeigt wiederum die höchste Aktivität mit 99 %igem O₂-Umsatz bei 450 °C. An CeO₂ (Cl⁻) und CeO₂ (SO₄²⁻) wird bei 515 bzw. 588 °C der Sauerstoff vollständig umgesetzt. Insgesamt lässt sich wiederum der negative Einfluss von Cl- und S-Verbindungen

auf die Oxidation von CH_4 diskutieren. Als Reaktionsprodukte entstehen auch bei diesem $\text{CH}_4\text{:O}_2$ -Verhältnis hauptsächlich CO_2 , CO und C_2 -Kupplungsprodukte. Die geringfügigen Verschiebungen der Selektivitäten werden im Abschnitt 3.3.2. erläutert.

Abbildung 42 zeigt den Kurvenverlauf der Oxidation von Methan bei einem CH_4 -Anteil von 50 % an den Katalysatoren $\text{CeO}_2(\text{HCO}_3^-)$ und $\text{CeO}_2(\text{Glukose})$. Am mittels Glukose-Zusatz hergestellten Katalysator findet wiederum fast ausschließlich Totaloxidation statt. Vollständiger O_2 -Umsatz wird bei einer Temperatur von 469 °C erreicht. Die Aktivität ist demnach vergleichbar mit der bei geringerem CH_4 -Anteil gefundenen.

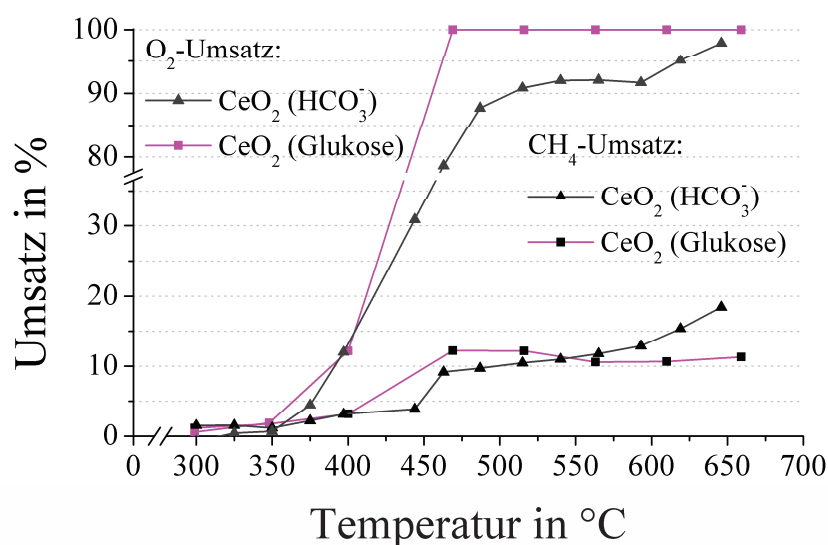


Abbildung 42: Entwicklung des CH_4 - und O_2 -Umsatzes an den Katalysatoren $\text{CeO}_2(\text{HCO}_3^-)$ und $\text{CeO}_2(\text{Glukose})$ in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem CH_4 -Anteil von 50 %.

Für den Katalysator $\text{CeO}_2(\text{HCO}_3^-)$ wurde die Temperaturdifferenz zwischen den Messungen auf 25 K verringert um eine höhere Genauigkeit zu erhalten. Wie in Abbildung 42 zu erkennen ist, verlaufen die erhaltenen Umsatz-Kurven deutlich flacher als in Abbildung 41. Im betrachteten Temperaturbereich bis 650 °C wird kein vollständiger O_2 -Umsatz erreicht. Eine weitere Besonderheit des Katalysators $\text{CeO}_2(\text{HCO}_3^-)$ ist die relativ stark ausgeprägte Bildung von C_2 -Kupplungsprodukten. Ab einer Ofentemperatur von 600 °C steigt der CH_4 -Umsatz deutlich über den theoretischen Wert von 10 % (bezogen auf die ausschließliche Bildung von CO_2 und H_2O) auf bis zu 18,4 % an. So werden bei 625 °C und 95 %igem O_2 -Umsatz Selektivitäten zu Ethan und Ethen von 21 bzw. 10 % erreicht.

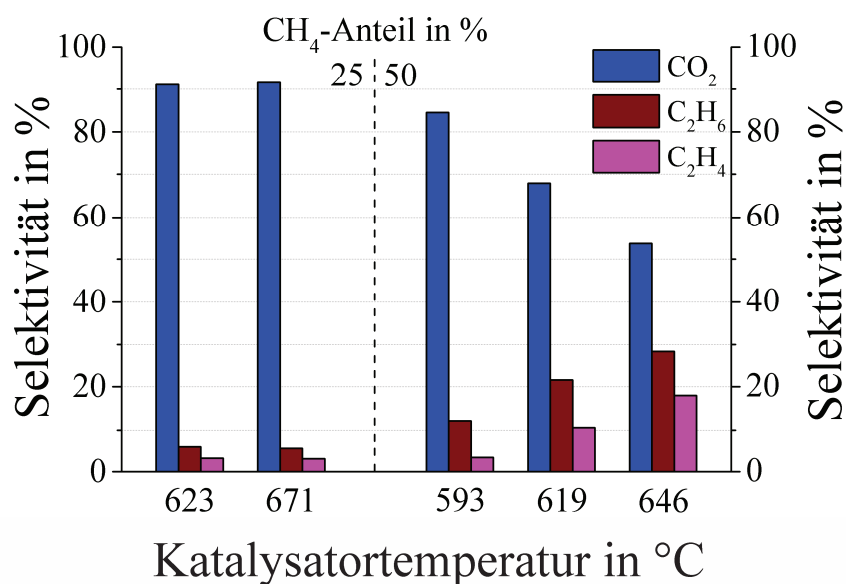


Abbildung 43: Vergleich der Produktverteilung am Katalysator $\text{CeO}_2 (\text{HCO}_3^-)$ bei 25 und 50 % CH_4 -Anteil am Reaktionsgasgemisch. Die Ofentemperaturen betragen 600 und 650 (linke Seite) bzw. 600, 625 und 650 °C (rechte Seite). Die deutlich erhöhte Bildung von Ethan und Ethen bei 50 % CH_4 -Anteil ist auf der rechten Seite zu erkennen.

Durch die weitere Steigerung der Ofentemperatur auf 650 °C erhöhen sich die Selektivitäten weiter auf 28 bzw. 18 % bei 98 %igem O_2 -Umsatz (siehe Abbildung 43). Die entsprechenden Vergleichswerte der 25 %igen Reaktionsgasmischung liegen bei 6 % Ethan und 3 % Ethen. Die Bildung der Kupplungsprodukte wird also, wie zu erwarten, durch den höheren CH_4 -Anteil begünstigt. In jedem Fall bildet der Katalysator $\text{CeO}_2 (\text{HCO}_3^-)$ mit diesen hohen Selektivitäten zu Ethan und Ethen eine Ausnahme unter den synthetisierten Ceroxiden, da an allen anderen Katalysatoren nur sehr geringe Mengen ≤ 2 % dieser Produkte entstehen. Ein Zusammenhang mit der mittels TPR beobachteten H_2 -Speicherfähigkeit lässt sich nicht ohne weiteres herstellen, da diese auch bei CeO_2 (Glukose) auftritt.

Auch aus der Literatur ist CeO_2 nicht als guter Katalysator für die oxidative Kupplung von Methan bekannt. Eine Studie von Litawa et al. beispielsweise zeigt bei ähnlichen Reaktionsbedingungen (abgesehen von der deutlich höheren Temperatur von 800 °C) nur eine C_2 -Selektivität von etwa 3 % auf.^[163] Auch von einer 6,3 %igen Selektivität zu C_2 -Produkten wurde bei Verwendung eines CeO_2 -Katalysators berichtet (vergleichbare Bedingungen, Temperatur von 780 °C).^[162] Mit einer Gesamtselektivität zu Ethan und Ethen von über 40 % ist der Katalysator $\text{CeO}_2 (\text{HCO}_3^-)$ also auch im Vergleich mit Literaturdaten herausragend.

3.3.2. Oxidation von Methan an CeO₂-Katalysatoren bei konstanter Temperatur

Zur Untersuchung der Produktbildung über einen längeren Reaktionszeitraum, wurden ebenfalls Versuche bei konstanter Temperatur mit Einleiten des Produktgasgemisches in eine Ethanol/Wasser-Mischung durchgeführt. Zunächst wurden die Katalysatoren bei 5 %igem Sauerstoffumsatz für 3 Stunden im Reaktionsgas aktiviert. Für die eigentlichen Messungen wurden die Temperaturen so gewählt, dass vollständiger Sauerstoffumsatz vorlag. Über eine Titration (Details siehe Anhang, Abschnitt A.1.) nach einer dreistündigen Auffangzeit wurde zusätzlich der Formaldehyd-Gehalt der Lösung bestimmt.

Tabelle 4 zeigt die an den CeO₂-Katalysatoren erhaltenen Umsätze und Selektivitäten für die Oxidation von Methan bei 25 und 50 %igem CH₄-Anteil. Sowohl die Ofentemperatur, als auch die Temperatur am Katalysatorbett sind ebenfalls in der Tabelle angegeben. Das Hauptprodukt der betrachteten Reaktion ist an CeO₂ (Cl⁻) mit jeweils über 98 %iger Selektivität CO₂. Für CeO₂ ist dies ein typisches Ergebnis, da es allgemein als Katalysator für die Oxidation von CO bekannt ist. In Spuren treten als Reaktionsprodukte auch CO, Ethan, Ethen und Formaldehyd auf. Die Selektivität zu diesen niedriger oxidierten Produkten ist bei höherem Methananteil etwas größer, was durch den geringeren Sauerstoff-Gehalt bedingt wird. Formaldehyd wird mit einer Selektivität von 1 % gebildet.

Tabelle 4: Ergebnisse der CH₄-Oxidation bei konstanter Temperatur an den untersuchten CeO₂-Katalysatoren.

Katalysator		CeO ₂ (Cl ⁻)		CeO ₂ (NO ₃ ⁻)		CeO ₂ (SO ₄ ²⁻)		CeO ₂ (Glukose)		CeO ₂ (HCO ₃ ⁻)	
CH ₄ -Anteil in %		25	50	25	50	25	50	25	50	25	50
Ofentemperatur in °C		510	500	500	500	550	550	450	450	550	600
Temperatur am Katalysatorbett in °C		531	512	527	529	585	574	485	462	545	608
CH ₄ -Umsatz in %		32,0	11,3	32,6	11,3	32,4	10,7	32,3	12,1	6,2	11,9
Selektivitäten in %	CO ₂	99,5	98,2	98,5	95,6	98,7	98,7	96,9	92,7	96,6	88,3
	CO	0,0	0,1	1,3	4,1	1,0	1,3	2,7	6,4	0,0	0,0
	C ₂ H ₆	0,4	0,7	0,1	0,3	0,2	0,0	0,4	0,7	0,0	9,4
	C ₂ H ₄	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	1,9
	H ₂	3,7	9,3	4,0	8,9	5,4	6,3	3,8	8,5	19,7	18,4
	HCHO	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,3	0,4

Im Vergleich dazu findet beim Einsatz des Katalysators $\text{CeO}_2 (\text{NO}_3^-)$ ebenfalls vorwiegend die Oxidation zu CO_2 , jedoch keine Bildung von HCHO statt. Hier steigt allerdings die Selektivität zu CO beim Methananteil von 50 % auf etwa 4 % an. Insgesamt sind die ermittelten Werte jedoch sehr ähnlich. Ebenfalls analog sind die Ergebnisse, die mit dem Katalysator $\text{CeO}_2 (\text{SO}_4^{2-})$ erzielt wurden. Auch hier treten lediglich sehr geringe Selektivitäten zu CO , Ethan und Ethen auf, während Formaldehyd nicht beobachtet wird.

Trotzdem die Katalysatoren nur geringe Unterschiede in der CO -Selektivität aufweisen, lassen sich hier zwei Einflussfaktoren diskutieren. Zum einen ist aus der Literatur bekannt, dass sich bei der CO -Oxidation an CeO_2 eine niedrige Partikelgröße und eine erhöhte Oberfläche vorteilhaft auswirken.^[128-129] Diese Beobachtung erklärt gut die verringerte CO -Selektivität am Katalysator $\text{CeO}_2 (\text{SO}_4^{2-})$ im Vergleich zu $\text{CeO}_2 (\text{NO}_3^-)$, da das aus dem Sulfat hergestellte CeO_2 eine deutlich höhere Oberfläche besitzt. Die Umsetzung zum CO_2 ist folglich begünstigt. Der zweite Einflussfaktor bezieht sich auf die Morphologie der vorhandenen CeO_2 -Partikel. Mittels REM wurde festgestellt, dass $\text{CeO}_2 (\text{Cl}^-)$ anders als $\text{CeO}_2 (\text{NO}_3^-)$ in Form von Stäbchen vorliegt. Hinsichtlich Oberfläche und Partikelgröße unterscheiden sie sich jedoch kaum. Da an $\text{CeO}_2 (\text{Cl}^-)$ bei gleicher Reaktionstemperatur deutlich weniger CO als Reaktionsprodukt detektierbar ist, kann man davon ausgehen, dass die exponierten Kristallflächen der Stäbchen für die Oxidation zum CO_2 besonders aktiv sind. Dies deckt sich mit Daten aus der Literatur, die besagen, dass bei CeO_2 -Nadeln vorwiegend die (1 1 0)- und die (1 0 0)-Kristallflächen exponiert sind, welche für die Oxidation von CO eine höhere Aktivität besitzen als die bevorzugt bei polyedrischen CeO_2 -Partikeln exponierte (1 1 1)-Kristallfläche.^[142, 144]

CeO_2 (Glukose) verhält sich, wie bereits bei den temperaturabhängigen Messungen, sehr ähnlich zu $\text{CeO}_2 (\text{NO}_3^-)$. Auch hier ist keine Bildung von Formaldehyd detektierbar, jedoch eine leicht erhöhte Selektivität zu CO . Ursachen für die erhöhte CO -Selektivität könnten in diesem Fall auch die Exposition einer für die CO -Oxidation weniger aktiven Kristallfläche, aber auch die um 50 °C erniedrigte Reaktionstemperatur von 450 °C im Vergleich zu $\text{CeO}_2 (\text{NO}_3^-)$ sein.

Die Besonderheit des Katalysators $\text{CeO}_2 (\text{HCO}_3^-)$ mit den plättchenförmigen Aggregaten liegt, wie bereits in Abschnitt 3.3.1. gezeigt, in der hohen Selektivität zu C_2 -Kupplungsprodukten bei hohem Methananteil. Die Ergebnisse der Methanoxidation bei konstanter Temperatur sind in Tabelle 4 zu sehen. Zunächst fällt auf, dass beim CH_4 -Gehalt von 25 % der Methanumsatz statt des theoretischen Wertes von 29,5 % nur etwa 6 % beträgt. Laut der durchgeführten temperaturabhängigen Betrachtung (siehe Seite 59) sollte bei der hier

vorliegenden Ofentemperatur von 550 °C bereits vollständiger Umsatz erreicht sein. Eine Erklärung hierfür wäre, dass der Katalysator CeO_2 (HCO_3^-) durch die unterschiedlichen Vorbehandlungen ein anderes katalytisches Verhalten zeigt. Durch die geringen Umsätze kommt es zu einer Erhöhung der Formaldehyd-Selektivität auf 3,3 %. Die Bildung von CO wird hingegen nicht beobachtet.

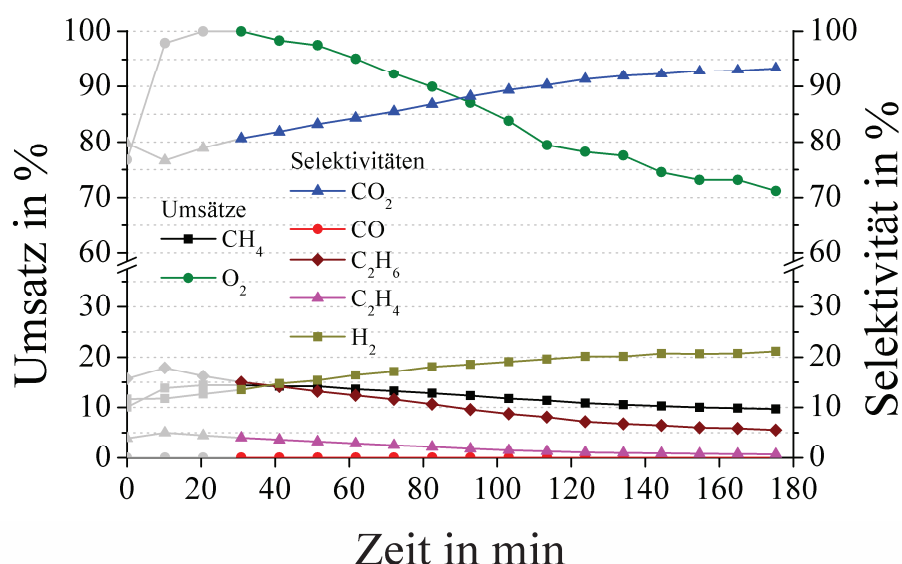


Abbildung 44: Veränderung der Umsätze und Selektivitäten bei der Methanoxidation am Katalysator CeO_2 (HCO_3^-) innerhalb der 3-stündigen Messung bei 600 °C und einem CH_4 -Anteil von 50 %.

Bei der Steigerung des CH_4 -Anteils auf 50 % konnte am Katalysator CeO_2 (HCO_3^-) bei 600 °C Ofentemperatur nur für kurze Zeit vollständiger Sauerstoff-Umsatz erreicht werden. In Abbildung 44 ist die Entwicklung der Umsätze und Selektivitäten im Verlauf der dreistündigen Messung zu sehen. Die ersten drei Messwerte sind aufgrund der Messmethodik verfälscht und deshalb grau dargestellt. Im Verlauf der Messung sinkt der O_2 -Umsatz von 100 auf fast 70 % ab. Diese Desaktivierung tritt häufig bei reduzierbaren Katalysatoren für die oxidative Kupplung von Methan auf.^[183]

Im Zuge des Umsatzrückganges verändern sich auch die erzielten Selektivitäten deutlich. So steigt die CO_2 -Selektivität von 85 auf fast 95 % an, während die Bildung der C_2 -Kupplungsprodukte entsprechend abnimmt.

Alle Katalysatoren wurden nach der dreistündigen Reaktion erneut mittels Elektronenmikroskopie untersucht um eine eventuelle makroskopische Veränderung der Oberfläche festzustellen. In keinem Fall war ein Unterschied zu den frisch hergestellten Proben sichtbar. Die entsprechenden Abbildungen finden sich auf den Seiten 116 und 117 im Anhang.

3.4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden fünf verschiedene CeO_2 -Katalysatoren synthetisiert, charakterisiert und für die Oxidation von Methan eingesetzt. Als Charakterisierungsmethoden kamen REM, XRD, N_2 -Adsorption und H_2 -temperaturprogrammierte Reduktion zum Einsatz. Die Katalysatoren wiesen spezifische Oberflächen zwischen 40 und $150 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, sowie Partikelgrößen im Bereich von 15 bis 40 nm auf. Im Rahmen der Untersuchungen zur Reduzierbarkeit der Katalysatoren wurde die Abhängigkeit der Wasserstoffaufnahme von der BET-Oberfläche bestätigt. Außerdem konnte an zwei Katalysatoren der Effekt der Wasserstoffspeicherung nachgewiesen werden, der bereits unterhalb von 500°C auftritt.

Beim Einsatz der CeO_2 -Katalysatoren für die Oxidation von Methan bei einem CH_4 -Anteil von 25 bzw. 50 vol% entstand als Reaktionsprodukt vorwiegend CO_2 . Weitere Reaktionsprodukte waren CO, Formaldehyd, Ethan und Ethen. Hinsichtlich der Totaloxidation des Methans zeigten sich die aus Cernitrat-Lösung synthetisierten Katalysatoren $\text{CeO}_2(\text{NO}_3^-)$ und CeO_2 (Glukose) am aktivsten mit jeweils vollständigem O_2 -Umsatz bei 450°C . Ein Einfluss der H_2 -Speicherfähigkeit auf die katalytische Aktivität wurde nicht beobachtet.

Eine deutliche Verschiebung der Katalysator-Selektivität zu niedriger oxidierten Produkten konnte durch die Variation der CeO_2 -Synthesemethode erreicht werden. So wurde bei dem über die Fällung von Cercarbonat hergestellten Katalysator, $\text{CeO}_2(\text{HCO}_3^-)$, bei 650°C und 50 % CH_4 -Anteil eine mehr als 40 %ige Selektivität zu C_2 -Kupplungsprodukten gefunden. Dies ist für reines CeO_2 mit Abstand die bisher höchste gefundene Selektivität für die oxidative Kupplung von Methan. Auf Grundlage dessen bieten sich weitere Untersuchungen dieses Materials als Katalysator oder Katalysatorträger für diese Reaktion an.

Ein kritischer Faktor, der Verbesserungspotential bietet, ist der relativ große Aktivitätsabfall unter Reaktionsbedingungen. Optimierungsmöglichkeiten ergeben sich zum einen hinsichtlich der Synthesemethode z. B. über die Variation des pH-Wertes bei der Fällung oder den Zusatz weiterer Metallionen, wie von Ferreira et al. ^[184-185] beschrieben. Zum anderen lassen sich die Ausbeuten an Kupplungsprodukten ggf. über die Variation der Reaktionstemperatur sowie eine Veränderung der Gaszusammensetzung^[163] verbessern.

4. Totaloxidation von Methan mit Hilfe von auf Glas geträgerten Pd/CeO₂-Katalysatoren

4.1. Motivation und Kenntnisstand

Die Totaloxidation von Methan spielt besonders im Rahmen von Emissionsminderungen eine große Rolle. Methanemissionen, der so genannte Methanschlupf, werden oft durch unvollständige Verbrennung, beispielsweise in Blockheizkraftwerken (BHKW) und Erdgasautos (EA) hervorgerufen. Auch die in Biogasanlagen verwendeten Verfahren zur Aufreinigung führen meist zu einer Abgabe von Methan an die Umwelt.

Da die Methananteile im Abgas nur sehr gering sind (BHKW: 1 - 2 %, EA: 0,5 %), ist das Ziel hier keine stoffliche Verwertung des CH₄, sondern lediglich die Oxidation zu CO₂. Um dies zu erreichen, werden sowohl in Kraftwerken, als auch in Erdgasautos Katalysatoren zur Emissionsminderung eingesetzt. Die beispielsweise in Erdgasautos verwendeten 3-Wege-Katalysatoren sind jedoch meist nicht ausreichend aktiv für die Verbrennung von Methan oder arbeiten bei verhältnismäßig hohen Temperaturen. Um die Arbeitstemperatur des Katalysators zu erreichen muss zusätzlich Erdgas verbrannt werden, was die Wirtschaftlichkeit beeinträchtigt.^[186]

Momentan ist aufgrund der nicht reglementierten Methanemissionen in diesem Bereich seitens der Automobilindustrie keine entsprechende Umrüstung notwendig. Da jedoch in der nahen Zukunft weitere Verschärfungen der Emissionsrichtlinien zu erwarten sind, müssen auch in diesem Bereich neue Anstrengungen folgen. So wurde im Rahmen der Verordnung (EG) Nr. 715/2007 bereits über die Einführung eines separaten Methanemissionsgrenzwertes beraten.

Das Ziel ist dementsprechend die Entwicklung eines speziell auf Methan zugeschnittenen Katalysatorsystems, welches bereits bei möglichst niedrigen Temperaturen die Methanemissionen vollständig unterdrückt, so dass eine Anwendung in Erdgasautos und BHKWs einen größeren ökologischen und ökonomischen Nutzen bringt.

Untersuchungen zur katalytischen Totaloxidation von Methan haben gezeigt, dass vor allem geträgerte Palladium- und Platin-Katalysatoren die Methanaktivierung begünstigen. Platin-Katalysatoren benötigen deutlich höhere Temperaturen als Palladium-Katalysatoren, weshalb sie im Folgenden nicht weiter betrachtet werden sollen. Wichtige Größen, die Einfluss auf die Aktivität haben, sind unter anderem Trägermaterial, Katalysatorpräparation, Partikelgrößen

und Vorbehandlung. Auch Reaktionsmechanismus und Desaktivierungsmöglichkeiten für die katalytische Methanoxidation wurden intensiv untersucht und sollen in diesem Kapitel erläutert werden.^[187-188]

4.1.1. Aktivste Katalysatorsysteme

Als Trägermaterialien für die Palladium-katalysierte Totaloxidation von Methan werden bevorzugt oxidische Substanzen verwendet. Besonders häufig, da auch industriell weit verbreitet, wird Aluminiumoxid genutzt.^[189-199] Außerdem spielen SiO_2 ^[198-200], SnO_2 ^[201-202] und viele Übergangsmetalloxide^[202-205] eine Rolle. Auch Netzwerkstrukturen wie SBA-15^[206], HMS^[207] und Zeolite^[208] wurden untersucht.

Die tiefsten erreichten Temperaturen für die Totaloxidation von geringen Methanmengen liegen nach jetzigem Kenntnisstand deutlich unterhalb von 400 °C. Einige der aktivsten Katalysatoren werden im Folgenden vorgestellt und verglichen, soweit es aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen möglich ist.

Die Gruppe um Xiao^[209] hat mit dem von ihnen hergestellten Katalysator bestehend aus 2 wt% Pd auf CeO_2 mit 300 °C die für vollständigen Methanumsatz bisher tiefste Temperatur erreicht. Das Reaktionsgasgemisch, bestehend aus 1 vol% Methan in Luft, wurde in einem Rohrreaktor aus Quarzglas über 0,5 ml Katalysator bei einer Raumgeschwindigkeit von 50.000 h^{-1} geleitet.

Laut der Autoren begründet sich die hohe Aktivität des mittels Auffällung hergestellten Katalysators über die große Anzahl von Sauerstoff-Vakanzen im Ceroxid-Gitter, die in engem Kontakt zum Palladium stehen. Trotz der hohen Aktivität bei 300 °C findet innerhalb von 16 Stunden eine deutliche Abnahme des Umsatzes von 100 auf 93,4 % statt.

Ein weiteres sehr aktives Katalysatorsystem für die Methanoxidation bei tiefen Temperaturen wurde von der Gruppe um Yasuda entwickelt.^[210] Der hergestellte 11,6 wt% $\text{PdO/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysator erreichte bei 320 °C vollständigen Methanumsatz. Der Gehalt an Palladium wurde in dieser Studie variiert, so dass ein Bereich von ca. 5 bis 14,5 wt% Pd (entsprechend 5,8 bis 16,8 wt% PdO) untersucht werden konnte. Die Untersuchungen zur Methanoxidation wurden in einem Festbettreaktor bestehend aus einem Quarzglas-Rohr durchgeführt. Die eingesetzte Katalysatormenge betrug 200 mg bei einem Gasfluss von $67 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ bestehend aus 1 vol% CH_4 in Luft. Die berechnete Raumgeschwindigkeit ist mit ca. 20.000 h^{-1} angegeben.

Wie bereits erwähnt, liegt unter den angegebenen Bedingungen die niedrigste Temperatur für vollständigen Methanumsatz bei 320 °C. Veränderungen im Palladium-Gehalt bewirken eine Veränderung der Katalysatoraktivität, wobei das Maximum bei einer Beladung mit 11,6 wt% PdO bzw. 10 wt% Pd zu finden ist. Dieser Fakt deutet aufgrund der ansonsten gleichen Katalysatorpräparation auf einen Einfluss der Palladium-Partikelgröße hin, was im nächsten Abschnitt ausführlicher diskutiert werden wird. Eine weitere Schlussfolgerung ist, dass die Sauerstoffionenleitfähigkeit im eingesetzten gemischten Oxid im Vergleich zum reinen Ceroxid erhöht ist, was die Redoxeigenschaften für die Methanoxidation begünstigt. Außerdem fällt auf, dass die Aktivität verglichen mit dem System von Xiao et al. trotzdem geringer ist, obwohl der Pd-Gehalt deutlich erhöht ist.

Das dritte System, was vollständige Methanumsätze unterhalb von 350 °C erzielen konnte, wurde von der Gruppe um Luo ^[211] veröffentlicht. Hierbei handelt es sich um einen Katalysator bestehend aus 5 wt% Pd geträgert auf einem Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ Mischoxid.

Die katalytische Oxidation von Methan wurde auch in diesem Fall in einem Festbettreaktor untersucht, wobei das Reaktormaterial nicht genannt wird. Die eingesetzte Katalysatormenge betrug 150 mg und der verwendete Gesamtgasfluss 80 ml·min⁻¹. Die Gaszusammensetzung war hier allerdings nicht die gleiche wie bei den vorher beschriebenen Veröffentlichungen (1 vol% CH₄ in Luft), sondern wies einen höheren Methananteil (2,8 vol%) bei geringerem Sauerstoffgehalt (8,2 vol%) auf. Der Restanteil des Reaktionsgasgemisches bestand aus N₂.

Die Untersuchungen zur Methanoxidation unter diesen Bedingungen haben gezeigt, dass die Katalysatoraktivität auch hier deutlich von dem vorhandenen Pd-Gehalt abhängt. Während bei 0,05 wt% und 600 °C der Methanumsatz erst bei ca. 50 % lag, erreichte der Katalysator mit 5 wt% Pd schon bei ca. 325 °C vollständigen Methanumsatz. Dieses Resultat ist auch aufgrund des vergleichsweise großen Methananteils im Reaktionsgasgemisch sehr hoch einzuschätzen.

Abschließend soll an dieser Stelle noch auf eine Veröffentlichung zur Methanoxidation eingegangen werden, die auch in den Medien großes Interesse erregte. Der Gruppe um Cargnello et al. ^[212] gelang es Kern-Hülle-Strukturen, bestehend aus Palladium in Ceroxid, auf hydrophobem Al₂O₃ aufzubringen und mit dem so hergestellten Katalysator bei 400 °C vollständigen Methanumsatz zu erreichen. Trotz der vergleichsweise hohen Temperatur und geringen Methananteile im Reaktionsgas (0,5 % CH₄, 2 % O₂ in He) ist das beschriebene Katalysatorsystem aufgrund der hohen thermischen Stabilität (bis 800 °C) für eine potenzielle Anwendung sehr attraktiv.

4.1.2. Reaktionsmechanismus

Für die Pd-katalysierte Methanoxidation wurden bereits verschiedene Reaktionsmechanismen diskutiert. Eine der neuesten Untersuchungen, die mit Hilfe von Isotopenmarkierungen viele Erkenntnisse liefert, wurde 2012 von Schwartz und Pfefferle veröffentlicht.^[213] Die zunächst zu stellende Frage bezieht sich auf die aktive Pd-Spezies. Thermogravimetrische Untersuchungen haben gezeigt, dass unterhalb von 700 °C in einer Atmosphäre bestehend aus 1 vol% CH₄ in Luft PdO die stabile Pd-Spezies ist.^[214] Als aktive Komponenten für die Methanoxidation wurden ebenfalls bereits eine PdO-Oberfläche auf bulk Pd, PdO fein verteilt auf Pd und Pd-Domänen auf PdO diskutiert.^[215-217] Laut Schwartz und Pfefferle ist letztlich der Redoxübergang von Pd/PdO entscheidend. Für die vorliegende Reaktion konnte ein Mars-van-Krevelen Mechanismus^[55] identifiziert werden, bei dem Sauerstoff des PdO in das Produkt übergeht und anschließend eine Oxidation des Pd mit dem Gasphasensauerstoff stattfindet.^[218] Mit Hilfe von Isotopenmarkierung wurde dies bestätigt.^[219] Ausschlaggebend ist auch der Einfluss des oxidischen Trägermaterials, das mittels Sauerstoff-spillover an der Reaktion teilnimmt. Der Einfluss ist dabei abhängig vom jeweiligen Trägermaterial, wobei eine hohe Sauerstoffionenbeweglichkeit günstig für die Methanoxidation zu sein scheint.^[216] Theoretische Betrachtungen zur Pd-katalysierten Methanoxidation wurden von der Gruppe um Mayernick 2009 veröffentlicht.^[220] Die katalytische Aktivität an verschiedenen Oberflächen wird dazu anhand der Aktivierungsenergie für die erste adsorptive C-H-Bindungsspaltung verglichen. Die für die Reaktion betrachteten Oberflächen sind CeO₂ (1 1 1), PdO (1 0 0) und eine CeO₂-Oberfläche, in die Pd⁴⁺ eingebaut ist - Pd_xCe_{1-x}O₂ (1 1 1). Der berechnete Mechanismus für die CH₄-Oxidation variiert je nach Oberfläche nur wenig, jedoch ändern sich die Aktivierungsenergien für die Einzelschritte. Zunächst findet an einem O-Atom der jeweiligen Oberfläche die CH₄-Aktivierung über die Abstraktion eines H-Atoms statt. Dies ist unter den gegebenen Bedingungen der Schritt mit der höchsten Aktivierungsenergie. Nach der anschließenden Adsorption des Methylradikals entsteht unter Ausbildung einer Sauerstoffvakanz Wasser. Dieser Teilschritt ist auf sämtlichen Oberflächen endergon, während die folgende Füllung der Sauerstoffvakanz deutlich exergon abläuft. Von der adsorbierten Methylgruppe ausgehend wiederholt sich dieser Vorgang, wobei jede folgende H-Abstraktion eine geringere Aktivierungsenergie benötigt. Bevor die letzte CH-Bindung getrennt wird, findet eine Oxidation zum adsorbierten HCO statt, dass nach CH-Bindungsbruch unter Bildung einer weiteren Sauerstoffvakanz als CO₂ desorbiert. Die Bildung von Intermediaten wie Methanol und Formaldehyd ergibt sich nicht aus dem

Reaktionsweg minimaler Energie, was gut mit der Selektivität der betrachteten Oberflächen zu CO_2 übereinstimmt. Im Vergleich der verschiedenen Oberflächen fällt auf, dass die Aktivierungsenergie für Methan (bezogen auf 0 K) auf CeO_2 (1 1 1) mit 1,65 eV am größten ist. Auf PdO (1 0 0) liegt die Aktivierungsenergie mit 1,08 eV bereits etwas niedriger, während an der Ceroxid-Oberfläche mit eingebautem Pd^{4+} lediglich 0,18 eV überwunden werden müssen. Dies hat merklichen Einfluss auf die berechnete Aktivität der Oberflächen für die Methanoxidation, wobei ein Einbau von Pd-Atomen in die CeO_2 -Oberfläche eine deutliche Aktivitätssteigerung bewirken soll. Die Autoren geben jedoch ebenfalls zu bedenken, dass sowohl Temperatur als auch die Partialdrücke der Komponenten erheblichen Einfluss auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt haben können.

Laut Schwartz et al. ^[213] variiert bei geringem Methananteil im Reaktionsgemisch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt je nach Reaktionstemperatur. Unterhalb von 450 °C ist demnach die Desorption von Wasser der langsamste Schritt, während oberhalb davon die Methanaktivierung bestimmend ist. Diese wird dabei als Zersetzung von CH_4 zu CH_3 und OH unter Lösung einer Pd-O-Bindung beschrieben. Die anschließende Oxidation des Pd findet dann durch Sauerstoffübertragung vom Trägermaterial (in diesem Fall Al_2O_3 oder MgO) statt. Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor ist die Größe der PdO-Partikel, obwohl teilweise auch eine gegensätzliche Meinung vertreten wird.^[221] Von der Gruppe um Müller wurden Untersuchungen zur Methanoxidation an Pd/ ZrO_2 durchgeführt, bei denen die PdO-Partikelgröße von etwa 5 bis 13 nm variiert.^[222] Dabei erreichen die Katalysatoren mit abnehmender PdO-Größe tiefere, für vollständigen CH_4 -Umsatz notwendige, Temperaturen. Der gleiche Effekt wurde im Rahmen einer Studie gefunden, die an Pd/ Al_2O_3 -Katalysatoren durchgeführt wurde.^[192] Bei einer Pd-Partikelgröße von 4,6 nm wird vollständiger CH_4 -Umsatz bei 500 °C gefunden (Reaktionsgasgemisch bestehend aus 2 % CH_4 , 20 % O_2 , 78 % N_2). Durch die Erhöhung der Partikelgröße auf 6,6 bzw. 13 nm verschiebt sich diese Temperatur zu 505 bzw. 700 °C. Als Grund wird eine höhere Anzahl an aktiven Pd-PdO-Zentren auf der Oberfläche der kleineren Partikel angegeben. Zudem wird aus den ebenfalls durchgeführten Betrachtungen zum Einfluss des Wassergehaltes auf die Methanoxidation deutlich, dass mit steigender Pd-Partikelgröße eine stärkere Beeinträchtigung durch vorhandenes Wasser auftritt.

In beiden Studien werden jedoch nur Partikelgrößen oberhalb von 4,6 nm betrachtet. Ein anderer Vergleich von Yasuda et. al enthält zwar keine Angabe über die PdO-Partikelgrößen, jedoch wurde in diesem Fall über die Variation des Pd-Gehaltes auch eine Variation der Partikelgrößen erreicht.^[210] Wie bereits im Abschnitt 4.1.1. beschrieben, findet am

Katalysator 11,6 wt% PdO/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃ bereits bei 320 °C eine vollständige Entfernung des Methangehaltes von 1 vol% statt. Vergrößert oder verringert man jedoch den Pd-Gehalt, steigt die dafür notwendige Temperatur an. Dies deutet darauf hin, dass es eine für die CH₄-Oxidation optimale PdO-Partikelgröße gibt. Zieht man die Ergebnisse der beiden anderen Gruppen hinzu, kann man davon ausgehen, dass diese bei oder unterhalb von etwa 5 nm zu suchen ist.

4.1.3. Katalysatordesaktivierung

In diesem Abschnitt soll über Komponenten berichtet werden, die zur Desaktivierung der geträgerten Pd-Katalysatoren für die Methanoxidation führen bzw. führen können. Eine Komponente, die in jedem Fall Relevanz hat, ist Wasser, da es auch als Reaktionsprodukt gebildet wird. Der negative Einfluss auf die Reaktion wurde bereits in den vorhergehenden Abschnitten angedeutet. Eine interessante Studie von Roth et. al.^[189] zeigt sehr deutlich, wie bei 350 °C durch das Hinzufügen von lediglich 1 % H₂O in den Ausgangsgastrom der Methanumsatz um über 10 % verringert wird. Die Zugabe der gleichen Menge an CO₂ hingegen erniedrigt den Umsatz nur marginal. Als Grund für die starke Desaktivierung wird die Umwandlung des aktiven PdO in Pd(OH)₂ vermutet. Derselbe Effekt wird jedoch in der Literatur auch anders interpretiert. So werden beispielsweise die Blockierung des Sauerstoffaustausches zwischen Pd und Träger^[213] und die Blockierung der aktiven Zentren aufgrund der langsamen Desorption des Wassers^[192] als Grund für die Desaktivierung durch Wasser genannt.

In der Literatur ebenfalls vielfach diskutiert werden die Auswirkungen von Chlorid-Ionen auf die Katalysatoraktivität für die Methanoxidation.^[180-181] Meist wird dazu der Vergleich von zwei Katalysatoren vorgenommen, von denen einer aus dem Metallchlorid und der andere aus dem entsprechenden Nitrat hergestellt wurde. Auch hierzu hat die Gruppe um Roth interessante Ergebnisse veröffentlicht.^[189] Die untersuchten Pd/Al₂O₃-Katalysatoren wurden entweder über H₂[PdCl₄]- oder Pd(NO₃)₂-Lösung hergestellt. Auch eine nachträgliche Imprägnierung des aus dem Nitrat hergestellten Katalysators mit HCl wurde zum Vergleich durchgeführt. Die Methanoxidation an diesen Katalysatoren wurde mit 1 % CH₄, 4 % O₂ und 95 % N₂ in einem Temperaturbereich von 150 - 600 °C untersucht, wobei jede Temperaturstufe 3 Stunden gehalten wurde. Ein Ergebnis dieser Untersuchungen zeigt, dass die Aktivität des Cl-freien Katalysators über der des Cl-haltigen Katalysators liegt. Bei 400 °C beispielsweise besteht eine Umsatzdifferenz von etwa 70 %. Auffallend ist weiterhin, dass der Umsatz

innerhalb der Haltezeit von 3 Stunden beim Cl-haltigen Katalysator ansteigt, was mit der Abgabe von Cl^- in Form von HCl korreliert. Nach 12 Stunden bei 600 °C unter Reaktionsbedingungen ist eine vollständige Entfernung des Cl^- erreicht, wodurch der Methanumsatz sich an den des Cl-freien Katalysators angleicht. Das Aufbringen von HCl auf den aus dem Nitrat hergestellten Katalysator hat den gleichen aktivitätsverringenden Effekt. Als möglicher Grund für dieses Verhalten wird vor allem die Blockierung der aktiven Zentren des Palladiums durch das Cl^- angesehen.

Im Hinblick auf diese Untersuchungen sind die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Aktivitäten der Katalysatoren von Xiao et al.^[209] und Luo et al.^[211] ($T_{100} \leq 325$ °C) umso bemerkenswerter, da für die Herstellung jeweils Cl-haltige Prekursoren verwendet wurden.

Weitere Stoffe, die bekanntermaßen zu einer Desaktivierung von Pd-haltigen Katalysatoren führen können, sind besonders Schwefelverbindungen. Auch phosphor-, SiO_2 - und metallhaltige Komponenten können sich negativ auf die katalytische Aktivität auswirken, wozu in der Literatur eine Vielzahl an Untersuchungen beschrieben ist.^[182, 223-226]

4.1.4. Poröse Gläser als vielseitige Trägermaterialien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für das Katalysatorsystem Pd/CeO₂ poröse Gläser als zusätzliches Trägermaterial verwendet. Im folgenden Abschnitt werden allgemeine Synthese, Eigenschaften und Anwendungsbereiche dieser Gläser erläutert.

Die kommerzielle Herstellung poröser Gläser (als VYCOR[®]-Prozess bekannt) wurde zuerst 1934 von Hood und Nordberg patentiert.^[227] Bei diesem Prozess wird von einem Gemisch aus R₂O, B₂O₃ und SiO₂ (R = Li, Na, K) ausgegangen. Aus der gemeinsamen Schmelze bilden sich durch Phasentrennung bei 500 bis 700 °C eine SiO₂-reiche und eine in Säuren lösliche R₂O- und B₂O₃-reiche Phase aus. Durch Behandlung mit HCl, Waschen und anschließendes Trocknen verbleibt eine schwammförmige Netzwerkstruktur bestehend aus etwa 96 % SiO₂ und einem Rest an R₂O und B₂O₃. Viele Variationen bei der Synthesemethode sind möglich, beginnend bei der Zusammensetzung der Ausgangsschmelze über die thermische Behandlung bis zur Extraktionsprozedur. Für weitergehende Informationen wird hier auf die Fachliteratur verwiesen.^[228-229]

Über die Wahl der Syntheseparameter lässt sich eine enge Porengrößenverteilung der porösen Gläser im Bereich von etwa 2 bis 200 nm erreichen. Laut IUPAC sind Porendurchmesser zwischen 2 und 50 nm definiert als Mesoporen, während Feststoffe mit Porengrößen über 50 nm als makroporös bezeichnet werden.^[230] Die porösen Gläser weisen spezifische

Oberflächen zwischen 40 und $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ auf, besitzen jedoch durch die relativ hohe Wanddicke eine gute mechanische Stabilität.^[228]

Anwendung finden poröse Gläser zumeist im Bereich von Adsorption, Gastrennung oder Chromatographie. Hier sind zum Beispiel aus porösen Gläsern bestehende Membranen zur Trennung von Gas- oder Flüssigkeitsgemischen zu nennen.^[231-232] Für die Chromatographie wurden poröse Gläser beispielsweise als stationäre Phasen für Größenausschluss-, Adsorptions- und Affinitätschromatographie erprobt.^[229, 233] Für die Anwendung poröser Gläser in der Katalyse sind vor allem Studien zur Verwendung als Trägermaterial durchgeführt worden. Einige Beispiele sind Dehydrierungen^[234-236], Kupplungsreaktionen^[237], Olefin-Isomerisierungen^[238-240], Oxidationen^[241] und Umsetzungen von Alkoholen^[242-243]. Aufgrund der Durchlässigkeit für UV-Strahlung eignen sich poröse Gläser auch als Trägermaterialien für Photokatalysatoren.^[244-247]

Ziel der folgenden Untersuchungen war es, poröse Gläser als Träger für das Katalysatorsystem Palladium auf Ceroxid zur katalytischen Nachverbrennung von Methan einzusetzen. Das System Pd/CeO_2 wurde aufgrund der literaturbekannten Aktivität bei niedrigen Temperaturen gewählt. Poröse Gläser wurden aufgrund der besonderen Eigenschaften, wie der vielseitigen und schützenden Netzwerkstruktur, als zusätzliches Trägermaterial eingesetzt und deren Auswirkungen auf Stabilität und Aktivität der Katalysatoren ermittelt.

Insgesamt sollten besonders Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Katalysatoren untersucht werden. Der Einfluss von Herstellungsmethode, Glasporengröße und Palladium-Beladung auf die katalytische Aktivität wurde betrachtet. Untersuchungen zur Langzeitstabilität der aktivsten Katalysatoren wurden ebenfalls durchgeführt.

4.2. Synthese der Pd/CeO_2 -Katalysatoren

Als allgemeine Vorschrift für die Herstellung der verwendeten Katalysatoren soll die folgende Beschreibung dienen. Die Synthesemethode wurde in einigen Punkten variiert, wodurch sich die Massen der verwendeten Ausgangsstoffe von Katalysator zu Katalysator unterscheiden. Tabelle A6 im Anhang zeigt eine Aufstellung der verwendeten Massen.

Zunächst wurde $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, $>99\%$) bei 235°C im Ofen geschmolzen und anschließend mit dem porösen Glas (PG) vermengt. Die Menge des verwendeten Cernitrats wurde so gewählt, dass eine komplette Füllung der Poren des Glases erreicht

werden kann. Zur besseren Verteilung des Cernitrats wurde erneut auf 235 °C erhitzt. Das erhaltene Gemisch wurde nach dem Abkühlen 2 h bei 450 °C unter Luft kalziniert.

Zum Aufbringen des Palladiums wurde als Methode die Trockenimprägnierung verwendet. Mit Hilfe von Wasser wurde dabei zunächst bestimmt, wie viel Flüssigkeitsvolumen vom Träger aufgenommen werden kann. Anschließend wurde die zu verwendende Menge $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 40 % Pd) in einem gleich großen Flüssigkeitsvolumen gelöst und auf den Träger aufgebracht. Nach der Trocknung bei 60 °C erfolgte erneut eine Kalzinierung. Diese wurde bei 500 °C für 1 h unter Luft durchgeführt.

Ausgehend vom Katalysator bestehend aus 0,63 wt% Pd auf 62,97 wt% Ceroxid im porösen Glas mit einem mittleren Porendurchmesser von 151 nm (im Folgenden als Referenzkatalysator bezeichnet), wurde die Synthesemethode in verschiedenen Bereichen variiert. Die Angabe des Pd-Massenanteils bezieht sich im Folgenden immer auf die Masse an Ceroxid zur besseren Vergleichbarkeit der Katalysatoren untereinander. Der entsprechende Massenanteil beträgt im Fall des Referenzkatalysators 1 wt% bei Bezug auf die Masse an CeO_2 .

Eine Variation der Synthese betrifft die Imprägniermethode. Zum einen wurde eine konsekutive Imprägnierung mit Cernitrat und Palladiumnitrat-Lösung und zum anderen eine simultane Imprägnierung mit einem Gemisch aus den beiden Nitraten durchgeführt.

Ein Vergleichskatalysator ohne porösen Glaträger wurde ebenfalls aus einer Cernitrat-Schmelze synthetisiert und anschließend mit Palladiumnitratlösung imprägniert.

Zur Untersuchung des Einflusses der Porengröße des porösen Glases wurde diese ebenfalls variiert. Zwei weitere Gläser wurden imprägniert, die laut Herstellerangaben mittlere Porendurchmesser von 27 und 63 nm aufweisen. Dabei wurde die prozentuale Füllung der Poren mit Ceroxid konstant gehalten, ebenso wie ein Pd-Anteil von 1 wt% bezogen auf die Masse an CeO_2 .

Der Pd-Gehalt wurde bei einem Porendurchmesser von 151 nm ebenfalls variiert von 1 bis zu 10 wt%.

Zur Identifizierung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wurden die hergestellten Katalysatoren mit Hilfe verschiedener Charakterisierungsmethoden untersucht. Eine Aufstellung der verwendeten Geräte befindet sich im Anhang in Tabelle A1. Zunächst werden die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Charakterisierung des Referenzkatalysators 1wt%Pd/ CeO_2 in PG151 erläutert.

4.3. Elektronenmikroskopische Untersuchungen am Referenzkatalysator

In Abbildung 45 ist die Porenstruktur des unimprägnierten Glases mit 151 nm mittlerem Porendurchmesser gezeigt. Wie bereits unter 4.1.4. beschrieben, liegt dies im makroporösen Bereich. Mittels REM ist die gleichmäßige Verteilung und Lage der Poren gut zu erkennen. Die Porenwände sind im Bild als helle Strukturen zu sehen. Sowohl die Verteilung der Porengrößen als auch der Wandstärke ist über den betrachteten Bildausschnitt homogen.

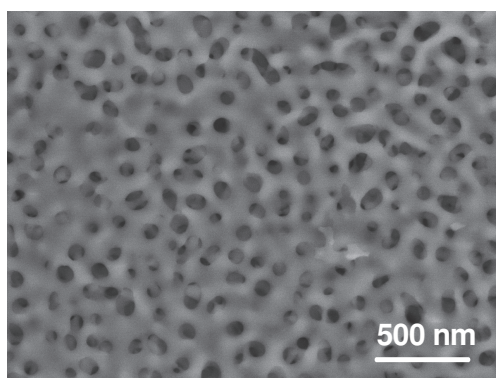


Abbildung 45: REM-Aufnahme der Porenstruktur des Glases mit 151 nm mittlerem Porendurchmesser, aufgenommen an einem Bruchstück. Die Wände der Glasporen sind als helle Bereiche zu erkennen.

Durch die Imprägnierung mit Cernitrat und anschließend Palladiumnitrat-Lösung wird von außen nach innen eine Füllung der Porenstruktur erreicht. Allerdings kommt es zur ungleichmäßigen Verteilung innerhalb der verwendeten Glaskörner, was durch REM-Untersuchungen ermittelt werden konnte. In Abbildung 46a ist dazu ein aufgebrochenes Glaskorn gezeigt. Mittels EDX wurde die elementare Zusammensetzung entlang der weißen Linie gemessen. Diese ist in Abbildung 46b dargestellt. Wie man sieht, verhalten sich entlang der Linie Si- und Ce-Anteil gegenläufig. Das durch Pd hervorgerufene Signal ist aufgrund des geringen Pd-Anteils deutlich kleiner. Der Verlauf ähnelt über das Glaskorn gesehen jedoch stark dem von Ce, was darauf schließen lässt, dass der größere Pd-Anteil auf dem CeO_2 zu finden ist. Jedoch auch im Glaskorn-Inneren, wo der Ce-Gehalt sehr gering ist, tritt ein Signal von Pd auf, so dass auch von der Anwesenheit von Pd-Partikeln direkt auf SiO_2 ausgegangen werden kann. Eine genaue Quantifizierung der Elementzusammensetzung ist mit dieser Methode durch die große Oberflächenrauigkeit nicht möglich.

In Abbildung 46c ist ein EDX-Mapping über das Bruchstück des Glaspartikels gezeigt, das die eben genannten Aspekte verdeutlicht. So sieht man, in blau dargestellt, die Abnahme des Ce-Anteils von der Außenseite zum Innern des Glaskorns. Entgegengesetzt verhält sich das

Si-Signal, welches in rot dargestellt ist. Pd ist grün gekennzeichnet und in allen Bereichen des Glaskorns zu finden, wobei in Bereichen mit höherem Ce-Anteil auch mehr Pd vorhanden ist. Erwähnt werden soll an dieser Stelle noch, dass aufgrund des geringen Gesamt-Pd-Gehaltes von nur 1 % bezogen auf CeO_2 und 0,63 % bezogen auf den Gesamtkatalysator die Signalstärke für dieses Element sich nur wenig aus dem Grundrauschen abhebt, weshalb auch in der Umgebung des Glaskorns Pd vorhanden zu sein scheint. Wie in Abbildung 46b zu sehen ist, liegt die Signalintensität auf dem Glaskorn jedoch über der des Grundrauschens, wodurch eine relative Abschätzung der Pd-Verteilung ermöglicht wird.

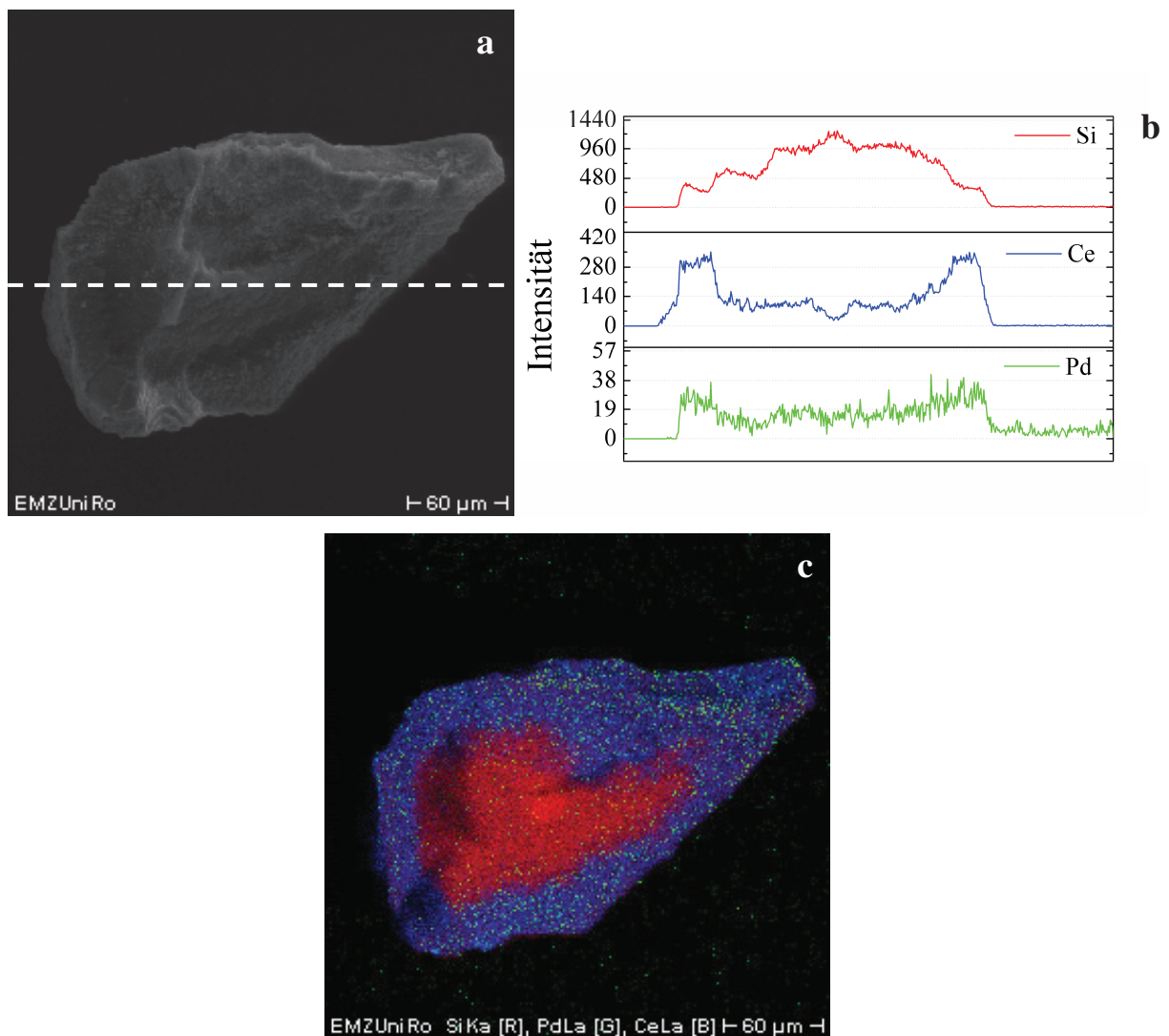


Abbildung 46: a) REM-Aufnahme eines Glaskorn-Bruchstückes mit b) Bestimmung der Element-Verteilung von Si, Pd und Ce auf Höhe der weißen Linie. c) EDX-Mapping mit Darstellung der Elemente Si (rot), Ce (blau) und Pd (grün).

Zur genaueren Betrachtung der Katalysatorbeschaffenheit wurden REM-Untersuchungen bei höherer Vergrößerung durchgeführt. In Abbildung 47a ist die bereits in der EDX-Analyse zu erkennende Grenzschicht zwischen der äußeren, Ce-reichen Hülle und dem inneren Teil mit geringerem Ce-Anteil zu sehen. In der äußeren Schicht scheinen die Glasporen fast vollständig mit CeO_2 ausgefüllt zu sein, während im inneren Teil innerhalb der Porenstruktur des Glases nur wenige, bis zu $1\ \mu\text{m}$ große, kugelförmige Gebilde aus Ceroxid vorliegen.

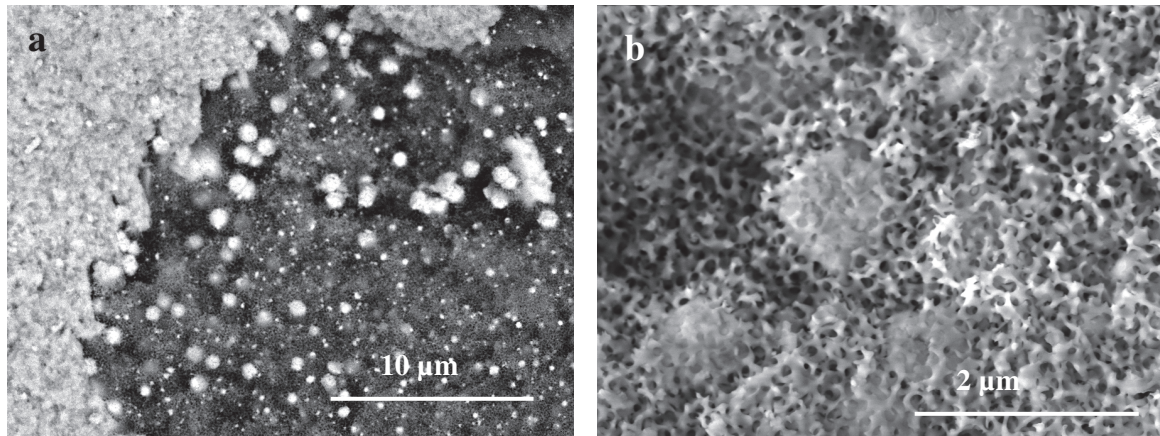


Abbildung 47: REM: a) Grenzschicht zwischen Ce-reicher Außenhülle eines Glaspartikels und Ce-armem Innenbereich mit vereinzelt kugelförmigen CeO_2 -Aggregaten innerhalb der Glasporen. b) Bereich mit kugelförmigen CeO_2 -Aggregaten innerhalb der Glasstruktur.

Durch die Imprägnierung der Glaskörner von außen mit Hilfe der Cernitrat-Schmelze, werden im äußeren Bereich die Poren zu einem großen Teil ausgefüllt. Jedoch sind auch in diesem Bereich noch Porenstrukturen zu erkennen. Die vereinzelt im Glaskorn-Innenen vorkommenden CeO_2 -Aggregate (Abbildung 47b, zusätzliche EDX-Analyse im Anhang auf Seite 118) entstehen wahrscheinlich aus tiefer eingedrungenen Cernitrat-Mengen, die sich, durch die Kalzinierung bedingt, zusammen lagern. Die insgesamt gesehen unvollständige Porenfüllung lässt sich dadurch erklären, dass sich ein Teil des Cernitrats an der Außenwand der Glaskörner anlagert und nicht bis ins Innere eindringt (siehe Abbildung 48a und b).

Noch detaillierteren Einblick in die Katalysator-Struktur erhält man bei Verwendung von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Da für die Messungen sehr dünne Präparate der Probe mittels Mörsern angefertigt werden, ist es unter diesen Voraussetzungen nicht möglich zu sagen, an welcher Stelle des Katalysatorkorns die Probe entnommen wurde.

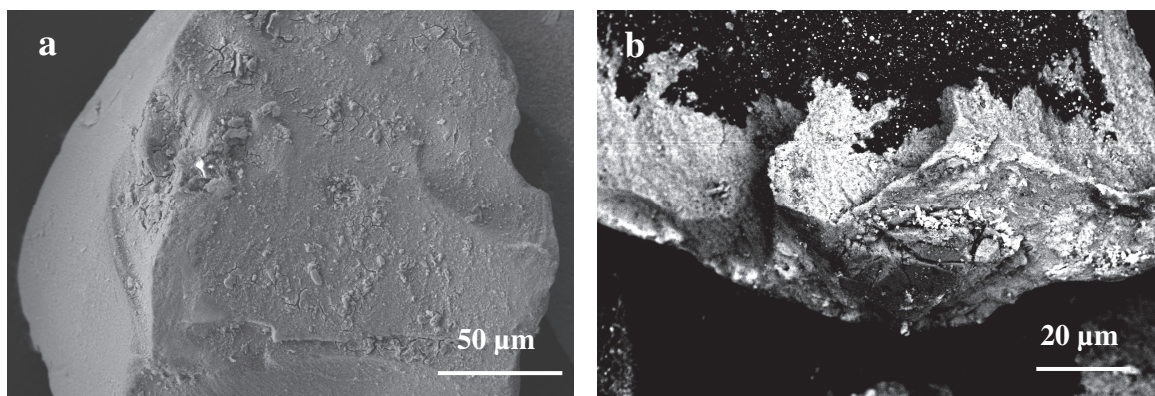


Abbildung 48: REM: Ablagerungen von CeO₂ an der Außenwand der Glaskörner, Ansicht a) eines intakten Glaskorns, b) eines Bruchstücks.

In Abbildung 49 ist eine TEM-Aufnahme zu sehen, die einen Teil einer aufgebrochenen Glaspore mit angelagerten CeO₂-Partikeln zeigt. Im Bild erscheint das Glas als nebelhafte graue Masse, während die anhaftenden CeO₂-Partikel klar zu erkennen sind. Die durchschnittliche Größe dieser Partikel beträgt ca. 20 nm. Der Glasporendurchmesser kann anhand des vorhandenen Restes auf rund 120 nm abgeschätzt werden, was etwa im Bereich der Herstellerangabe von durchschnittlich 151 nm liegt.

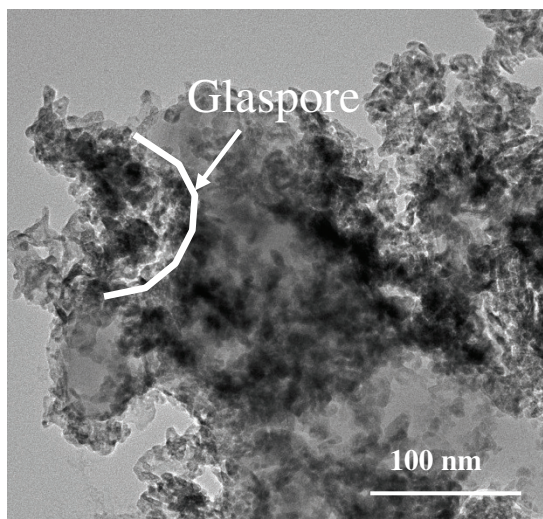


Abbildung 49: TEM des Referenzkatalysators 1wt%Pd/CeO₂ in PG151: CeO₂-Partikel, die angelagert an den Wänden der Glasporen mit einem mittleren Durchmesser von 151 nm vorliegen.

In Abbildung 50 ist eine Stelle mit wenig CeO₂ in der Glaspore gezeigt. Die Glasporenwand befindet sich in diesem Fall im oberen Teil des Bildes. Bei den daran angelagerten Partikeln handelt es sich um CeO₂, wie das dazu gehörige EDX-Mapping zeigt (Ce-Signal in blau, Si-Signal in rot). Neben zwei etwa 20 nm großen Partikeln ist auch ein größeres CeO₂-Aggregat

zu erkennen. Die Anzahl der hier zusammen gelagerten Partikel und damit deren Größe lässt sich jedoch anhand des Bildes nicht bestimmen. Auffallend ist allerdings, dass auf der Oberfläche dieses Aggregates dunklere Bereiche zu sehen sind. Hierbei handelt es sich um stufenförmige Einbuchtungen in die CeO_2 -Partikel hinein. Dies ist insofern bemerkenswert, als dadurch die Anzahl an Ecken und Kanten an der CeO_2 -Oberfläche deutlich erhöht wird. Da gerade solche Strukturen als aktive Zentren für die heterogene Katalyse bekannt sind, ist die hohe Dichte an Einbuchtungen an der Partikeloberfläche sehr wünschenswert.^[248-249] Im Anhang in Abbildung A15 ist ein Bereich mit mehreren Einbuchtungen vergrößert dargestellt. Die durchgängig über die dunkleren Einbuchtungen hinweg verlaufenden Netzebenen machen deutlich, dass es sich nicht um angelagerte Partikel wie zum Beispiel Palladium handelt.

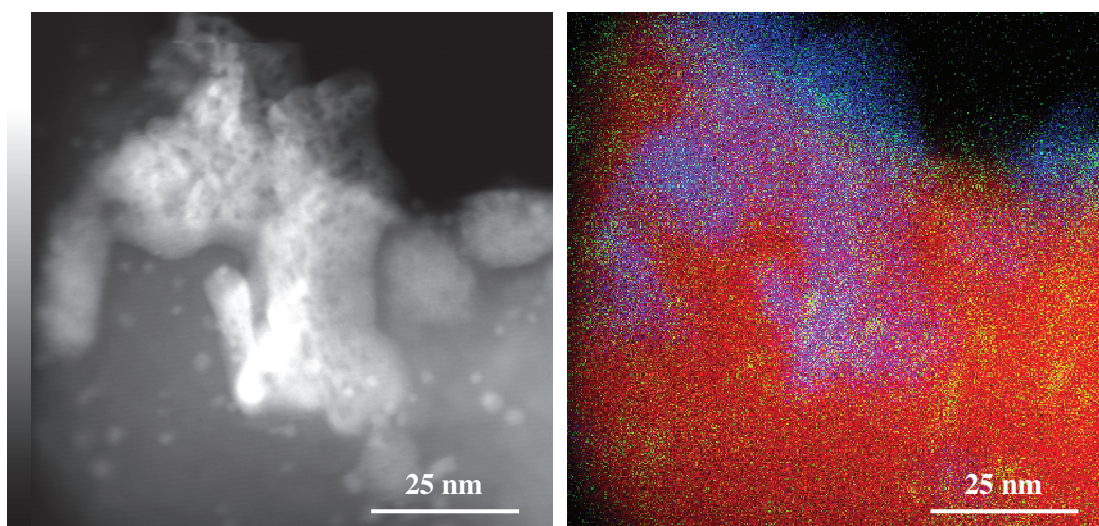


Abbildung 50: TEM-Aufnahme und EDX-Mapping, die eine Anordnung von CeO_2 - und Pd-Partikeln auf porösem Glas zeigen. Farbschema: Ce-blau, Si-rot, Pd-grün.

Zusätzlich zu den CeO_2 -Partikeln sind in der TEM-Aufnahme kleinere Partikel zu erkennen, bei denen es sich laut EDX-Analyse (siehe Anhang, Abbildung A16) um Palladiumoxid handelt. Diese etwa 2 bis 3,5 nm großen Partikel scheinen sich nur auf der Glasoberfläche zu befinden. Das EDX-Mapping in Abbildung 50 zeigt jedoch, dass ein Großteil der Pd-Signale (grün) bei den CeO_2 -Partikeln auftritt. Im TEM sind die PdO-Partikel auf dem CeO_2 jedoch aufgrund des mangelnden Kontrastes und der Dicke der Probe nicht zu erkennen.^[250-252] Da die beim REM-EDX gefundene Verteilung von Pd über das Katalysatorkorn eher der von Ce folgt, ist es wahrscheinlich, dass der Großteil des gefundenen PdO sich auf der CeO_2 -Oberfläche befindet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Glaskörner eine heterogene Verteilung an Cer- und Palladiumoxid aufweisen. Die Porenfüllung ist im äußeren Bereich deutlich größer als im inneren, wobei die CeO_2 -Partikel zumeist an den Porenwänden angelagert sind. Die Größe dieser Partikel liegt bei etwa 20 nm, wobei auch deutlich größere Aggregate zu finden sind. Die Oberfläche des CeO_2 weist sehr viele Einbuchtungen auf, wodurch der Anteil an Ecken und Kanten an der Gesamtoberfläche steigt. Die PdO-Partikelgröße liegt im Bereich zwischen 2 und 3,5 nm.

4.4. Weitere Charakterisierung des Referenzkatalysators

Zur Bestimmung der Katalysatoroberfläche wurde die BET-Methode genutzt. Da vom Hersteller die Oberflächen der porösen Gläser mittels Quecksilberintrusion bestimmt wurden, (z. B. eine spezifische Oberfläche von $44,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bei 151 nm Porendurchmesser) sind auch für die unbehandelten Träger Vergleichsmessungen durchgeführt worden. Für das poröse Glas mit mittlerem Porendurchmesser von 151 nm, das als Träger für den Referenzkatalysator Verwendung findet, beträgt die spezifische Oberfläche nach der BET-Methode $21,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Durch die Imprägnierungen mit Cer- und Palladiumnitrat steigt die Oberfläche auf $81,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ an. Für die Veränderung sind zwei gegenläufige Prozesse verantwortlich. Zum einen erhöht sich durch die zusätzlich in den Glasporen vorhandenen CeO_2 - und PdO-Partikel die Oberfläche. Zum anderen kann die Zugänglichkeit der Porenstruktur durch eine vollständige Porenfüllung beeinträchtigt werden, so dass sich durch die Porenblockierung die messbare Oberfläche verkleinert. Im Fall des Referenzkatalysators 1wt%Pd/ CeO_2 in PG151 kommt es insgesamt jedoch zu einer Erhöhung der Oberfläche, da die Zugänglichkeit der Poren kaum beeinträchtigt zu sein scheint. Dieses Resultat deckt sich mit den elektronenmikroskopischen Beobachtungen.

Als Alternative zur Bestimmung von Partikelgrößen wurde die Methode der Röntgen-Pulverdiffraktometrie angewendet. In Abbildung 51 ist das Diffraktogramm des Referenzkatalysators 1wt%Pd/ CeO_2 in PG151 zu sehen. Die vorhandenen Reflexe gehören lediglich der kubischen Form des Ceroxids an.^[253] Vom porösen Glas sind aufgrund der amorphen Struktur keine Beugungsreflexe zu erwarten. Es ist jedoch bei geringen Beugungswinkeln eine nicht-charakteristische Beugung zu erkennen, die auf amorphe Probenbestandteile hindeutet. Auch vom PdO sind keine Reflexe zu beobachten. Dies ist aufgrund des geringen Pd-Anteils jedoch ebenfalls nicht zu erwarten.

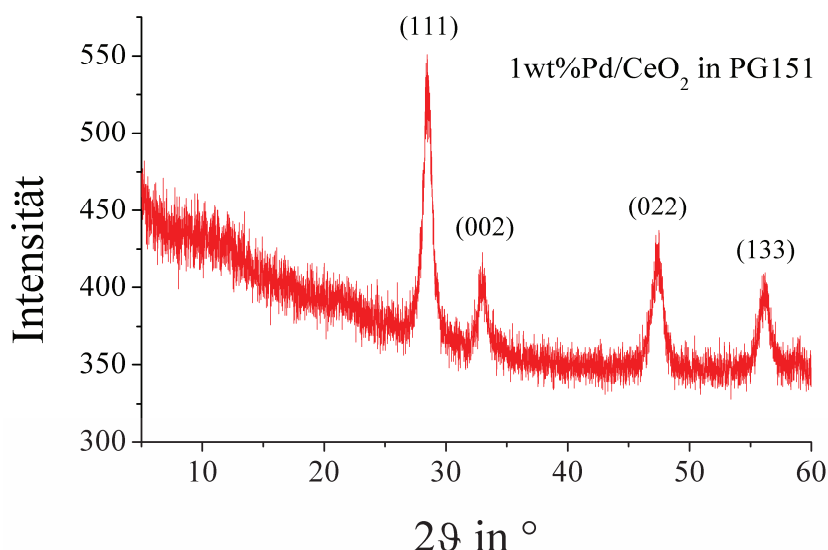


Abbildung 51: Diffraktogramm des Referenzkatalysators 1wt%Pd/CeO₂ in PG151 mit Indizierung entsprechend Literatur^[253].

Die Berechnung der CeO₂-Partikelgröße erfolgt mit Hilfe der Scherrer-Gleichung^[105] (siehe Anhang A.1.) über die Lage und Halbwertsbreite des (111)-Reflexes von CeO₂. Für den hier gezeigten Katalysator ergibt sich eine Partikelgröße von ca. 22 nm. Dieser Durchschnittswert stimmt gut mit den TEM-Beobachtungen überein, wo viele diskrete Partikel mit etwa 20 nm Größe zu erkennen sind, jedoch auch einige größere Aggregate, bei denen es sich demnach auch um ganze Partikel handeln kann (vgl. Abbildung 50).

Zur Bestimmung der zugänglichen Pd-Oberfläche und daraus der Pd-Partikelgröße wurde CO-Chemisorption eingesetzt. Bei der Messung werden bei Raumtemperatur Gaspulse aus 20 % CO in He über die Probe geleitet. Die adsorbierte Menge CO wird mittels Differenzmessung bestimmt. Wichtig ist hierbei, dass die Probe vor der Messung mit Wasserstoff reduziert wird um PdO in Pd umzuwandeln. Für die Adsorption des CO wird dann von einem Verhältnis CO zu Oberflächen-Palladium von 1:1 ausgegangen. Über die adsorbierte Menge an CO und die vorhandene Masse an Pd kann dann die Pd-Oberfläche berechnet werden (Messwerte siehe Tabelle A7 im Anhang). Für den Referenzkatalysator ist von einem Pd-Anteil von 0,63 wt% am Gesamtkatalysator auszugehen, woraus sich eine mittlere Pd-Partikelgröße von 2,6 nm ergibt. Auch dieser Messwert stimmt gut mit den mittels TEM gemachten Beobachtungen überein, da hiermit Partikelgrößen zwischen 2 und 3,5 nm gefunden wurden.

Mittels H₂-temperaturprogrammierter Reduktion wurde die Reduzierbarkeit des Katalysators untersucht. Diese Eigenschaft spielt für die Oxidation von Methan eine wichtige Rolle, da es

sich dabei um eine Redoxreaktion handelt (siehe 4.1.2. Reaktionsmechanismus). In Abbildung 52 sind die TPR-Messwerte grafisch dargestellt. Wie zu erkennen ist, gibt es zwei größere Bereiche in denen Reduktionsprozesse (verbunden mit H₂-Aufnahme) stattfinden. Die Reduktion des PdO selbst geschieht bereits unterhalb der Raumtemperatur ^[254], was mit der vorhandenen Anlage nicht gemessen werden konnte. Die auftretenden Reduktionen betreffen dementsprechend lediglich den Träger.

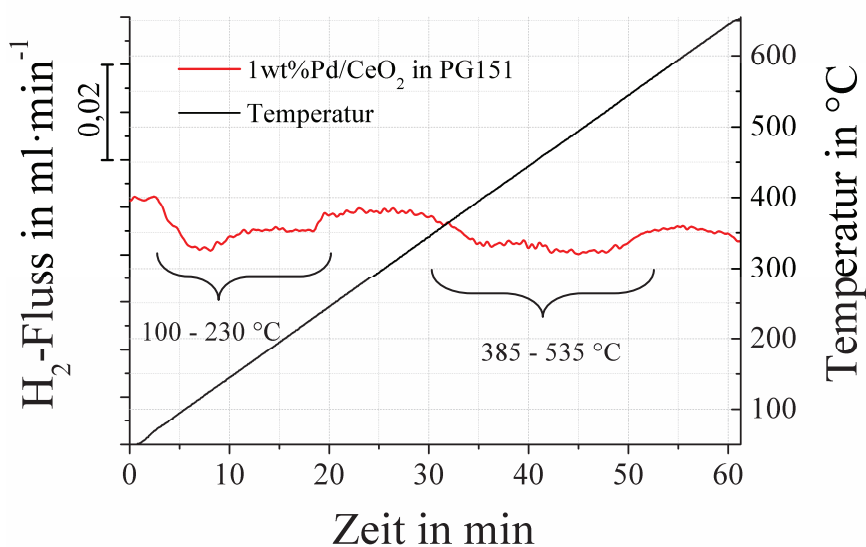


Abbildung 52: H₂-temperaturprogrammierte Reduktion des Referenzkatalysators 1wt%Pd/CeO₂ in PG151 zwischen 50 und 650 °C. Erläuterung der verschiedenen Reduktionsbereiche siehe Text.

Die Zuordnung der einzelnen Reduktionsbereiche kann anhand von Literaturdaten vorgenommen werden. Im Allgemeinen herrscht Einigkeit darüber, dass die Reduzierbarkeit der CeO₂-Oberfläche stark durch die Wechselwirkungen mit Pd beeinflusst wird.

Der erste in Abbildung 52 zu erkennende Reduktionsbereich liegt zwischen 100 und 230 °C und entsteht durch die Reduktion der CeO₂-Oberfläche, die sich in engem Kontakt mit kleinen Pd-Partikeln befindet.^[255] Hierfür entscheidend ist die Eigenschaft des Pd Wasserstoff zu adsorbieren und mittels spillover auf die Trägeroberfläche zu übertragen.^[256] Die Breite des Reduktionsbereichs ist über die Variation von Pd- und CeO₂-Partikelgrößen und damit veränderten Oberflächenenergien und Reduzierbarkeiten zu erklären. Im Fall von Rh auf CeO₂ konnte beispielsweise der Einfluss der CeO₂-Partikelgröße auf die Reduzierbarkeit gezeigt werden.^[257] Ein weiterer Temperaturbereich in dem Wasserstoff verbraucht wird, liegt zwischen 385 und 535 °C. Laut Literatur kommt es hier zur Reduktion von verbrückenden Sauerstoffionen an der CeO₂-Oberfläche.^[175] Allerdings gibt es nur wenige Referenzen, in denen diese Reduktion beschrieben wird - z. B. ^[205] und ^[258]. Aus den Literaturdaten ergibt

sich kein direkter Zusammenhang zwischen der BET-Oberfläche und dem Auftreten dieses Reduktionssignals. Da es sich jedoch um eine Oberflächenreaktion handelt, liegt der Schluss nahe, dass die mittels TEM zu erkennenden Einbuchtungen mit den dadurch generierten Ecken und Kanten für eine Erhöhung der Reduzierbarkeit in diesem Bereich sorgen.

Bei etwa 630 °C beginnt die Reduktion der bulk CeO₂-Phase, was ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den bereits zitierten Literaturangaben ist.

4.5. Katalytische Oxidation von Methan

Für die Oxidation von Methan als Testreaktion für eine katalytische Nachverbrennung wurde die bereits unter 2.3.1. beschriebene Testanlage verwendet. Der Methananteil am Reaktionsgasgemisch betrug 1 vol%. Der restliche Teil des Gasgemisches bestand aus einem an Luft angelehnten Gemisch aus 18 vol% O₂ und 81 vol% N₂. Der Gesamtgasfluss betrug 75 ml·min⁻¹ bei 200 mg eingesetztem Katalysator und einer Raumgeschwindigkeit von etwa 32.000 h⁻¹. Auf das Abtrennen etwaiger flüssiger Reaktionsprodukte konnte verzichtet werden, da es nur zur Totaloxidation und damit zur Entstehung von CO₂ und Wasser kommt. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte anhand der umgesetzten Menge an Methan. Als Richtwert für die katalytische Aktivität wurde entsprechend der Anforderungen an die Katalysatoren die für vollständigen Umsatz benötigte Temperatur T₁₀₀ betrachtet. Des weiteren wurde als vergleichende Kennzahl die turnover frequency (TOF) der Katalysatoren bei 250 °C ermittelt (Berechnung siehe Anhang, Seite 103).

4.5.1. Einfluss des Trägers und der Imprägniermethode

Wie bereits unter 4.2. erwähnt, wurden zum Vergleich mit dem Referenzkatalysator 1wt%Pd/CeO₂ in PG151 auch ein Katalysator ohne Glaträger (1wt%Pd/CeO₂) und ein Katalysator über simultane Imprägnierung mit Cer- und Palladiumnitrat (SI-1wt%Pd/CeO₂ in PG151) hergestellt. Die Charakteristika und die entsprechende Auswirkung auf die Aktivität zur Methanoxidation sollen hier beschrieben werden.

In den folgenden Abbildungen sind TEM-Aufnahmen der Vergleichskatalysatoren gezeigt. Im Fall von 1wt%Pd/CeO₂ (Abbildung 53) sind besonders gut die Einbuchtungen an der Oberfläche des CeO₂ zu erkennen. Abbildung 53a zeigt eine Überlagerung vieler Kristallite, wodurch die Kristallitgrößen nicht bestimmbar sind. In Abbildung b sind Partikel mit Größen zwischen 5 und 20 nm zu sehen. Zum Vergleich dazu liefern XRD-Messungen ein ähnliches

Bild wie beim Referenzkatalysator (siehe Anhang, Abbildung A17) mit einer berechneten mittleren CeO_2 -Partikelgröße von 21 nm.

PdO konnte mittels TEM bei dem untersuchten Katalysator nicht gefunden werden, was einerseits durch den mangelnden Kontrast von PdO auf CeO_2 ^[250-252] und andererseits den geringen Pd-Anteil bedingt ist. Zur Bestimmung der PdO-Partikelgröße wurde deshalb CO-Chemisorption verwendet, wobei sich ein mittlerer Partikeldurchmesser von 1,7 nm ergab. Der Größenunterschied zu 1wt%Pd/ CeO_2 in PG151 beträgt damit 0,9 nm. Diese Differenz ist mit der unterschiedlichen für die Pd-Lösung erreichbaren Trägeroberfläche zu begründen. Die gemessene BET-Oberfläche von 1wt%Pd/ CeO_2 beträgt $116,4 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ und liegt damit über der vom Referenzkatalysator im porösen Glas ($81,6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), so dass eine großflächigere Verteilung auftritt und kleinere PdO-Partikel gebildet werden. Der Unterschied in der BET-Oberfläche kann mit der Verringerung der zugänglichen CeO_2 -Oberfläche durch die Anlagerung an die Porenwände des Glaträgers begründet werden.

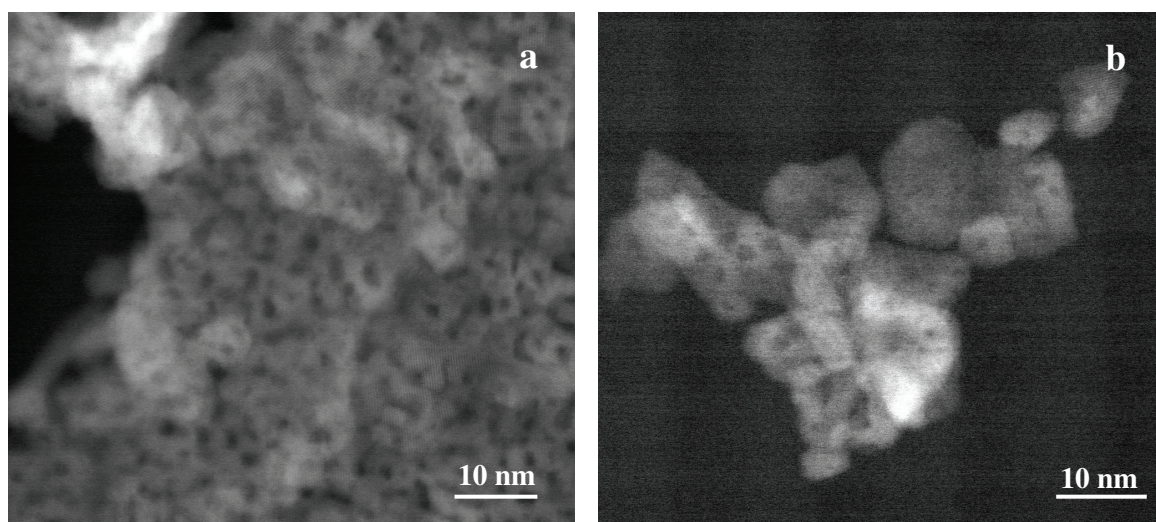


Abbildung 53: TEM-Aufnahmen von 1wt%Pd/ CeO_2 , in denen die Einbuchtungen an der CeO_2 -Oberfläche deutlich zu erkennen sind.

In Abbildung 54 sind TEM-Aufnahmen des Katalysators gezeigt, der über simultane Imprägnierung des porösen Glases mit Cer- und Palladiumnitrat hergestellt wurde. In Bild a ist wie schon bei 1wt%Pd/ CeO_2 in PG151 das Glas als hellgraue, nebelhafte Masse zu sehen. Daran angelagert befinden sich die CeO_2 -Partikel, deren Größe durch die starke Überlagerung wiederum mit 10 bis 20 nm nur abgeschätzt werden kann. In Abbildung 54b ist im gelben Kreis beispielsweise ein ca. 15 nm großer Partikel zu erkennen. Auch in diesem Katalysator treten Einbuchten in den CeO_2 -Kristalliten auf, die eine Erhöhung der Oberfläche bewirken, wie zum Beispiel im weißen Kreis zu sehen. Im Vergleich des Pulverdiffraktogramms von SI-

1wt%Pd/CeO₂ in PG151 mit denen der beiden vorher beschriebenen Katalysatoren ist kein Unterschied zu erkennen (siehe Anhang, Abbildung A17). Lediglich die Halbwertsbreiten der Reflexe unterscheiden sich marginal, so dass sich für SI-1wt%Pd/CeO₂ in PG151 eine mittlere CeO₂-Partikelgröße von 23 nm ergibt.

Aufgrund der durchgeführten simultanen Imprägnierung mit Cer- und Palladiumnitrat kommt es bei diesem Katalysator wahrscheinlich zu einem teilweisen Einbau des Pd im CeO₂-Gitter. Anhand der Ergebnisse der CO-Chemisorption ist dies gut nachzuvollziehen. So sinkt die ermittelte Pd-Oberfläche von 1,17 (bei 1wt%Pd/CeO₂ in PG151) auf 0,38 m²·g⁻¹. Daraus könnte theoretisch eine deutlich erhöhte PdO-Partikelgröße berechnet werden, jedoch ist ein Einbau innerhalb der CeO₂-Partikel wahrscheinlicher. Ein Einfluss auf die Kristallstruktur des CeO₂ ist jedoch nicht zu erkennen, wofür der geringe Pd-Gehalt verantwortlich ist.

Bei der Untersuchung mittels TEM sind auch bei diesem Katalysator keine PdO-Partikel erkennbar. Gründe dafür können ein weiteres Mal der geringe Pd-Anteil, aber auch der Einbau in den CeO₂-Partikeln sein.

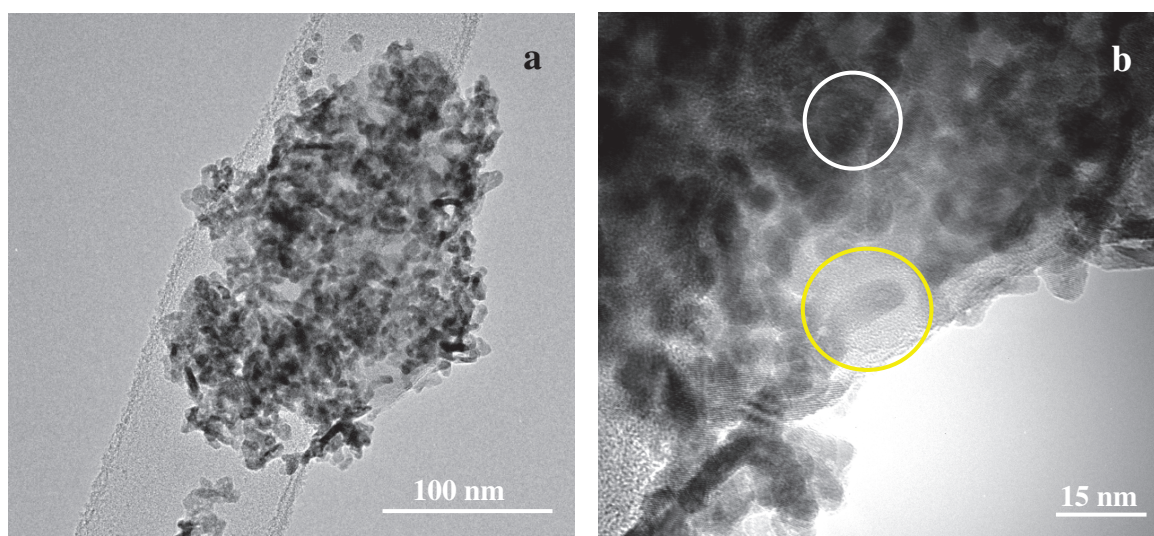


Abbildung 54: TEM-Aufnahmen von SI-1wt%Pd/CeO₂ in PG151, mit hervorgehobenen Einbuchtungen in der CeO₂-Oberfläche (weißer Kreis) und einem etwa 15 nm großem CeO₂-Partikel (gelber Kreis).

Die BET-Oberfläche von SI-1wt%Pd/CeO₂ in PG151 wurde mit 65,9 m²·g⁻¹ bestimmt. Damit ist sie etwas kleiner als beim Referenzkatalysator. Ein möglicher Grund hierfür ist eine Verschlechterung der Porenzugänglichkeit durch ungünstig aneinander gelagerte CeO₂-Partikel. Auch eine breitere Verteilung der Partikelgrößen könnte dafür verantwortlich gemacht werden, ist jedoch den TEM-Aufnahmen nicht zu entnehmen.

In Abbildung 55 ist der Vergleich der Ergebnisse der temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) zu sehen. Im Bereich von 100 bis 230 °C weisen die Reduzierbarkeiten von 1wt%Pd/CeO₂ in PG151 und 1wt%Pd/CeO₂ nahezu keinen Unterschied auf. Durch die simultane Imprägnierung bei SI-1wt%Pd/CeO₂ in PG151 tritt jedoch eine deutliche Erhöhung des H₂-Verbrauchs mit einem Maximum bei 150 °C auf. Wie bereits für den Referenzkatalysator angegeben, tritt bei dieser Temperatur die durch spillover hervorgerufene Reduktion von CeO₂ auf, das sich in engem Kontakt zu Pd befindet. Durch die simultane Imprägnierung des Glases wird eine starke Vermischung von PdO und CeO₂ erreicht, was zur Erhöhung der Reduzierbarkeit in diesem Temperaturbereich führt. Dieses Phänomen wurde am Beispiel von Pd/CeO₂ auf Al₂O₃ bereits von der Gruppe um Monteiro beobachtet.^[258]

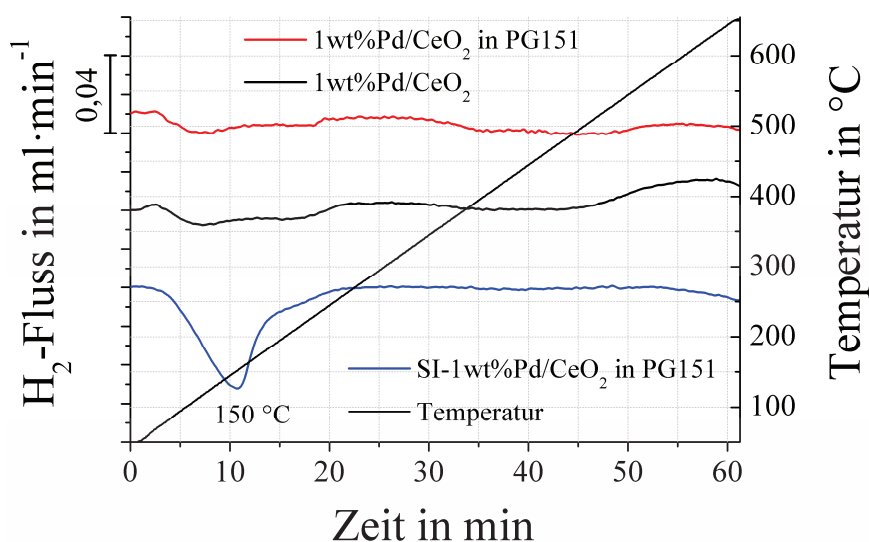


Abbildung 55: Reduzierbarkeit der Katalysatoren 1wt%Pd/CeO₂ in PG151, 1wt%Pd/CeO₂ und SI-1wt%Pd/CeO₂ in PG151 im Bereich zwischen 50 und 650 °C, bestimmt mittels H₂-TPR.

Vergrößert man den Bereich zwischen 300 und 600 °C (siehe Anhang, Abbildung A18), kann man die H₂-Aufnahme vergleichen, die durch die Reduktion von verbrückenden Sauerstoffionen an der CeO₂-Oberfläche hervorgerufen wird. Die Reduzierbarkeit des CeO₂ steigt in diesem Bereich in der Reihenfolge von SI-1wt%Pd/CeO₂ in PG151 über 1wt%Pd/CeO₂ zu 1wt%Pd/CeO₂ in PG151 an.

Abbildung 56 zeigt die katalytische Aktivität dieser drei Katalysatoren für die Oxidation von Methan. In Abhängigkeit von der Temperatur erreichen die drei beschriebenen Katalysatoren unterschiedliche Umsätze an Methan. Beim Referenzkatalysator 1wt%Pd/CeO₂ in PG151 ist bereits bei 200 °C ein geringer Methanumsatz zu erkennen, während an den anderen beiden Katalysatoren die Oxidation erst bei 250 °C startet. Die Differenz zwischen den Umsätzen

vergrößert sich bei 300 °C auf etwa 40 %. Bei 350 °C erreicht 1wt%Pd/CeO₂ in PG151 vollständigen Methanumsatz. Die T₁₀₀-Werte von 1wt%Pd/CeO₂ und SI-1wt%Pd/CeO₂ in PG151 hingegen liegen bei 415 bzw. 450 °C.

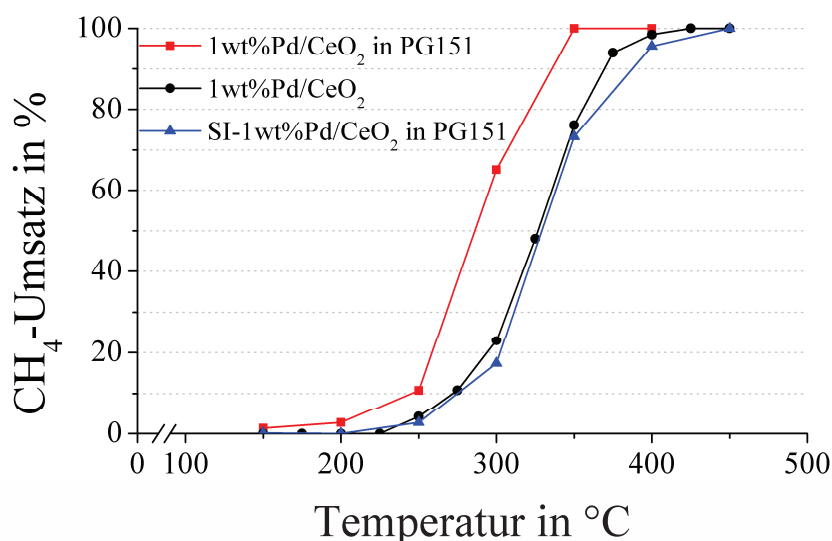


Abbildung 56: Ergebnisse der Methanoxidation (1 vol% CH₄ in Luft) an den Katalysatoren 1wt%Pd/CeO₂ in PG151, 1wt%Pd/CeO₂ und SI-1wt%Pd/CeO₂ in PG151 bei einem Gesamtgasstrom von 75 ml·min⁻¹.

Wie bereits diskutiert, sind die Katalysatoren im Hinblick auf Größe und Struktur der CeO₂-Oberflächen sehr ähnlich. Unterschiede sind hingegen in den Reduzierbarkeiten der CeO₂-Oberflächen und in den PdO-Partikelgrößen zu finden. Diese beiden Faktoren scheinen besonders ausschlaggebend für die katalytische Aktivität zu sein. Zum einen sinkt die notwendige Temperatur für vollständigen Methanumsatz mit Erhöhung der Reduzierbarkeit der CeO₂-Oberfläche im Bereich von 300 bis 600 °C entsprechend der oben genannten Reihenfolge. Zum anderen ist die Variation der PdO-Partikelgröße und -verfügbarkeit entscheidend. Zwischen 1wt%Pd/CeO₂ in PG151 und 1wt%Pd/CeO₂ besteht eine Differenz von 0,9 nm bei der PdO-Partikelgröße. Da laut Literatur (siehe Abschnitt 4.1.2.) die katalytische Aktivität bis zu einem Partikeldurchmesser von etwa 5 nm ansteigt, ist der erniedrigte T₁₀₀-Wert von 1wt%Pd/CeO₂ in PG151 damit zu erklären. Im Fall der simultanen Imprägnier-Methode kommt es, wie schon beschrieben, zu einem teilweisen Einbau der Pd-Spezies in den CeO₂-Partikeln. Dadurch wird der für die Methanoxidation verfügbare Anteil verringert, wodurch sich die Temperatur für vollständigen Methanumsatz auf 450 °C erhöht. Trotz dieser relativ hohen Temperatur ist der Methanumsatz pro Pd-Oberflächenatom verhältnismäßig groß, wie der Vergleich der turnover frequencies (TOFs) der verschiedenen Katalysatoren in Kapitel 4.5.4. zeigt.

4.5.2. Einfluss der Porengröße des Glases

Eine weitere Einflussgröße, die vergleichend untersucht wurde, ist die Porengröße des verwendeten Glases. Dazu wurden Gläser mit mittleren Porendurchmessern von 63 und 27 nm als Trägermaterialien für 1wt%Pd/CeO₂ untersucht. Die Auswertung der Ergebnisse der Methanoxidation erfolgt unter Berücksichtigung der Ergebnisse von XRD, CO-Chemisorption, BET und TPR.

Die Pulverdiffraktogramme von 1wt%Pd/CeO₂ in PG151, in PG63 und PG27 sind im Anhang in Abbildung A19 zu sehen. Wiederum ist kein Unterschied in der Reflexlage und -form zu erkennen. Eine geringe Variation der Halbwertsbreite ergibt für die Katalysatoren in PG63 bzw. PG27 eine mittlere CeO₂-Partikelgröße von 21 nm. Zieht man die mittleren Porengrößen der Träger in Betracht, so wird deutlich, dass die Differenz zwischen Poren- und Partikelgröße bei PG27 nur noch sehr gering ist. Ein Blockieren der Porenstruktur wird dementsprechend sehr wahrscheinlich. Betrachtet man die gemessenen BET-Oberflächen, so bestätigt sich diese Vermutung. Hatte das unimprägnierte Glas PG27 zuvor eine Oberfläche von 199,1 m²·g⁻¹, so sinkt diese durch das Einbringen von Cer- und Palladiumoxid auf 127,4 m²·g⁻¹. Im Fall des porösen Glases mit einem mittleren Porendurchmesser von 63 nm liegen die Auswirkungen der Imprägnierung zwischen denen von PG151 und PG27. Die ermittelte BET-Oberfläche steigt von 61,9 auf 81,3 m²·g⁻¹. In Tabelle 5 sind die Werte der BET-Oberflächen nochmals aufgeführt. Die beiden konkurrierenden Aspekte, die zu einer Veränderung führen, werden dabei deutlich. Zum einen ist eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche durch die zusätzlich vorhandenen Partikel zu beobachten (am ausgeprägtesten bei 1wt%Pd/CeO₂ in PG151), zum anderen tritt durch einzelne oder zusammengelagerte CeO₂-Partikel eine Blockierung der Porenstruktur auf, was zu einer Verringerung der erreichbaren Oberfläche führt (auffallend bei 1wt%Pd/CeO₂ in PG27). Insgesamt ist die Oberfläche von 1wt%Pd/CeO₂ in PG27 jedoch auch nach der Imprägnierung noch am größten.

Tabelle 5: Mittlere CeO₂-Partikelgrößen und BET-Oberflächen der porösen Glasträger vor und nach der Imprägnierung mit Cer- und Palladiumnitrat.

	CeO ₂ -Partikelgröße in nm	BET-Oberfläche poröses Glas in m ² ·g ⁻¹	BET-Oberfläche 1wt%Pd/CeO ₂ in porösem Glas in m ² ·g ⁻¹
PG151	22	21,6	81,6
PG63	21	61,9	81,3
PG27	21	199,1	127,4

Die PdO-Partikelgröße wurde wiederum mit CO-Chemisorption bestimmt und ergab für 1wt%Pd/CeO₂ in PG63 und 1wt%Pd/CeO₂ in PG27 1,6 bzw. 1,4 nm. Vergleicht man diese Werte mit den bei 1wt%Pd/CeO₂ in PG151 gefundenen 2,6 nm, könnte man von einer Abnahme der PdO-Partikelgröße mit sinkendem Porendurchmesser ausgehen. Da aber durch die eingelagerten CeO₂-Partikel bereits eine große Beeinflussung der Porenstruktur auftritt, ist diese Aussage nicht direkt zu belegen.

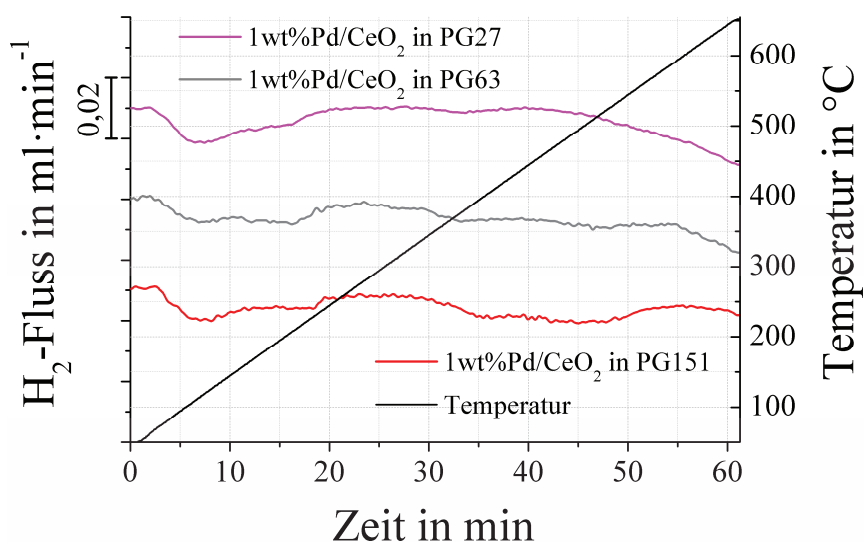


Abbildung 57: Ergebnisse der H₂-TPR der Katalysatoren 1wt%Pd/CeO₂ in PG151, 1wt%Pd/CeO₂ in PG63 und 1wt%Pd/CeO₂ in PG27.

In Abbildung 57 sind die Ergebnisse der temperaturprogrammierten Reduktion der drei Katalysatoren mit unterschiedlichen Glasporendurchmessern zu sehen. Im groben Verlauf ähneln sich die Signale sehr. Es ist jedoch zu beobachten, dass die Reduzierbarkeit der bulk CeO₂-Phase mit verringertem Porendurchmesser ansteigt. Während bei 1wt%Pd/CeO₂ in PG151 die Reduktion erst bei etwa 630 °C beginnt, findet bei 1wt%Pd/CeO₂ in PG27 schon bei ca. 500 °C die H₂-Aufnahme statt. Zurückführen lässt sich dieses Verhalten auf eine gesteigerte Sauerstoffionen-Mobilität und die damit verbundene CeO₂-Reduzierbarkeit, die zum einen durch kleinere CeO₂-Partikel, zum anderen durch einen engeren Kontakt mit SiO₂ hervorgerufen werden können. Untersuchungen hierzu wurden von der Gruppe um Trovarelli durchgeführt, bei denen durch Co-Fällung ein Ceroxid mit etwa 13 wt% SiO₂ hergestellt wurde, dessen Reduzierbarkeit im Vergleich zum reinen CeO₂ deutlich gesteigert war.^[259] Da die Größe der CeO₂-Partikel zwischen den Proben kaum variiert, ist der Einfluss des SiO₂ wahrscheinlich ausschlaggebend. Vermutlich kommt es bei 1wt%Pd/CeO₂ in PG27 aufgrund der sehr geringen Differenz zwischen Poren- und CeO₂-Partikeldurchmesser zu einer

stärkeren Wechselwirkung zwischen CeO_2 und SiO_2 , wodurch die Reduzierbarkeit beeinflusst wird. Bei 1wt%Pd/ CeO_2 in PG63 tritt dieser Effekt in geringerem Maße auf.

Im Bereich zwischen 300 und 600 °C, in dem die Reduktion der verbrückenden Sauerstoffionen an der CeO_2 -Oberfläche stattfindet, weisen die Katalysatoren 1wt%Pd/ CeO_2 in PG151 und 1wt%Pd/ CeO_2 in PG63 nur eine sehr kleine Differenz in der Reduzierbarkeit auf. In der vergrößerten Darstellung dieses Bereichs im Anhang (Abbildung A20) ist bei 1wt%Pd/ CeO_2 in PG27 gut die Überlagerung der Oberflächenreduktion mit der schon in diesem Bereich auftretenden Reduktion des bulk CeO_2 zu erkennen.

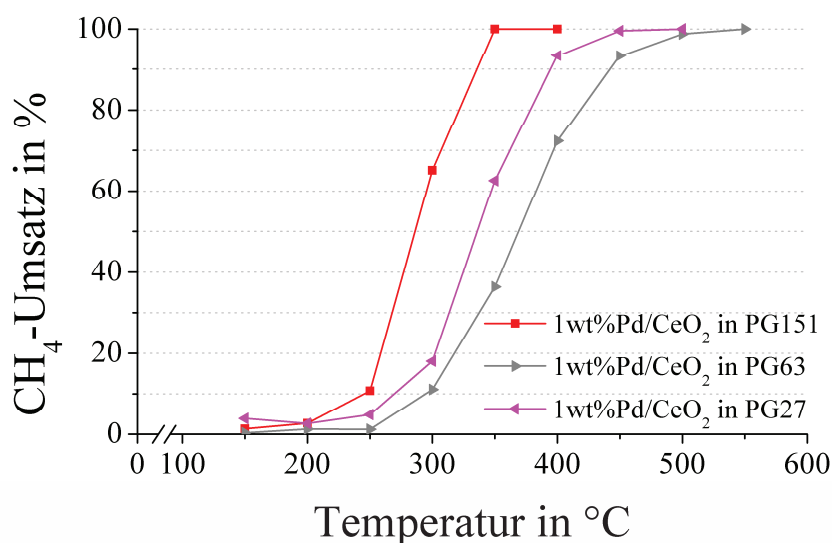


Abbildung 58: Ergebnisse der Totaloxidation von Methan an den Katalysatoren 1wt%Pd/ CeO_2 in PG27, 1wt%Pd/ CeO_2 in PG63 und 1wt%Pd/ CeO_2 in PG151.

Der positive Einfluss der Sauerstoffionen-Mobilität auf die Aktivität für die katalytische Methanoxidation wurde bereits von der Gruppe um Schwartz beschrieben.^[213] Vergleicht man die in Abbildung 58 gezeigten Methanumsätze von 1wt%Pd/ CeO_2 in PG151, 1wt%Pd/ CeO_2 in PG63 und 1wt%Pd/ CeO_2 in PG27 miteinander, so ist auch hier die Aktivitätssteigerung bei 1wt%Pd/ CeO_2 in PG27 durch den erwähnten Effekt zu erkennen. Gegenüber 1wt%Pd/ CeO_2 in PG63 verringert sich der T_{100} -Wert von 550 auf 450 °C, obwohl die PdO-Partikelgröße etwas kleiner ist.

Betrachtet man hingegen die Differenz zwischen 1wt%Pd/ CeO_2 in PG151 ($T_{100} = 350$ °C) und 1wt%Pd/ CeO_2 in PG27, so wird deutlich, dass der Effekt, den die Steigerung der PdO-Partikelgröße hervorruft, sowohl die vergrößerte BET-Oberfläche als auch die erhöhte Sauerstoffionen-Mobilität mehr als aufwiegt.

4.5.3. Einfluss des Palladium-Gehaltes

Da die Größe der PdO-Partikel entscheidenden Einfluss auf die katalytische Methanoxidation hat, wurde der Pd-Anteil der Pd/CeO₂ Katalysatoren in PG151 variiert und die Auswirkungen auf Struktur und Aktivität untersucht. Die gewählten Massenanteile an Pd sind 5 bzw. 10 wt% bezogen auf die Masse an CeO₂, was 3,1 und 6,2 wt% des Gesamtgewichts entspricht.

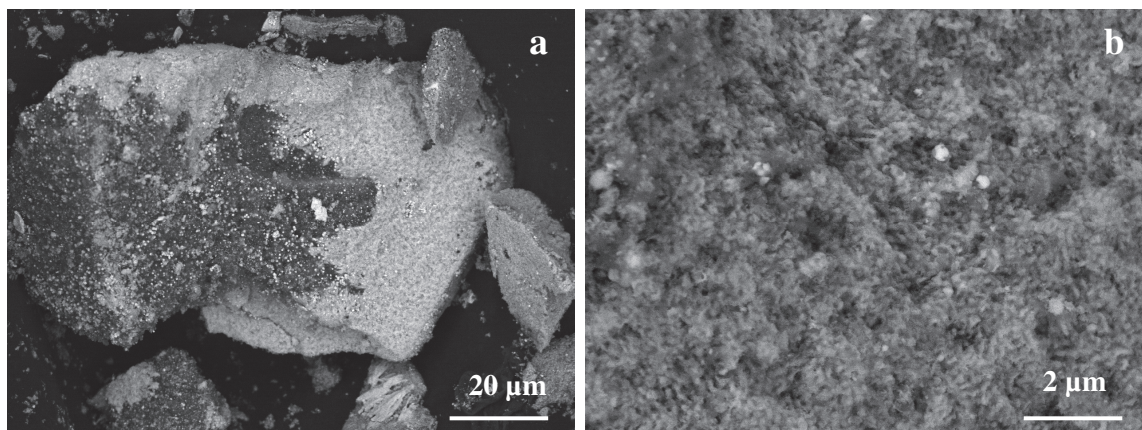


Abbildung 59: REM-Aufnahmen des Katalysators 10wt%Pd/CeO₂ in PG151: a) Bruchstück eines Glaskorns mit hoher CeO₂-Beladung im äußeren Bereich, b) vergrößerter Ausschnitt der Porenfüllung in diesem Bereich.

In Abbildung 59 sind REM-Bilder des Katalysators mit 10 wt% Pd bezogen auf CeO₂ zu sehen. Bild a zeigt ein aufgebrochenes Katalysatorkorn, bei dem im äußeren Bereich, wie schon bei 1wt%Pd/CeO₂ in PG151, deutlich mehr CeO₂ in den Glasporen vorhanden ist als im inneren. Auch hier treten im mittleren Teil des Katalysatorkorns CeO₂-Aggregate auf (Vergrößerung siehe Anhang, Abbildung A21). Abbildung 59b zeigt einen Ausschnitt aus dem äußeren Bereich des Katalysators, in dem ein sehr hoher Porenfüllungsgrad vorliegt. Die Glaswände sind im Bild als dunklere Strukturen auf der Oberfläche der CeO₂-Aggregate zu erkennen. Wie bereits erwähnt, bleiben trotz des hohen CeO₂-Anteils in diesem Bereich poröse Strukturen erhalten, so dass die Zugänglichkeit für die Reaktionsgase gegeben ist.

Mittels XRD konnte auch für 5wt%Pd/CeO₂ in PG151 und 10wt%Pd/CeO₂ in PG151 die mittlere CeO₂-Partikelgröße bestimmt werden, die bei beiden Katalysatoren ca. 17 nm beträgt (Diffraktogramme siehe Anhang, Abbildung A22).

Die Größe der PdO-Partikel wurde wiederum mit Hilfe von CO-Chemisorption ermittelt und beträgt für 5wt%Pd/CeO₂ in PG151 und 10wt%Pd/CeO₂ in PG151 2,8 bzw. 5,6 nm. Mit zunehmender Beladung sinkt die BET-Oberfläche im Vergleich zu 1wt%Pd/CeO₂ in PG151

($81,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) auf $80,0$ bzw. $75,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Dies ist ein Fakt, der auch in der Literatur am Beispiel von PdO auf $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ beschrieben wurde und auf eine Blockierung von kleineren Poren zurückgeführt wird.^[210]

Die in Abbildung 60 gezeigten TPR-Profile in Abhängigkeit von der Pd-Beladung weisen mit Erhöhung der PdO-Partikelgröße einen weiteren Peak auf. Dieser befindet sich bei etwa 77°C und entsteht im Gegensatz zu den anderen Peaks durch H_2 -Abgabe. Da die Messung des Wasserstoffflusses erst ab 50°C durchgeführt wurde, ist der Bereich, in dem die entsprechende Aufnahme stattgefunden hat, nicht zu sehen. Bereits 1985 konnte diese H_2 -Abgabe von Lieske und Völter der Zersetzung von $\beta\text{-PdH}_x$ zugeordnet werden. Die Bildung des Hydrides ist allerdings abhängig von der Größe der Pd-Partikel und tritt erst ab einem gewissen Schwellenwert auf.^[254] So ist im Fall von $1\text{wt}\%\text{Pd/CeO}_2$ in PG151 kein Peak zu erkennen, der aus dem Grundrauschen herausragt, während bei $5\text{wt}\%\text{Pd/CeO}_2$ in PG151 bereits eine geringe H_2 -Abgabe zu beobachten ist. Bei $10\text{wt}\%\text{Pd/CeO}_2$ in PG151 ist der dazugehörige Peak deutlich ausgeprägter.

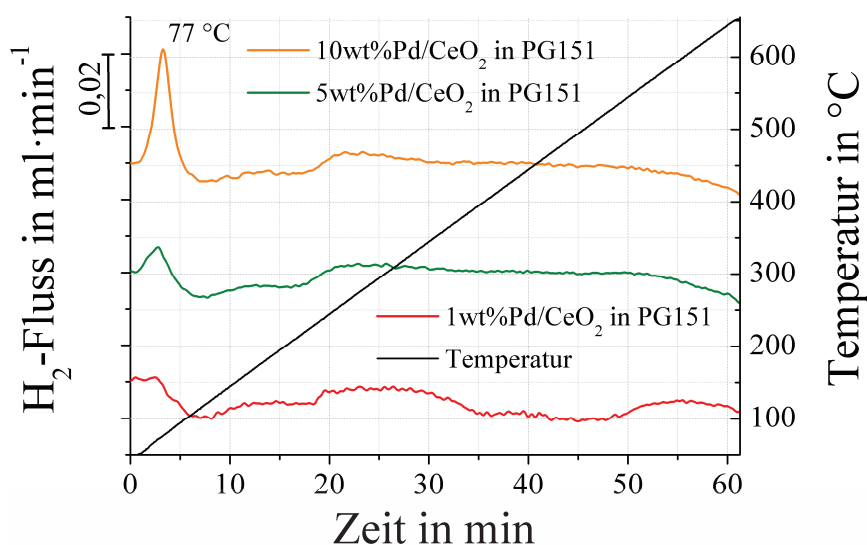


Abbildung 60: Ergebnisse der temperaturprogrammierten Reduktion an den Katalysatoren $1\text{wt}\%\text{Pd/CeO}_2$ in PG151, $5\text{wt}\%\text{Pd/CeO}_2$ in PG151 und $10\text{wt}\%\text{Pd/CeO}_2$ in PG151.

Die Möglichkeit, dass sich die H_2 -Abgabe einfach durch den höheren Pd-Gehalt steigert, kann durch Integration der Peaks ausgeschlossen werden. So verdoppelt sich der Pd-Gehalt von $5\text{wt}\%\text{Pd/CeO}_2$ in PG151 zu $10\text{wt}\%\text{Pd/CeO}_2$ in PG151 lediglich, die abgegebene Menge H_2 verfünffacht sich jedoch. Dies ist auf die vermehrte Bildung der PdH_x -Spezies

zurückzuführen, die durch die Pd-Partikelgröße von 5,6 nm in 10wt%Pd/CeO₂ in PG151 ermöglicht wird.

Die Reduktion der verbrückenden Sauerstoffionen an der CeO₂-Oberfläche im Bereich von 300 bis 600 °C ist bei beiden Katalysatoren mit höherer Pd-Beladung nicht zu beobachten (siehe vergrößerte Darstellung in Abbildung A23 im Anhang). Dies ist zum Teil auf die größere gemeinsame Oberfläche von PdO und CeO₂ durch den höheren Pd-Anteil im Vergleich zu 1wt%Pd/CeO₂ in PG151 zurückzuführen. Durch diese veränderte Oberflächenbeschaffenheit ist weniger CeO₂-Oberfläche vorhanden, bei der verbrückende Sauerstoffionen reduziert werden können. Trotzdem ist bei 5wt%Pd/CeO₂ in PG151 und 10wt%Pd/CeO₂ in PG151 eine geringere Reduzierbarkeit des CeO₂ an sich zu vermuten, da nicht die gesamte Oberfläche mit PdO belegt ist.

Der Einfluss der eben genannten Faktoren auf die Methanoxidation ist in Abbildung 61 gezeigt. Auch hier sind die PdO-Partikelgröße und die Reduzierbarkeit der CeO₂-Oberfläche als entscheidende Größen zu diskutieren.

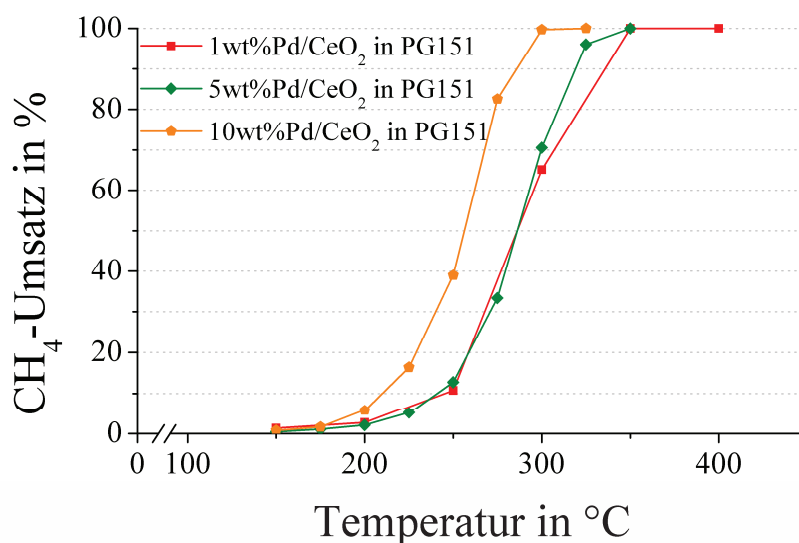


Abbildung 61: Methanoxidation an den Katalysatoren 1wt%Pd/CeO₂ in PG151, 5wt%Pd/CeO₂ in PG151 und 10wt%Pd/CeO₂ in PG151.

Im Vergleich von 1wt%Pd/CeO₂ in PG151 zu 5wt%Pd/CeO₂ in PG151 ist lediglich eine geringe Steigerung der Aktivität zu erkennen, was sich aus der geringen Differenz der PdO-Partikelgrößen von 2,6 zu 2,8 nm und der verminderten Reduzierbarkeit von 5wt%Pd/CeO₂ in PG151 ergibt. Bei 10wt%Pd/CeO₂ in PG151 bewirkt die Vergrößerung der PdO-Partikel auf 5,6 nm eine Erniedrigung des T₁₀₀-Wertes auf 305 °C. Die Verringerung der Oberflächenreduzierbarkeit des CeO₂ wird durch die deutlich gestiegene PdO-Partikelgröße

überkompensiert. Diese Zusammenhänge sind im folgenden Abschnitt anhand der TOF näher beschrieben.

Die Temperatur für vollständigen Methanumsatz von 305 °C ist insgesamt gesehen die zweitniedrigste, die für die Totaloxidation von geringen Methanmengen bisher erreicht wurde. Der Grund für diese außergewöhnliche Aktivität liegt zum einen in der sehr günstigen PdO-Partikelgröße von 5,6 nm begründet. Zum anderen ist auch die Oberfläche der CeO₂-Partikel durch die vielen Einbuchtungen sehr gut als katalytisch aktiver Träger geeignet.

4.5.4. Vergleich der Katalysatoraktivitäten anhand der turnover frequency (TOF)

Für die betrachteten Pd/CeO₂-Katalysatoren wurde bei 250 °C die turnover frequency als Quotient aus der Anzahl der umgesetzten CH₄-Moleküle und der Anzahl der Pd-Oberflächenatome berechnet (siehe Gleichung A3 im Anhang). Diese Kennzahl lässt einen direkten Vergleich der Katalysatoren untereinander zu, da die Reaktionsbedingungen in allen Versuchen gleich waren.

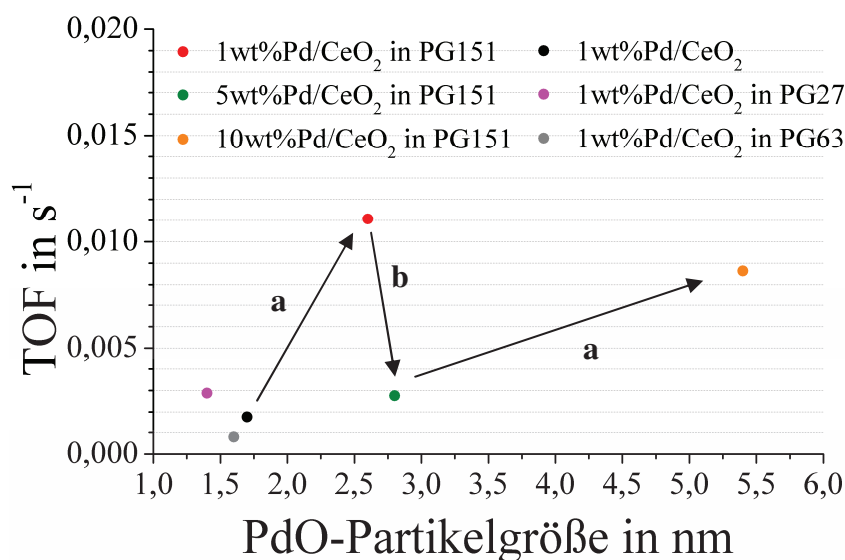


Abbildung 62: Darstellung der TOF in Abhängigkeit von der PdO-Partikelgröße. Die Pfeile zeigen erkennbare Abhängigkeiten an: a) Erhöhung der TOF durch eine gesteigerte PdO-Partikelgröße; b) Verringerung der TOF durch Verringerung der Reduzierbarkeit der CeO₂-Oberfläche im Bereich von 300 - 600 °C.

Abbildung 62 zeigt die Auftragung der berechneten turnover frequencies in Abhängigkeit von der PdO-Partikelgröße. Zwei Trends sind zu erkennen: Zum einen steigt die TOF mit

Erhöhung der PdO-Partikelgröße bei gleichbleibender Reduzierbarkeit der CeO₂-Oberfläche im Bereich von 300 bis 600 °C an (Pfeile a). Zum anderen wird die TOF durch die Verringerung der CeO₂-Reduzierbarkeit erniedrigt, was nicht durch eine leichte Steigerung der PdO-Partikelgröße ausgeglichen werden kann (Pfeil b).

Diese Aspekte allein erklären jedoch nicht vollständig die unterschiedlichen Temperaturen für 100 %igen Methanumsatz - T₁₀₀ (Zusammenstellung siehe Tabelle A8 im Anhang). Weitere wichtige Einflussfaktoren, die ebenfalls Auswirkungen auf die für vollständigen Umsatz notwendige Temperatur haben, sind die BET-Oberfläche, der Kontakt zwischen PdO und CeO₂ und der Pd-Gehalt der Katalysatoren.

Ein Beispiel für die Auswirkung der BET-Oberfläche und des Pd-Gehaltes ergibt sich aus dem Vergleich der T₁₀₀-Werte von 1wt%Pd/CeO₂ in PG63 und 1wt%Pd/CeO₂. Beide Katalysatoren unterscheiden sich in der Anwesenheit des porösen Glasträgers, der BET-Oberfläche (81,3 bzw. 116,4 m²/g) und dem Pd-Anteil (0,6 bzw 1,0 wt%). Sowohl die mittleren PdO- und CeO₂-Partikelgrößen als auch die turnover frequency bei 250 °C sind annähernd gleich. Die T₁₀₀-Werte liegen jedoch mit 550 und 415 °C deutlich auseinander.

Ein weiteres Beispiel für den Einfluss der Pd-Beladung ist der trotz der deutlich niedrigeren TOF gleiche T₁₀₀-Wert von 5wt%Pd/CeO₂ in PG151 verglichen mit 1wt%Pd/CeO₂ in PG151. Die Erhöhung des Pd-Anteils bewirkt bei gleichbleibender Partikelgröße auch eine Erhöhung der Pd-Oberfläche und damit der Anzahl katalytisch aktiver Zentren, an denen die CH₄-Oxidation stattfinden kann. Obwohl die Aktivität der einzelnen Zentren nicht vom Pd-Gehalt abhängt, wird der Umsatz durch die größere Zahl der Zentren gesteigert.

Sehr interessant ist ebenfalls die am Katalysator SI-1wt%Pd/CeO₂ in PG151 erreichte TOF von $8,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, die fast identisch mit derjenigen von 10wt%Pd/CeO₂ in PG151 ist. Die Reaktivität der PdO-Zentren wird folglich nicht nur durch die PdO-Partikelgröße beeinflusst, sondern auch durch den Kontakt zwischen PdO und CeO₂. In einer theoretischen Studie von Mayernick et al. wurde mittels Berechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie bereits gezeigt, dass an der (1 1 1)-Oberfläche von Pd_xCe_{1-x}O₂ die Methanoxidation eine geringere Aktivierungsenergie besitzt als an verschiedenen Pd-Kristallflächen.^[220] Dieser Fakt deckt sich gut mit der gesteigerten TOF von SI-1wt%Pd/CeO₂ in PG151, hervorgerufen durch den Einbau des PdO in den CeO₂-Kristalliten über simultane Imprägnierung.

Insgesamt zeigt die Auswertung der turnover frequencies einige Zusammenhänge zwischen katalytischer Aktivität pro Pd-Oberflächenatom und Katalysatoreigenschaften, wie PdO-Partikelgröße und CeO₂-Reduzierbarkeit, auf. Welche Faktoren letztlich für die Aktivität der Katalysatoren bei möglichst niedriger Temperatur sorgen, lässt sich jedoch nicht

ausschließlich anhand der TOF vorhersagen. Weitere Einflussgrößen wie die BET-Oberfläche, die Pd-Beladung und der Kontakt zwischen PdO und CeO₂ müssen ebenfalls in diese Betrachtung einbezogen werden. Die ermittelten Zusammenhänge zeigen, dass beim untersuchten Katalysatorsystem eine PdO-Partikelgröße im Bereich von 2,5 bis 5 nm, eine hohe Reduzierbarkeit der CeO₂-Oberfläche im Bereich von 300 bis 600 °C und eine hohe BET-Oberfläche positiven Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren haben.

4.5.5. Laufzeitstabilität

Ein entscheidendes Kriterium für die industrielle Anwendung eines Katalysators ist in den meisten Fällen die Langzeitstabilität. Gerade im Bereich der Abgasreinigung wird eine konstante Aktivität über die gesamte Laufzeit benötigt, die oft mehrere Jahre beträgt. Die Vorab-Untersuchung eines Katalysators über einen solchen Zeitraum ist selbst in der Industrie meist nicht möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Testzeitraum von 50 Stunden gewählt, in dem der Methanumsatz bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen gemessen wurde. Als Katalysatoren wurden der Referenzkatalysator 1wt%Pd/CeO₂ in PG151, der Katalysator 1wt%Pd/CeO₂ ohne porösen Glaträger und 10wt%Pd/CeO₂ in PG151 gewählt. Da das Ziel bei dieser Reaktion die vollständige Vermeidung von CH₄-Emissionen ist, wurden die Reaktionstemperaturen für den Laufzeitversuch den jeweiligen Katalysatoren angepasst. So fand die Austestung jeweils bei der Temperatur statt, bei der vollständiger Umsatz erreicht wurde (T₁₀₀). Die Reaktionstemperaturen waren dementsprechend 305 °C bei 10wt%Pd/CeO₂ in PG151, 350 °C bei 1wt%Pd/CeO₂ in PG151 und 415 °C bei 1wt%Pd/CeO₂.

In Abbildung 63 sind die gemessenen Werte für den Methanumsatz über eine Laufzeit von 50 Stunden aufgetragen. Innerhalb der Messzeit findet bei 1wt%Pd/CeO₂ ein stetiger Aktivitätsverlust statt, so dass nach 50 Stunden nur noch ein Methanumsatz von 96,5 % vorliegt. Bei 10wt%Pd/CeO₂ in PG151 sinkt die Aktivität etwas langsamer, so dass die Restaktivität am Ende des Tests bei etwa 97,3 % liegt. Der Referenzkatalysator verliert über den betrachteten Zeitraum ebenfalls an Aktivität. Die Differenz beträgt hier allerdings nur 0,7 %.

Untersuchungen der Katalysatoren nach der Reaktion zeigen, dass sich sowohl PdO- als auch CeO₂-Partikelgröße nicht geändert haben. Eine Desaktivierung durch diese Faktoren ist demnach unwahrscheinlich. Auf allen Katalysatoren sind jedoch mittels Elementaranalyse geringe Spuren Kohlenstoff zu finden. Die Anteile an C steigen von 1wt%Pd/CeO₂ in PG151

mit 0,07 % zu 10wt%Pd/CeO₂ in PG151 mit 0,12 % und 1wt%Pd/CeO₂ mit 0,16 %. Da die Aktivitätsverluste ebenfalls in dieser Reihenfolge ansteigen, lässt sich ein Zusammenhang vermuten.

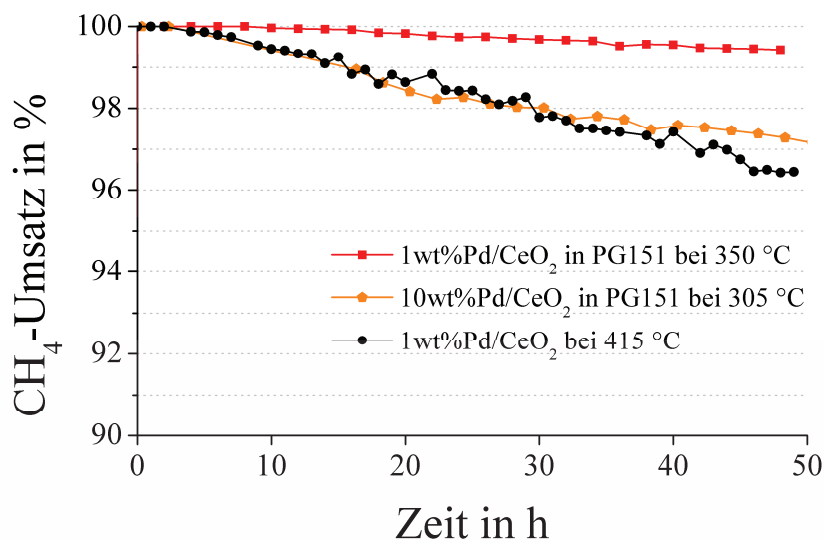


Abbildung 63: Methanumsatz über eine Laufzeit von 50 Stunden für die Katalysatoren 1wt%Pd/CeO₂ in PG151, 1wt%Pd/CeO₂ und 10wt%Pd/CeO₂ in PG151.

Die Ablagerung von Kohlenstoff an Edelmetallkatalysatoren ist eine bekannte Tatsache.^[260] Ein verhältnismäßig hoher Grad an C-Ablagerungen beim Katalysator ohne porösen Glasträger könnte auf eine geringere Sauerstoffionen-Beweglichkeit des CeO₂ durch den fehlenden Kontakt zum SiO₂ zurückgeführt werden. So wird, wie schon in Abschnitt 4.5.2. diskutiert, die Sauerstoffionen-Beweglichkeit durch den engen Kontakt mit dem Glasträger erhöht, was zu einer Unterdrückung der Nebenreaktionen führen könnte. Um zu prüfen, ob tatsächlich eine allmähliche C-Ablagerung für die Katalysatordesaktivierung verantwortlich ist und ob die Anwesenheit des Glasträgers hierauf Einfluss hat, müsste die Testzeit deutlich erhöht werden.

Ein wichtiger Vergleich, der ebenfalls gezogen werden soll, betrifft den 2 wt%Pd/CeO₂ Katalysator, der von der Gruppe um Xiao hergestellt wurde und bereits bei 300 °C vollständigen Methanumsatz erreichen konnte.^[209] In der entsprechenden Veröffentlichung wurden ebenfalls Studien zur Laufzeitstabilität durchgeführt. Hier findet sich für den betrachteten Katalysator allerdings ein Aktivitätsverlust von 6,6 % innerhalb von 16 Stunden. Die Ursache hierfür wird nicht genannt. Verglichen mit diesen Werten weisen die hier gezeigten Katalysatoren eine deutlich erhöhte Stabilität auf. Eine Begründung dafür kann aufgrund der mangelnden Kenntnis der Deaktivierungsursache nicht gegeben werden.

4.6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Untersuchung wurden 7 Katalysatoren für die Totaloxidation von Methan synthetisiert, charakterisiert und getestet.

Als zusätzliches Trägermaterial für die Katalysatoren bestehend aus Palladiumoxid auf Ceroxid wurden poröse Gläser verwendet. Variationen bezüglich der Synthesemethode, der Porengröße des Glases und des Palladiumgehaltes wurden durchgeführt und auf ihren Einfluss auf Struktur und Eigenschaften der Katalysatoren untersucht. Als Charakterisierungsmethoden fanden REM, TEM, EDX, XRD, H₂-TPR, CO-Chemisorption und N₂-Adsorption Anwendung.

Die Synthese von CeO₂ im porösen Glas wurde über die Tränkung mit einer Schmelze von Cernitrat durchgeführt. Pd wurde über eine daran angeschlossene Trockenimprägnierung mit Palladiumnitratlösung aufgebracht. Die erhaltenen Katalysatoren wiesen CeO₂- und PdO-Partikelgrößen im Bereich von 17 - 23 nm bzw. 1,4 - 5,6 nm auf.

Die Versuche zur Methanoxidation an den synthetisierten Katalysatoren wurden hinsichtlich der turnover frequency (TOF) und der notwendigen Temperatur für vollständigen Umsatz (T₁₀₀) ausgewertet. Es zeigte sich, dass über die Variation der Synthesemethode eine deutliche Verbesserung der Katalysatoraktivität erreichbar ist. Auf Basis der TOF bei 250 °C wurde der Katalysator bestehend aus 1 wt% Pd auf CeO₂ in einem porösen Glas mit 151 nm Porendurchmesser (1wt%Pd/CeO₂ in PG151) als am aktivsten ermittelt. Dieser Katalysator erreichte vollständigen Methanumsatz bei einer Temperatur von 350 °C mit einer TOF von $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Anhand der berechneten TOF-Werte konnten PdO-Partikelgröße und Reduzierbarkeit der CeO₂-Oberfläche als wichtige Einflussfaktoren ermittelt werden. Bei Gleichbleiben des jeweils anderen Faktors erhöht sich die TOF sowohl durch Erhöhung der PdO-Partikelgröße als auch der CeO₂-Reduzierbarkeit. Die Verringerung der Porengröße des porösen Glases bewirkt sowohl eine Steigerung der Reduzierbarkeit, und damit der Reaktivität des CeO₂-Trägers, als auch eine Erniedrigung der PdO-Partikelgröße, weshalb kein genereller Trend anhand der TOF erkennbar ist.

Hinsichtlich des T₁₀₀-Wertes wurde der aktivste Katalysator, 10wt%Pd/CeO₂ in PG151, durch die Erhöhung des Palladium-Gehaltes auf 10 wt%, und damit verbunden der PdO-Partikelgröße auf 5,6 nm, erhalten. Die für vollständigen Umsatz notwendige Reaktionstemperatur von 305 °C ist entsprechend der Literaturlauswertung im Bereich der niedrigsten Temperatur, die bisher für die Totaloxidation von Methan erreicht wurde.

Die Untersuchungen zur Laufzeitstabilität zeigten, dass die Katalysatoren 1wt%Pd/CeO₂ in PG151 und 10wt%Pd/CeO₂ in PG151 deutlich stabiler als ein Vergleichskatalysator von Xiao et al.^[209] bestehend aus 2 wt% Pd auf CeO₂ sind. Der Methanumsatz verringerte sich innerhalb von 50 Stunden lediglich um 0,7 bzw. 3 %, wohingegen der Vergleichskatalysator innerhalb von 16 Stunden 6,6 % Umsatz einbüßt. Um die Anwendbarkeit der Katalysatoren in einem realen System zu simulieren, wären Studien zur Aktivitätsverringerng durch Wasser und zur Regenerierbarkeit interessant.

5. Fazit

Die Herstellung verschiedener Eisenmolybdat-Morphologien mit Hilfe von hydrothormaler Synthese zeigte deutlich den Einfluss der Syntheseparameter sowohl auf Struktur und Eigenschaften, als auch auf die katalytische Aktivität. So wurde durch den Zusatz von Ethanol zur Kristallisationslösung eine thermisch stabile Eisenmolybdat-Morphologie erhalten, die für die Oxidation von Methan eingesetzt werden konnte. Weitere Variationen der Katalysatoreigenschaften, wie BET-Oberfläche und Partikelgröße, wurden über die Verwendung anderer verschieden konzentrierter Additive erreicht. Trotz der thermischen Stabilität des unter Zusatz von Ethanol synthetisierten Katalysators zeigte die Verwendung für die Oxidation von Methan, dass eine Anwendung zur selektiven Herstellung von Formaldehyd sehr unwahrscheinlich ist. Einerseits war beim Kontakt mit dem Reaktionsgasgemisch eine zumindest teilweise Zersetzung zu beobachten, andererseits waren die Ausbeuten im Vergleich zu VO_x oder MoO_x-Katalysatoren wesentlich geringer. Trotzdem erscheint die Verwendung der hergestellten Katalysatoren für andere Oxidations- oder Isomerisierungsreaktionen bei tieferen Temperaturen, besonders durch die geringe CO₂-Selektivität und die hohe BET-Oberfläche, sehr vielversprechend.

Bei den fünf hergestellten CeO₂-Katalysatoren konnte gezeigt werden, dass die Synthesemethode deutlichen Einfluss auf die Materialeigenschaften und die Katalysator-Selektivität besitzt. So wurden sowohl Variationen hinsichtlich BET-Oberfläche und Partikelgröße erzielt, als auch sehr unterschiedliche Reduzierbarkeiten. Besonders hervorzuheben ist die bei zwei Katalysatoren vorhandene Wasserstoffspeicherfähigkeit. Bei der Oxidation von Methan wurde an den synthetisierten CeO₂-Katalysatoren vornehmlich CO₂ gebildet. Die katalytische Aktivität hing jedoch stark vom verwendeten Ausgangssalz ab. Insgesamt gesehen sind die synthetisierten Katalysatoren bereits bei relativ niedrigen Temperaturen sehr aktiv, weshalb ebenfalls eine Anwendung als Trägermaterial für

Edelmetallkatalysatoren im Rahmen einer katalytischen Nachverbrennung denkbar wäre. Auch hier sollte der Einfluss der Synthese des Trägermaterials auf die katalytische Aktivität des gesamten Katalysatorsystems zu interessanten Erkenntnissen führen. Außergewöhnlich war die an einem der Katalysatoren erzielte Selektivität zu C₂-Kupplungsprodukten von mehr als 40 %, was sehr deutlich über den für CeO₂ bekannten Werten liegt. Weitere Untersuchungen zur oxidativen Kupplung von Methan wären besonders an diesem Katalysator wünschenswert um gegebenenfalls eine weitere Verschiebung der Selektivität zu den Kupplungsprodukten zu erreichen. So sind beispielsweise durch Dotierung mit anderen Metallen weitere Verbesserungen zu erwarten.

Als herausragendes Ergebnis können die zur Totaloxidation von Methan eingesetzten Katalysatoren, bestehend aus Palladium, Ceroxid und porösem Glas, angesehen werden. Für dieses Katalysatorsystem stand die Katalysatoraktivität im Fokus der Betrachtung. Die sehr niedrigen Temperaturen von 305 bzw. 350 °C, die an den Katalysatoren 10wt%Pd/CeO₂ in PG151 und 1wt%Pd/CeO₂ in PG151 für eine vollständige Oxidation des Methans zum CO₂ ausreichen, sind im Bereich der niedrigsten aus der Literatur bekannten. Zusätzlich zeichnen sich die Katalysatoren durch eine sehr gute Laufzeitstabilität aus. Die Zusammenhänge zwischen Struktur, Eigenschaften und katalytischer Aktivität wurden bei diesem Katalysatorsystem durch die gezielte Variation von Synthesemethode, Glasporendurchmesser und Palladium-Gehalt erhalten. Diese Erkenntnisse bilden eine aussichtsreiche Basis für die Weiterentwicklung der Katalysatoren in Richtung der technischen Anwendung für die Abgasnachbehandlung.

Anhang

A.1. Analysenmethoden

Im folgenden Abschnitt sind die für die Charakterisierung der Katalysatoren verwendeten Analysenmethoden und -geräte aufgeführt.

Tabelle A1: Übersicht über die verwendeten Analysengeräte

Analysemmethode	Gerät	Anmerkungen
ICP	Varian 715-ES ICP Emissionsspektrometer (Varian)	Auflösung der Proben vorab in einer Mischung aus Flusssäure und Königswasser in einer Mikrowelle bei 200 °C und 80 bar
TG	STA 449 F3 Jupiter Thermowaage (Netzsch)	-
BET	ASAP 2010 (Micromeritics)	Verwendet für die Eisenmolybdat-Katalysatoren
BET	NOVA 4200e (Quantachrome, Odelzhausen)	Verwendet für die CeO ₂ - und Pd/CeO ₂ -Katalysatoren
CHNS-Analyse	Microanalysator TruSpec CHNS (Leco Corporation, USA)	-
XRD	STADI P transmission diffractometer (STOE, Darmstadt)	Proben wurden gemörsert; CuK α Strahlung mit $\lambda = 0.15406$ nm
TEM	JEM-ARM200F (JEOL)	Abweichungskorrektur von CESCOR (CEOS) für die STEM-Anwendungen
REM, EDX	DSM 960A, (Carl Zeiss, Oberkochen)	-
REM, EDX	JEOL 7401F instrument (JEOL)	Verwendet für die Pd/CeO ₂ -Katalysatoren

Kristallitgrößenabschätzung mit Hilfe der Scherrer-Gleichung^[105]:

Gleichung A1 zeigt den entsprechenden mathematischen Zusammenhang, der jedoch nur unterhalb einer Kristallitgröße von 150 bis 200 nm gilt.^[106] Dabei sind die verwendeten Größen die Konstante K, die bei der Berechnung aus der ebenfalls benötigten Halbwertsbreite der Reflexe (FWHM) 0,89 beträgt^[106], die Wellenlänge λ der verwendeten Röntgenstrahlung und die Reflexposition x . Zu beachten ist, dass sowohl Halbwertsbreite als auch Reflexposition, die durch die Messung in 2ϑ geliefert werden, halbiert und in Bogenmaß umgerechnet werden müssen. Mit den eingesetzten Werten für K und λ (bei der verwendeten Cu K α -Strahlung 0,154 nm) und den Umrechnungsfaktoren ergibt sich die vereinfachte Gleichung A2, in die FWHM und x als gemessene 2ϑ -Werte eingefügt werden können.

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos x}$$

Gleichung A1

$$d = \frac{15,706 \text{ nm}}{FWHM \cdot \cos \frac{x \cdot \pi}{360^\circ}}$$

Gleichung A2

d: Kristallitgröße

K: Konstante

λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung

FWHM: Halbwertsbreite

x : Reflexposition

Formaldehyd-Titration:

Zur Titration von Formaldehyd wurde zunächst 0,2 M Schwefelsäure (hergestellt aus ROTIPURAN "r" 98 %, Carl Roth) in eine 25 ml Bürette gefüllt. 10 ml der Auffanglösung wurden in einem 10 ml Becherglas vorgelegt und mit 10 ml frisch hergestellter, 1 M Natriumsulfitlösung (Na₂SO₃: Merck, wasserfrei, p.A.) versetzt. Von der Indikatorlösung bestehend aus 0,1 g Thymolphthalein (Laborbestand, ohne Herstellerangabe) in 10 ml Ethanol wurden 3 bis 4 Tropfen hinzugefügt, wodurch sich eine blaue Färbung einstellte. Unter Schwenken wurde die Lösung zunächst gut durchmischt und anschließend mit der Schwefelsäure bis zur Entfärbung titriert.

Dynamische CO-Chemisorption:

CO-Chemisorptionsmessungen wurden mit einem AutoChem 2920 von Micromeritics durchgeführt. Alle Proben wurden dazu zunächst bei 300 °C in einem Gasgemisch aus 5 % O₂ in He nachoxidiert und anschließend von dieser Temperatur unter Schutzgas auf Raumtemperatur abgekühlt. Ebenfalls bei 300 °C wurden die Proben darauf folgend zunächst mit 5 % H₂ in He reduziert und wiederum unter Schutzgas abgekühlt.

Die Bestimmung der CO-Adsorption erfolgte bei Raumtemperatur mit einer Pulsdosierung von 20 % CO in He. Der Gasverbrauch wurde als Differenz der einzelnen CO-Pulse zum konstanten Endwert berechnet. Für die Stöchiometrie von Pd zu CO wurde zur Berechnung der Pd-Partikelgrößen der Faktor 1 verwendet.

Berechnung der turnover frequency (TOF):

Die turnover frequency (siehe Gleichung A3) ist ein Maß dafür wie viele Moleküle Edukt pro aktivem Metallzentrum zum gewünschten Produkt umgesetzt werden. Im Fall der Totaloxidation von Methan an den Pd/CeO₂-Katalysatoren tritt als Reaktionsprodukt (neben H₂O) nur CO₂ auf, so dass die Selektivität 100 % beträgt und nicht extra berücksichtigt werden muss. Die Anzahl der aktiven Metallzentren entspricht hier der mittels CO-Chemisorption bestimmten Anzahl an Oberflächen-Palladiumatomen.

$$\text{TOF} = \frac{\dot{V}(\text{CH}_4) \cdot X(\text{CH}_4)}{V_m \cdot m(\text{Kat}) \cdot n(\text{Pd-Oberfl.})}$$

Gleichung A3

$\dot{V}(\text{CH}_4)$: Methan-Volumenstrom

$X(\text{CH}_4)$: Methan-Umsatz

V_m : Molares Gasvolumen

$m(\text{Kat})$: Masse an Katalysator im Reaktor

$n(\text{Pd-Oberfl.})$: Stoffmenge von Oberflächen-

Palladiumatomen pro g Katalysator

Das molare Gasvolumen wurde nach dem idealen Gasgesetz ausgehend von 25 °C und 101,325 kPa berechnet.

Wasserstoff-temperaturprogrammierte Reduktion (H₂-TPR):

Zur Bestimmung der Reduzierbarkeit der Proben wurden diese zunächst an Luft auf 500 °C aufgeheizt. Anschließend wurden jeweils 50 mg einer Probe in Festbett-Quarzreaktoren mit einem inneren Durchmesser von 6 mm gefüllt und in einem Gasfluss von 5 % H₂ in Argon auf 650 °C aufgeheizt (Heizrate: 10 K·min⁻¹). Die Proben wurden 15 Minuten bei dieser Temperatur gehalten und anschließend unter Luft auf 50 °C abgekühlt. Beide Gasflüsse betrugen jeweils 10 ml·min⁻¹. Die Aufzeichnung von Wasserstoff-Verbrauch und Wasser-Bildung erfolgte on-line mit einem OmniStar Massenspektrometer der Firma Pfeiffer Vacuum.

Gasflussregler:

Für die Messungen zur Oxidation von Methan an Eisenmolybdat- und Ceroxid-Katalysatoren wurden Gasflussregler der Marke MKS Instruments vom Typ 1179AX12CS 1BK verwendet (100 ml·min⁻¹). Bei der Totaloxidation an geträgerten Pd/CeO₂-Katalysatoren fanden folgende Regler Anwendung: CH₄: Bronkhorst F-200DZ-FA-11-V (3 ml·min⁻¹), O₂ und N₂: MKS Instruments 1259CC-00050SV (50 ml·min⁻¹) bzw. 1179AX12CS 1BK (100 ml·min⁻¹).

Gaschromatographie:

Für fast alle Messungen wurde ein HP6890 mit zwei Säulen verwendet. Die erste Säule war eine HP-Plot Molsieb 5 Å von Agilent (19091P-MS8) mit einer Länge von 30 m, einem Durchmesser von 320 µm und einer Filmdicke von 25 µm. Die zweite Säule bestand in einer GS-Q der Firma J & W (113-3432) mit identischen Abmessungen. Beide Säulen wurden über eine gemeinsame, kontinuierlich vom Gasgemisch durchströmte, 250 µl Probenschleife mit dem zu analysierenden Gas versorgt. Zum Zeitpunkt der Probennahme (alle 10 Minuten) wurde über zwei Ventile der Inhalt der Probenschleife auf die angeschlossenen Säulen gelenkt. Das Temperaturprofil, das bei jeder Messung im Ofen durchlaufen wurde, ist wie folgt: 3 min halten bei 50 °C, mit 50 K·min⁻¹ aufheizen auf 220 °C und bei dieser Temperatur für 2 min halten.

Für die Messungen der Eisenmolybdat-Proben Referenz Otsuka und EM o. Z. wurde ein anderer GC verwendet - HP7890. Die eingebauten Säulen sind 1. eine GS-CARBONPLOT von Agilent (113-3133) mit einer Länge von 30 m, einem Durchmesser von 320 µm und einer

Filmdicke von 3 μm und 2. eine 5 \AA Molsieb-Säule von Agilent (CP1306) mit den Abmessungen 1,5 m (Länge) \cdot 1/16" (Außendurchmesser) \cdot 1,0 mm (Innendurchmesser). Zu beachten ist hier, dass beide Säulen mit unterschiedlich großen Probenschleifen verbunden sind, die GS-CARBONPLOT mit einer Schleife mit 250 μl Volumen und die Molsieb-Säule mit einer Schleife mit 50 μl Volumen. Das verwendete Temperaturprofil des Ofens besteht aus einer Haltezeit von 2 min bei 50 $^{\circ}\text{C}$, einem Aufheizvorgang mit 50 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ bis 240 $^{\circ}\text{C}$ und daran angeschlossen einer Haltezeit von 1,7 min.

Bei beiden Gaschromatographen war die Molsiebsäule zur Detektion mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) verbunden, während der Gasanteil der GS-Q-Säule über einen Methanisator (Ni-Katalysator) geleitet und anschließend mittels Flammenionisation (FID) detektiert wurde. Die nicht vom Gaschromatographen verwendeten Gasanteile wurden über einen Abzug abgesaugt.

A.2. Datenverarbeitung

Im folgenden Abschnitt soll kurz beschrieben werden, wie die bei der Methanoxidation bei konstanter Temperatur an Eisenmolybdat- und CeO_2 -Katalysatoren mittels GC erhaltenen Messwerte behandelt und daraus die verwendeten Kenngrößen berechnet wurden. Tabelle A2 zeigt dazu exemplarisch Messungen an EM EtOH bei einem CH_4 -Anteil von 75 %. Der Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden Messungen betrug jeweils 10 Minuten. Die Werte wurden entsprechend des Volumens in der 250 μl Probenschleife ausgegeben. Im Anschluss an die dritte Messung erfolgte die Befüllung des Auffangbehälters mit dem Ethanol/Wasser-Gemisch. Dies führte kurzzeitig zu einer Öffnung des Systems zur Raumluft und damit einer Veränderung der gemessenen Gaszusammensetzung. Die drei darauf folgenden Messwerte konnten dementsprechend nicht zur Auswertung verwendet werden. Aus Tabelle A2 ist ersichtlich welches Gas an welchem Detektor quantitativ bestimmt wurde. Methan und CO konnten sowohl am FID als auch am TCD detektiert werden. Aufgrund der höheren Genauigkeit wurden jedoch die Messwerte vom TCD ausgewertet.

Tabelle A2: Auszug aus den GC-Messwerten mit Zuordnung der Gase zu den Detektoren (blau - TCD, rot - FID). Grau hinterlegte Felder gehen aufgrund der vorherigen Öffnung des Systems nicht mit in die Auswertung ein.

Temperatur in °C	V H ₂ in µl	V O ₂ in µl	V N ₂ in µl	V CH ₄ in µl	V CO in µl	V CO ₂ in µl	V C ₂ H ₄ in µl	V C ₂ H ₆ in µl
25	0,000	13,354	51,439	183,115	0,000	0,000	0,000	0,000
25	0,000	12,810	50,001	178,944	0,000	0,000	0,000	0,000
25	0,000	12,534	49,811	178,740	0,000	0,000	0,000	0,000
750	0,070	10,780	60,841	169,923	0,613	0,598	0,002	0,021
750	0,310	5,491	54,430	173,051	1,400	0,430	0,011	0,099
750	0,445	4,162	52,467	175,264	1,717	0,368	0,014	0,136
750	0,433	3,094	51,171	172,778	7,279	0,341	0,018	0,153

Da bei der Einspritzung in den GC die Gesamtgasmenge teilweise schwankt, ist hier eine Korrektur der Messwerte nötig. Diese gleicht ebenfalls die Erniedrigung der Gasmenge durch die Entstehung von Wasser und Formaldehyd aus. Dazu wird der nicht an der Reaktion beteiligte Stickstoff als Referenz verwendet und zur Ermittlung der Volumenänderung herangezogen. Aus den bei 25 °C aufgenommenen Messwerten V(N₂) wird der Mittelwert gebildet und als Basis (V₀(N₂)) genutzt. Mit Hilfe von Gleichung A4 werden die bei höheren Temperaturen erhaltenen Werte für die Gasvolumina der verschiedenen Komponenten (V(x)) an die veränderte Gasmenge angepasst. So ergeben sich die korrigierten Volumina V_{kor}(x), die für die Berechnung von Umsätzen und Selektivitäten verwendet werden können.

$$V_{\text{kor}}(x) = \frac{V(x) \cdot V_0(N_2)}{V(N_2)}$$

Gleichung A4

V(x): Volumen des Gases x

V_{kor}(x): korrigiertes Volumen des Gases x

V₀(N₂): Volumen von N₂ bei 25 °C Ofentemperatur

Wichtige, zur Auswertung verwendete Kenngrößen sind CH₄- und O₂-Umsatz und die Selektivitäten zu den jeweiligen Reaktionsprodukten. Der Methanumsatz berechnet sich aus dem korrigierten Messwert V_{kor}(CH₄) und dem analog zum Stickstoff bei 25 °C berechneten Basiswert V₀(CH₄) entsprechend Gleichung A5.

$$X(\text{CH}_4) = \frac{V_0(\text{CH}_4) - V_{\text{kor}}(\text{CH}_4)}{V_0(\text{CH}_4)}$$

Gleichung A5

$X(\text{CH}_4)$: CH_4 -Umsatz

$V_{\text{kor}}(\text{CH}_4)$: korrigiertes Volumen von Methan

$V_0(\text{CH}_4)$: Volumen von Methan bei 25 °C Ofen-
temperatur

Die Berechnung des Sauerstoff-Umsatzes erfolgt analog. Die Auswertung der Selektivitäten erfolgt von Methan ausgehend und ist beispielhaft in Gleichung A6 für CO_2 gezeigt.

$$S(\text{CO}_2) = \frac{V_{\text{kor}}(\text{CO}_2) - V_0(\text{CO}_2)}{V_0(\text{CH}_4) - V_{\text{kor}}(\text{CH}_4)}$$

Gleichung A6

$S(\text{CO}_2)$: Selektivität zu CO_2

$V_{\text{kor}}(\text{CO}_2)$: korrigiertes Volumen von CO_2

$V_0(\text{CO}_2)$: Volumen von CO_2 bei 25 °C Ofen-
temperatur

Bei Ethen und Ethan ist zusätzlich noch der Stöchiometriefaktor zu berücksichtigen, weshalb der als Zähler in Gleichung A6 verwendete Messwert $V_{\text{kor}}(x)$ mit 2 multipliziert wird.

Die Ausgabe der Selektivitäten erfolgt, analog zu der Vorgehensweise von Otsuka et al.^[40], normiert auf einen Gesamtwert von 100 %. Diese Darstellungsweise ist angebracht, da bereits geringe Schwankungen im Methanfluss bei den vorliegenden geringen Umsätzen zu sehr großen Schwankungen der Selektivitäten führen, obwohl sich die Reaktionsbedingungen nur marginal verändert haben. Über den erhaltenen Quotient aus berechneter und gemessener Gesamtselektivität wird entsprechend auch der Methanumsatz korrigiert. Dieses Verfahren ist allerdings nur anwendbar, wenn alle Produkte hinreichend genau quantifiziert wurden. Eine gewisse Ungenauigkeit resultiert daraus, dass die HCHO -Selektivität nicht mittels Gas-analytik bestimmt wurde und so als feste Größe über den gesamten Messzeitraum betrachtet werden muss.

Die Ausbeute Y der einzelnen Reaktionsprodukte ergibt sich als Produkt aus Edukt-Umsatz und der Selektivität zum jeweiligen Reaktionsprodukt.

Bei den Messungen zur Oxidation von Methan an CeO_2 -Katalysatoren (Kapitel 3.3.) wurde das selbe Verfahren einschließlich der Normierung der Gesamtselektivität auf 100 % angewendet. Der einzige Unterschied besteht bei den temperaturabhängigen Messungen. Hier wurden von den drei pro Temperatur durchgeführten Messungen jeweils die letzten beiden für die Auswertung verwendet.

A.3. Zusätzliche Grafiken und Tabellen

A.3.1. Synthese thermisch stabiler Eisenmolybdat-Morphologien und deren Verhalten bei der katalytischen Oxidation von Methan

Im folgenden Abschnitt befinden sich zusätzliche Daten und Abbildungen als ergänzende Informationen zum Kapitel 2.

Tabelle A3: Übersicht der Zusätze für die Synthese der Eisenmolybdat-Aggregate. Die mit einem * gekennzeichneten Ausbeuten kommen aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit der Zusatzstoffe und deren Verbleib im Produkt zustande.

Probe	T in °C	Zusatz	Zusatz-Hersteller und Reinheit	c in mol·l ⁻¹	Ausbeute in %
Synthese in 100 ml H ₂ O					
1	140	-	-	-	90-93
2	140	PVP (M _w ≈ 8.000 g·mol ⁻¹)	Alfa Aesar, 98 %	0,02	92-96
3	140	PVP (M _w ≈ 8.000 g·mol ⁻¹)	Alfa Aesar, 98 %	0,04	93-97
4	140	Urotropin	Merck, 99 %	0,02	120*
5	200	Urotropin	Merck, 99 %	0,02	97
6	140	Dodecylamin	Merck, 99 %	0,02	116*
7	200	Dodecylamin	Merck, 99 %	0,02	95
8	140	Ethylendiamin	Sigma Aldrich, 99 %	0,02	108*
9	140	Triethylamin	Merck, 99 %	0,02	108*
10	140	Polyvinylsäure (M _w ≈ 72.000 g·mol ⁻¹)	Biochemica, 98 %	0,02	93
11	140	Ethanolamin	Acros, 99 %	0,02	94
12	140	Diethanolamin	LC Apola, k. A.	0,02	105*
Synthese in 100 ml H ₂ O und 50 ml EtOH					
13	140	-	-	-	93-99

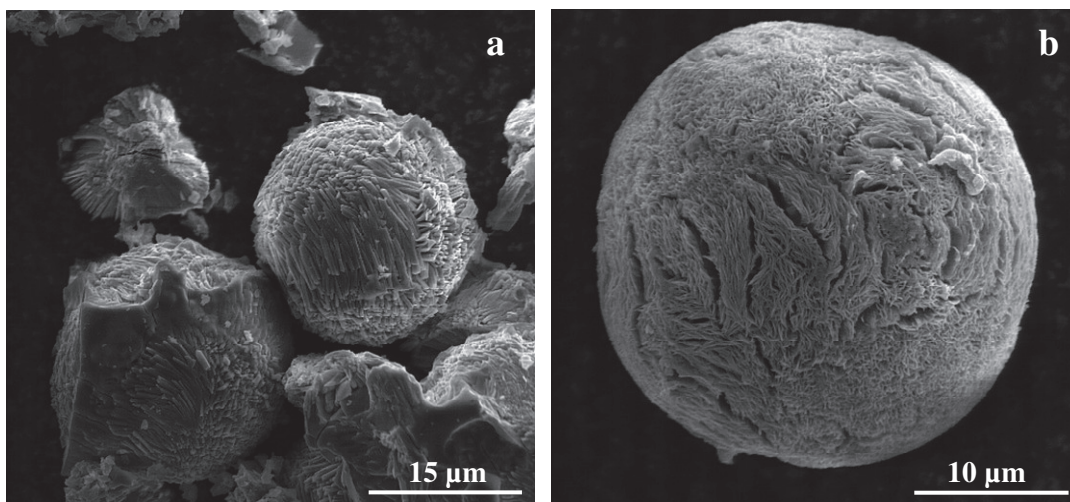


Abbildung A1: Bei 140 °C unter Zusatz von $0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Urotropin gebildete Eisenmolybdat-Agglomerate.

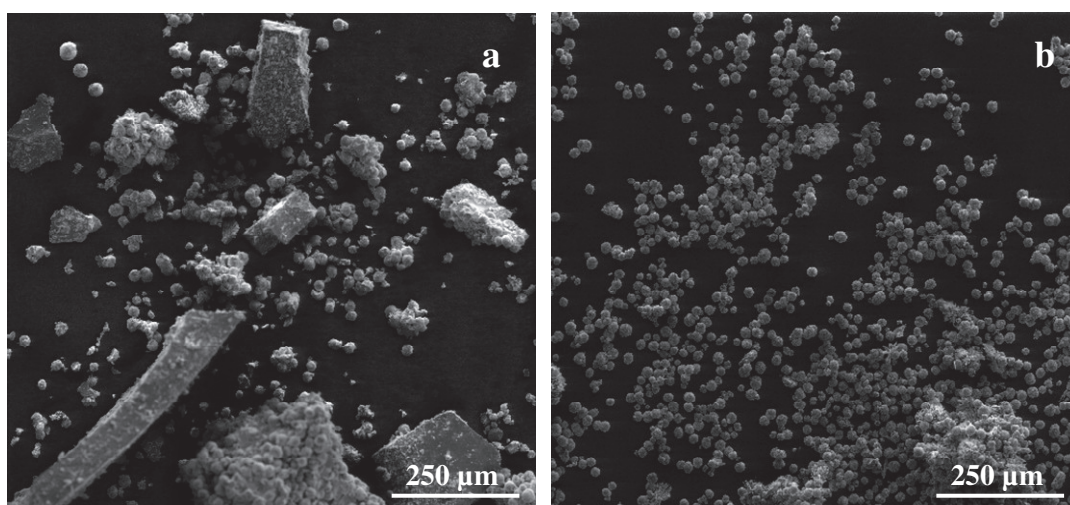


Abbildung A2: Übersichtsbilder: Eisenmolybdat-Agglomerate nach hydrothormaler Kristallisation unter Zusatz von $0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Urotropin bei 140 (a) bzw. 200 °C (b).

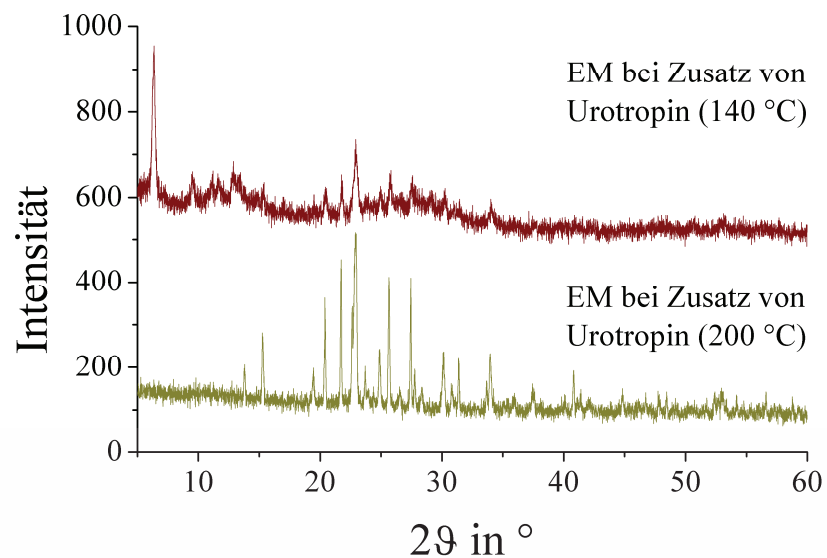


Abbildung A3: Diffraktogramme der Produkte der hydrothermalen Synthese unter Zusatz von Urotropin bei 140 und 200 °C.

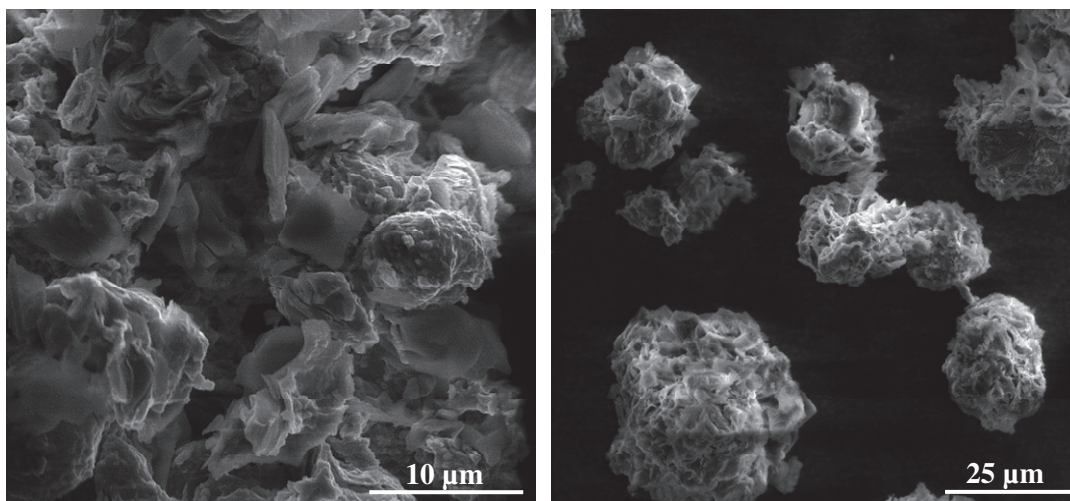


Abbildung A4: Großteils nicht in Aggregaten angeordnetes Eisenmolybdat aus hydrothermalen Synthese mit 0,02 mol·l⁻¹ Dodecylamin bei 140 °C.

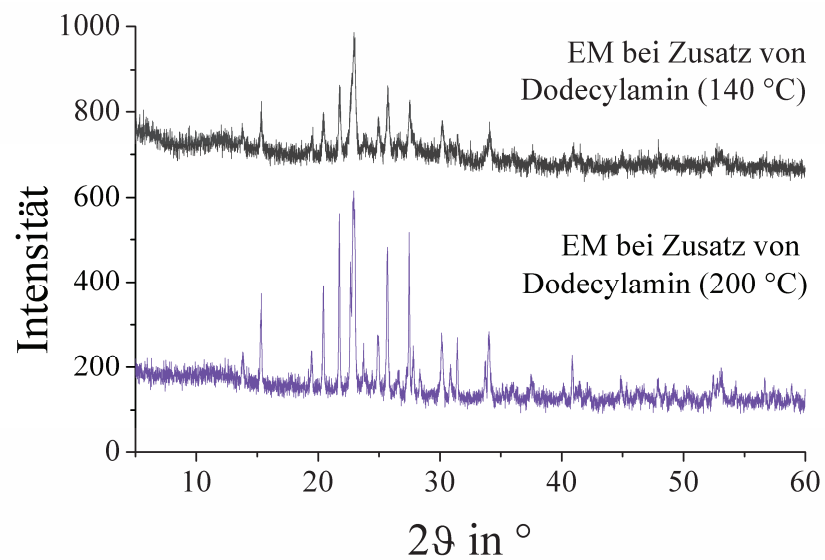


Abbildung A5: Diffraktogramme der Produkte der hydrothermalen Synthese unter Zusatz von Dodecylamin bei 140 und 200 $^\circ$ C.

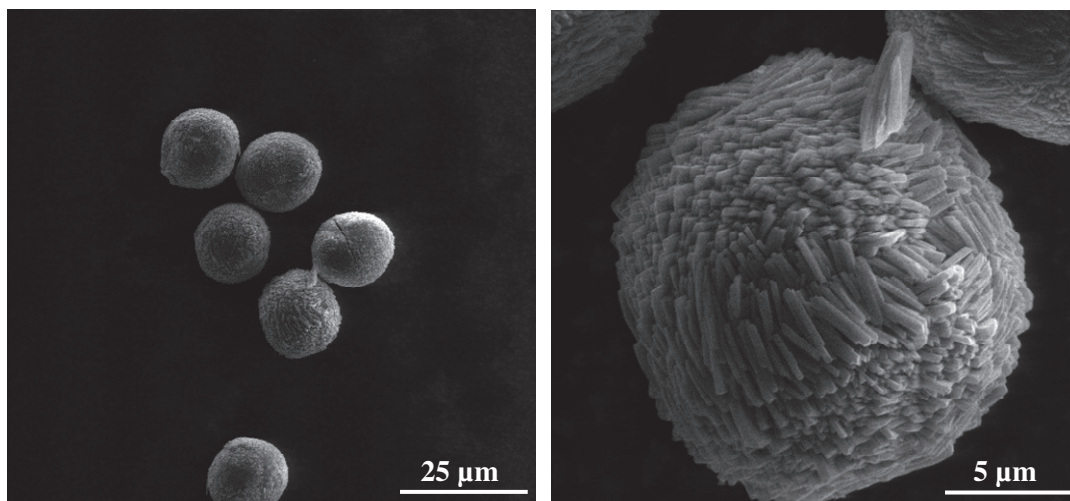


Abbildung A6: Eisenmolybdat-Partikel kristallisiert bei 200 $^\circ$ C ohne Verwendung von Additiven.

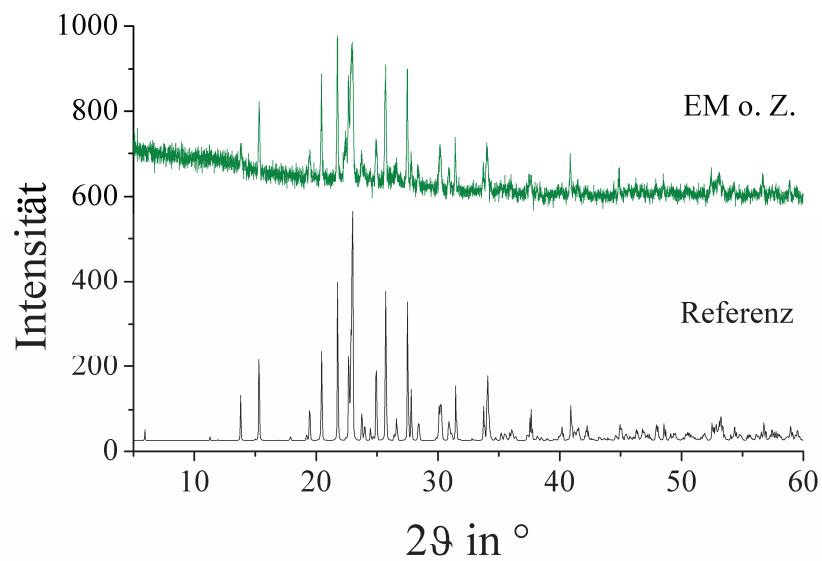


Abbildung A7: Pulverdiffraktogramm der Eisenmolybdat-Partikel aus der hydrothermalen Synthese ohne Zusatz (EM o. Z.) im Vergleich mit Referenz^[58].

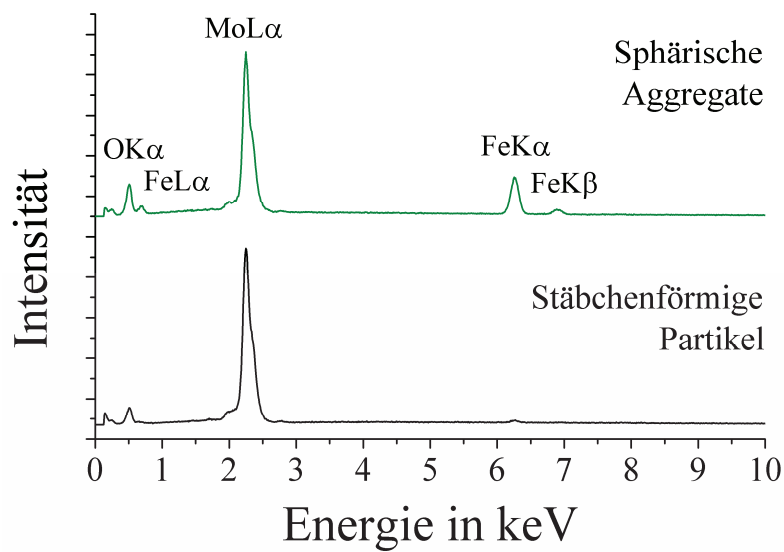


Abbildung A8: EDX-Spektren der sphärischen Eisenmolybdat-Aggregate und der stäbchenförmigen Partikel, die durch die thermische Behandlung des Eisenmolybdats EM o. Z. entstehen.

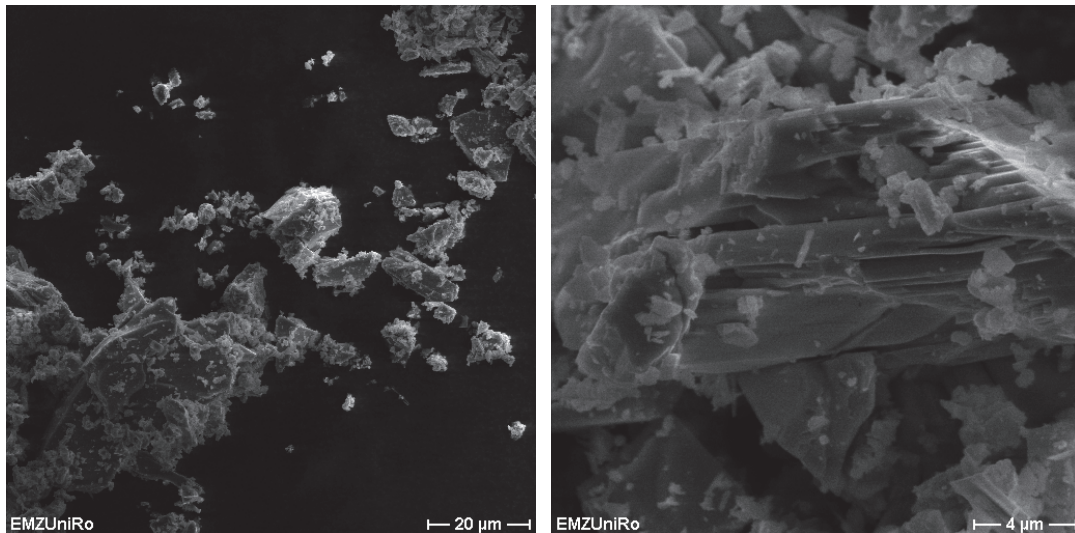


Abbildung A9: REM-Aufnahmen des Referenzkatalysators nach Otsuka.

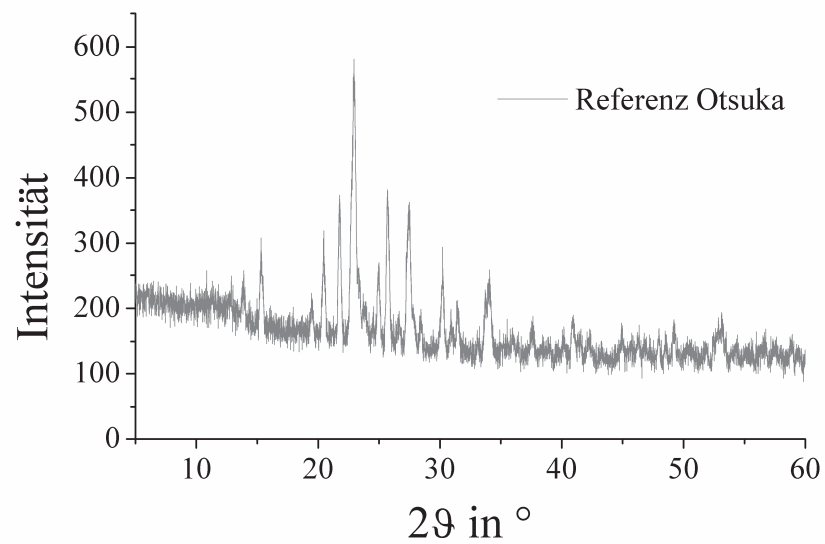


Abbildung A10: Pulverdiffraktogramm des nach Otsuka et al. synthetisierten Katalysators.

A.3.2. Einfluss der Morphologie von CeO_2 Partikeln auf die CH_4 -Aktivierung

Der folgende Abschnitt enthält zusätzliche Daten und Abbildungen als Ergänzung zum Kapitel 3.

Tabelle A4: Temperaturen von Ofen und CeO_2 -Katalysatoren bei einem CH_4 -Gehalt des Reaktionsgasgemisches von 25 %. Unterhalb von 400 °C beträgt die Abweichung zwischen Ofen- und Katalysatortemperatur maximal 3 °C.

Katalysator	$\text{CeO}_2 (\text{Cl}^-)$	$\text{CeO}_2 (\text{NO}_3^-)$	$\text{CeO}_2 (\text{SO}_4^{2-})$	$\text{CeO}_2 (\text{Glukose})$	$\text{CeO}_2 (\text{HCO}_3^-)$
Ofentemperatur in °C	Temperatur am Katalysatorbett in °C				
400,0	399,0	398,0	400,0	400,0	399,0
450,0	450,0	468,0	450,0	476,0	481,0
500,0	522,0	527,0	529,0	523,0	528,0
550,0	569,0	575,0	579,0	570,0	576,0
600,0	617,0	624,0	627,0	617,0	623,0
650,0	665,0	671,0	676,0	665,0	671,0

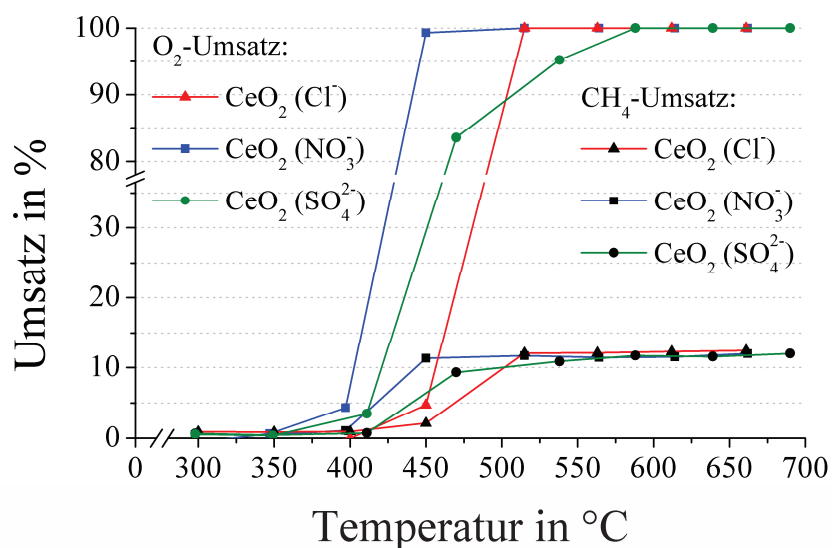


Abbildung A11: Temperaturabhängigkeit von CH_4 - und O_2 -Umsatz an $\text{CeO}_2 (\text{Cl}^-)$, $\text{CeO}_2 (\text{NO}_3^-)$ und $\text{CeO}_2 (\text{SO}_4^{2-})$ bei einem CH_4 -Anteil von 50 % und einem Gesamtgasstrom von $75 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

Tabelle A5: Übersicht der Abweichungen von Ofen- und CeO₂-Katalysatortemperatur bei einem CH₄-Anteil am Reaktionsgasgemisch von 50 %. Unterhalb von 400 °C ist auch hier nur eine maximale Differenz von 3 °C zu beobachten.

Katalysator	CeO ₂ (Cl ⁻)	CeO ₂ (NO ₃ ⁻)	CeO ₂ (SO ₄ ²⁻)	CeO ₂ (Glukose)	CeO ₂ (HCO ₃ ⁻)
Ofentemperatur in °C	Temperatur am Katalysatorbett in °C				
400,0	400,0	397,0	411,0	400,0	397,0
425,0	-	-	-	-	421,0
450,0	450,0	450,0	470,0	469,0	444,0
475,0	-	-	-	-	463,0
500,0	515,0	515,0	538,0	516,0	487,0
525,0	-	-	-	-	515,0
550,0	563,0	564,0	588,0	563,0	540,0
575,0	-	-	-	-	565,0
600,0	612,0	614,0	639,0	610,0	593,0
625,0	-	-	-	-	619,0
650,0	661,0	662,0	690,0	659,0	646,0

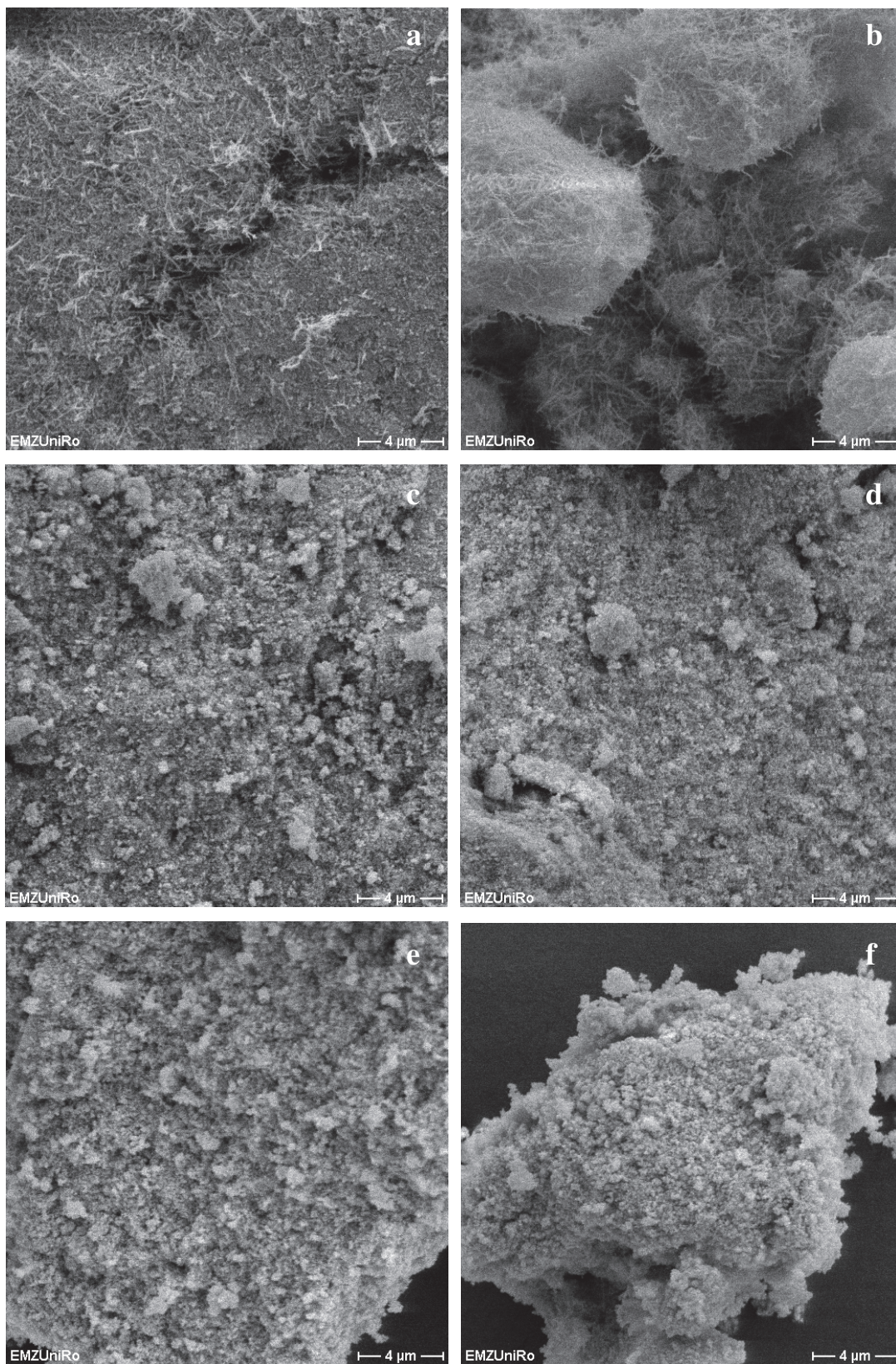


Abbildung A12: Oberflächenstruktur der Ceroxid-Katalysatoren nach der dreistündigen Austestung für die Oxidation von Methan: a), b): $\text{CeO}_2 (\text{Cl}^-)$; c), d): $\text{CeO}_2 (\text{NO}_3^-)$; e), f): $\text{CeO}_2 (\text{SO}_4^{2-})$.

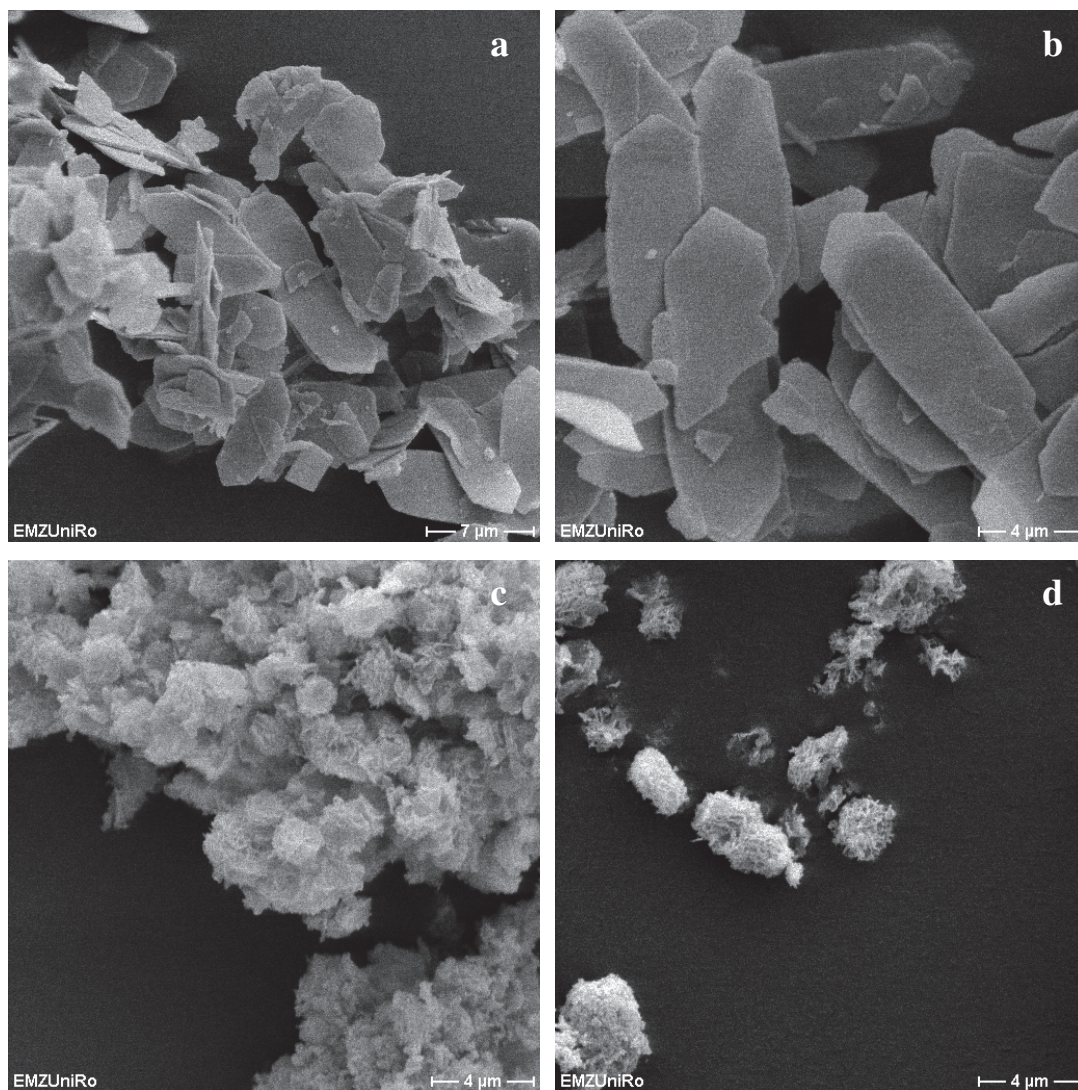


Abbildung A13: Oberflächenstruktur der Ceroxid-Katalysatoren CeO_2 (HCO_3^-) a), b) und CeO_2 (Glukose) c), d) nach der dreistündigen Austestung für die Oxidation von Methan.

A.3.3. Totaloxidation von Methan mit Hilfe von geträgerten Pd/CeO₂-Katalysatoren

Auf den folgenden Seiten sind die zusätzlichen Abbildungen und Tabellen zum Kapitel 4 zu finden.

Tabelle A6: Massen an Ce(NO₃)₃·6H₂O und Pd(NO₃)₂·2H₂O, die für die Synthese der Pd/CeO₂-Katalysatoren verwendet wurden und die daraus resultierenden Massen an CeO₂ und Pd.

Probe	Masse Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O in g/g Glas	Masse Pd(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O in mg/g Glas	Masse CeO ₂ in g/g Glas	Masse Pd in mg/g Glas
1wt%Pd/CeO ₂ in PG151	4,36	43,7	1,73	17,3
SI-1wt%Pd/CeO ₂ in PG151	4,36	43,7	1,73	17,3
1wt%Pd/CeO ₂ in PG63	3,80	38,2	1,51	15,1
1wt%Pd/CeO ₂ in PG27	3,26	32,7	1,29	12,9
5wt%Pd/CeO ₂ in PG151	4,36	218,5	1,73	86,5
10wt%Pd/CeO ₂ in PG151	4,36	437,0	1,73	173,0
Probe	Masse Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O in g	Masse Pd(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O in mg	Masse CeO ₂ in g	Masse Pd in mg
1wt%Pd/CeO ₂	1,25	12,7	0,50	5,0

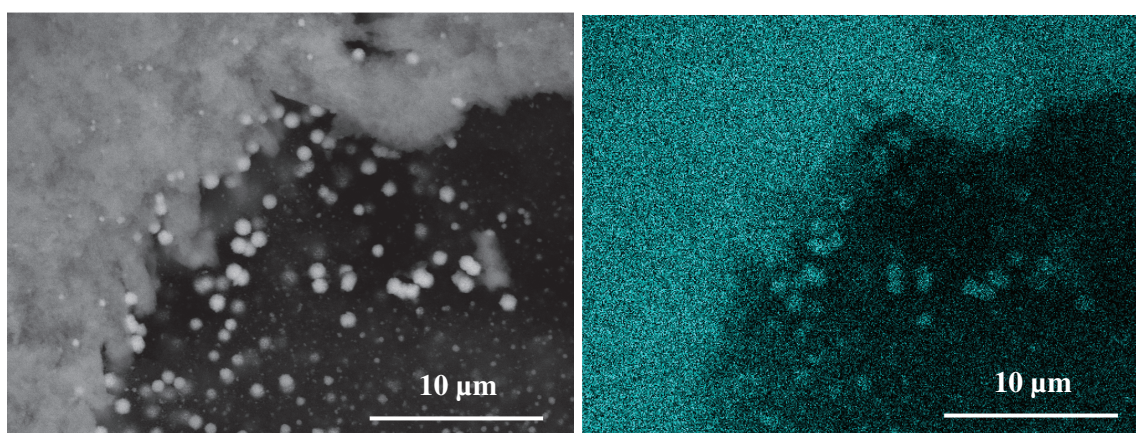


Abbildung A14: REM-Aufnahme und dazu gehöriges EDX-Signal von Ce an der Grenzschicht von Ce-reichem Außenbereich und Ce-armem Innenbereich.

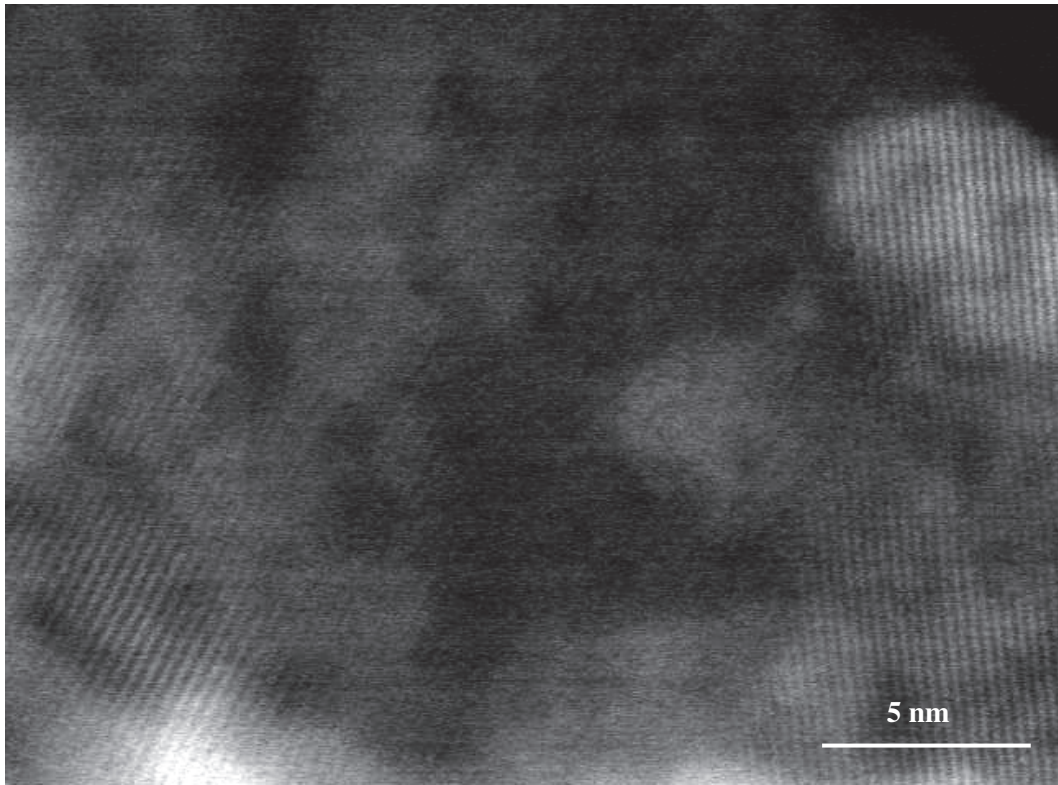


Abbildung A15: Vergrößerung einer TEM-Aufnahme der CeO_2 -Oberfläche. Die durchgängigen Netzebenen zeigen, dass es sich bei den dunkleren Bereichen nicht um andere Partikel wie z. B. PdO handelt.

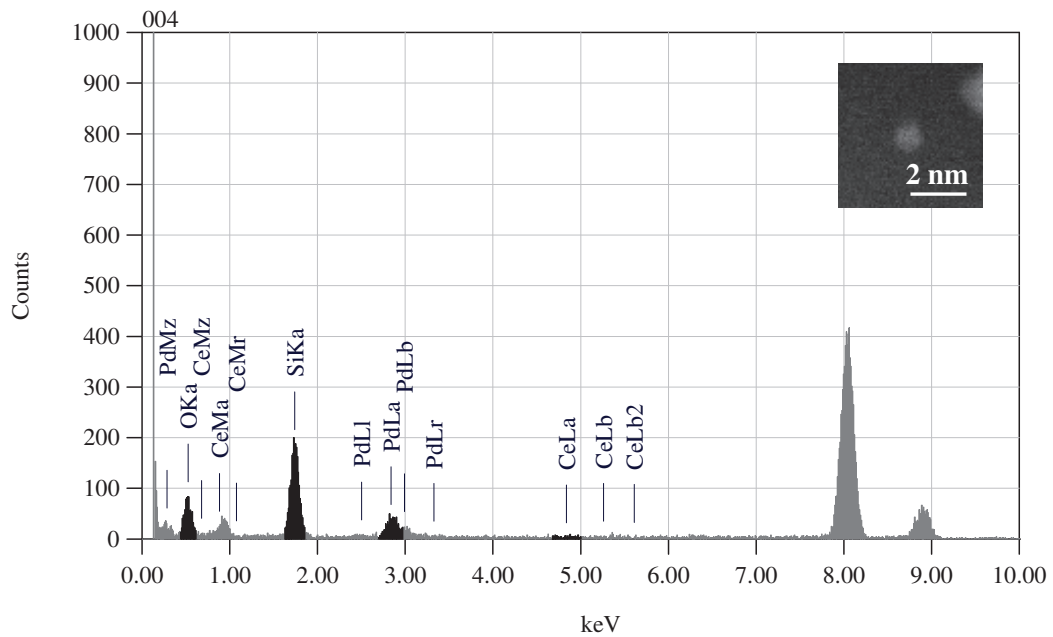


Abbildung A16: EDX-Analyse der PdO -Partikel auf der Oberfläche des porösen Glases von 1wt% Pd/CeO_2 in PG151 (siehe Innenbild).

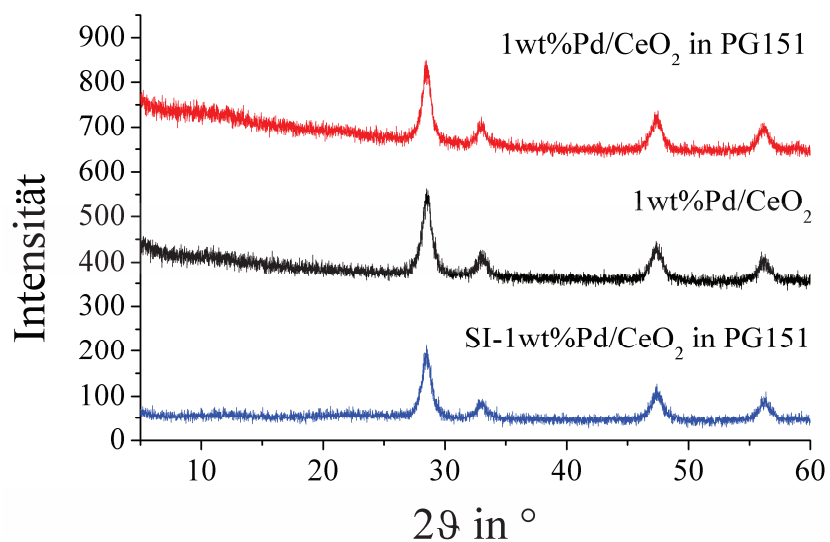


Abbildung A17: Pulverdiffraktogramme von 1wt%Pd/CeO₂ in PG151, 1wt%Pd/CeO₂ und SI-1wt%Pd/CeO₂ in PG151 im Vergleich.

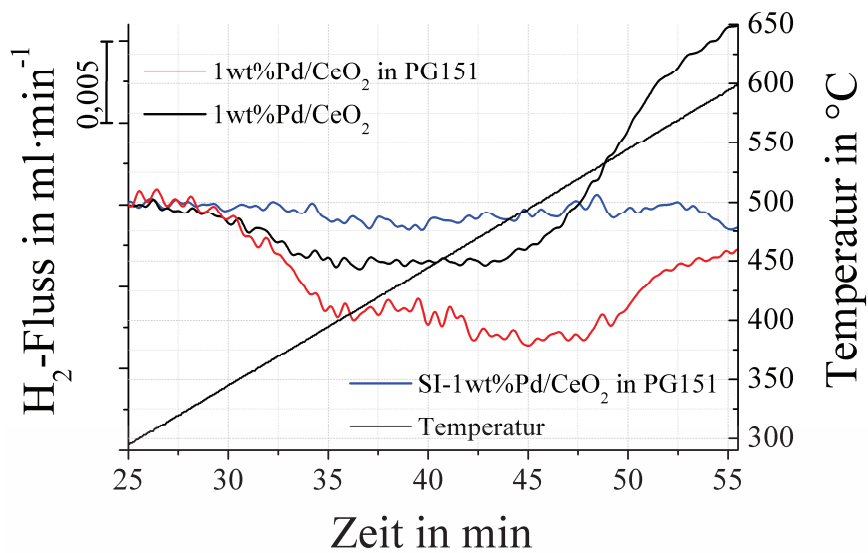


Abbildung A18: Vergrößerter Ausschnitt der H₂-Aufnahme von 1wt%Pd/CeO₂ in PG151, 1wt%Pd/CeO₂ und SI-1wt%Pd/CeO₂ in PG151 zwischen 300 und 600 $^\circ$ C.

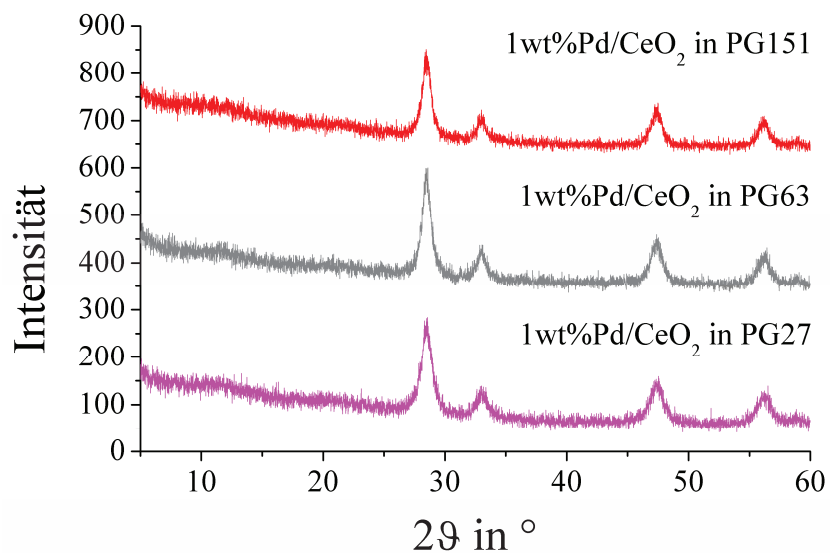


Abbildung A19: Pulverdiffraktogramme von 1wt%Pd/CeO₂ in porösen Gläsern mit unterschiedlichen Porendurchmessern.

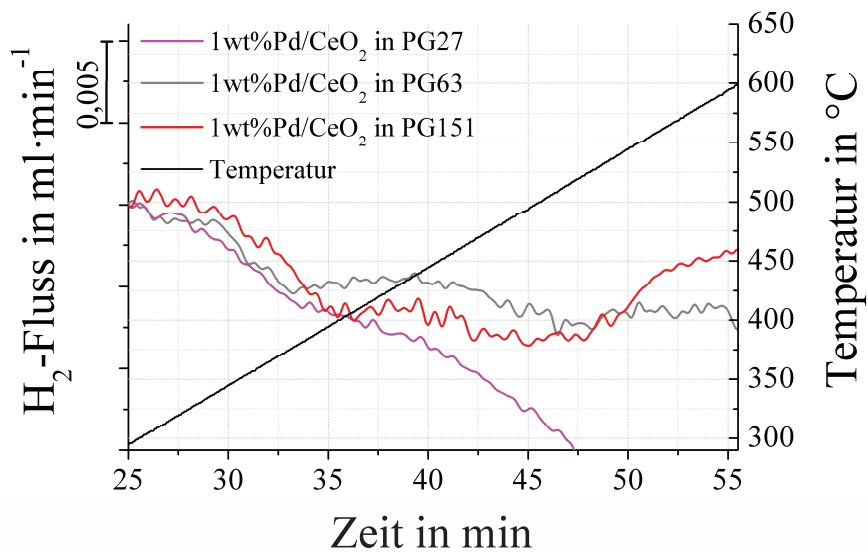


Abbildung A20: H₂-Aufnahme der Pd/CeO₂-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Porengröße des porösen Glases im Bereich von 300 bis 600 °C.

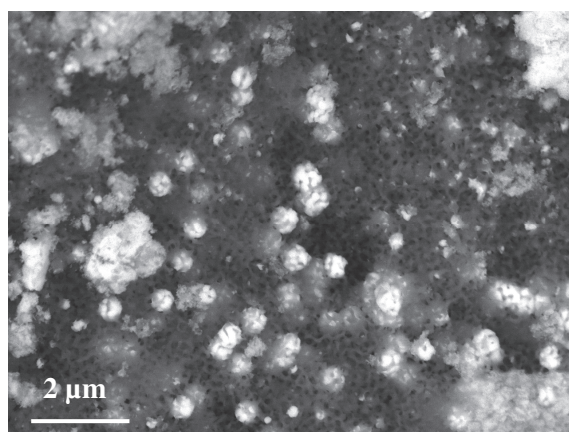


Abbildung A21: REM-Aufnahme des Katalysators 10wt% Pd/CeO₂ in PG151, die die CeO₂-Aggregate im Innern des Glaskorns zeigt.

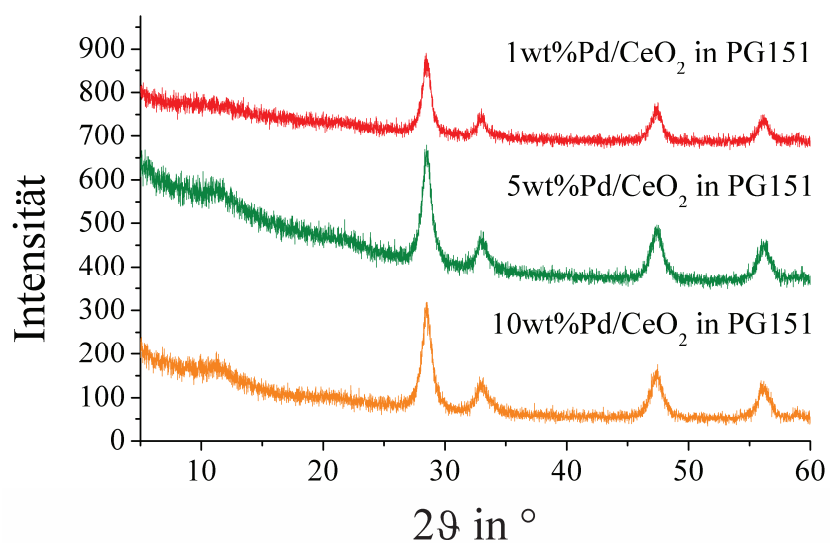


Abbildung A22: Pulverdiffraktogramme von Pd/CeO₂ Katalysatoren in PG151 mit Pd-Anteilen von 1, 5 und 10 wt% bezogen auf CeO₂.

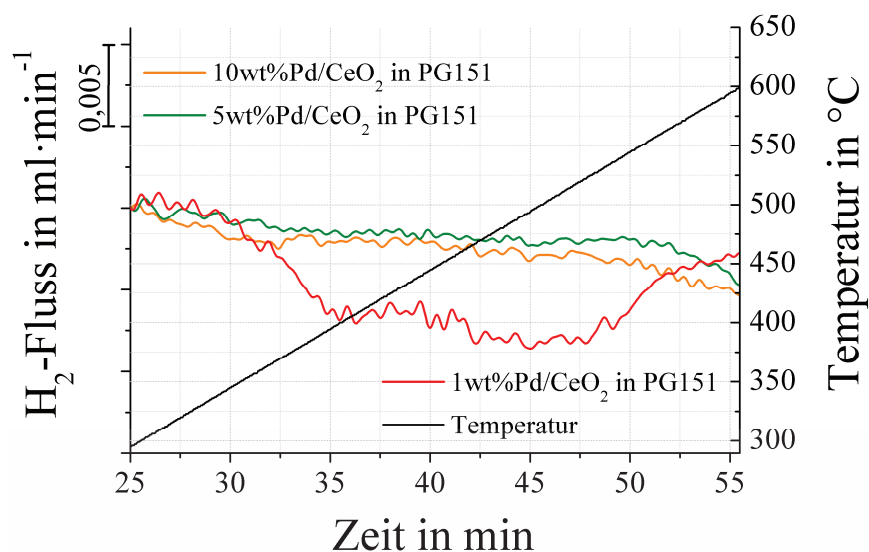


Abbildung A23: H₂-Temperaturprogrammierte Reduktion der Pd/CeO₂-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Pd-Beladung (Vergrößerung des Bereichs zwischen 300 und 600 °C).

Tabelle A7: Daten der CO-Chemisorption an den Pd/CeO₂-Katalysatoren. Im Fall von SI-1wt%Pd/CeO₂ in PG151 (*) ist ein Einbau des Pd im CeO₂ wahrscheinlich, so dass aufgrund der geringen zugänglichen Pd-Oberfläche die Messung keine verwertbaren Ergebnisse für Pd-Partikelgröße und Dispersität liefert.

Probe	Einwaage in g	Gehalt an Pd in wt%	Verbrauch an CO in μmol·g ⁻¹	Disper- sität in %	PdO- Partikel- größe in nm	Pd- Oberfläche in m ² /g- Probe
1wt%Pd/CeO ₂ in PG151	0,0534	0,62	24,8	42,5	2,6	1,17
1wt%Pd/CeO ₂	0,0404	1,0	60,3	64,1	1,7	2,86
SI-1wt%Pd/CeO ₂ in PG151*	0,0435	0,62	8,1	13,8*	8,1*	0,38
1wt%Pd/CeO ₂ in PG63	0,0605	0,60	39,3	69,7	1,6	1,86
1wt%Pd/CeO ₂ in PG27	0,0536	0,56	43,1	81,8	1,4	2,04
5wt%Pd/CeO ₂ in PG151	0,0513	3,1	117,8	40,4	2,8	5,58
10wt%Pd/CeO ₂ in PG151	0,0401	6,2	115,4	19,8	5,6	5,47
1wt%Pd/CeO ₂ in PG151 nach Langzeittest	0,0456	0,62	25,4	43,5	2,6	1,20
1wt%Pd/CeO ₂ nach Langzeittest	0,0448	1,0	63,9	68,0	1,6	3,03

Tabelle A8: Zusammenstellung von Pd-Gehalt, PdO-Partikelgröße, T_{100} und berechneten TOF-Werten für die Pd/CeO₂-Katalysatoren.

Probe	Gehalt an Pd in wt%	PdO-Partikel- größe in nm	T_{100} in °C	TOF in s ⁻¹
1wt%Pd/CeO ₂ in PG151	0,62	2,6	350	$1,1 \cdot 10^{-2}$
1wt%Pd/CeO ₂	1,0	1,7	415	$1,77 \cdot 10^{-3}$
SI-1wt%Pd/CeO ₂ in PG151	0,62	-	450	$8,58 \cdot 10^{-3}$
1wt%Pd/CeO ₂ in PG63	0,60	1,6	550	$7,93 \cdot 10^{-4}$
1wt%Pd/CeO ₂ in PG27	0,56	1,4	450	$2,87 \cdot 10^{-3}$
5wt%Pd/CeO ₂ in PG151	3,1	2,8	350	$2,75 \cdot 10^{-3}$
10wt%Pd/CeO ₂ in PG151	6,2	5,6	305	$8,64 \cdot 10^{-3}$

Literaturverzeichnis

- [1] K. P. de Jong, *Synthesis of Solid Catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**, 3.
- [2] *Global Catalyst Market*, Acmite Market Intelligence, **2011**.
- [3] P. Forster, V. Ramaswamy, P. Artaxo, et al., in *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, **2007**, 212.
- [4] N. R. Foster, *Applied Catalysis* **1985**, 19, 1-11.
- [5] A. P. V. Soares, M. F. Portela, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **2005**, 47, 125-174.
- [6] H. W. Vohr, *Toxikologie: Band 2 - Toxikologie der Stoffe*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**, 119.
- [7] A. Holmen, *Catalysis Today* **2009**, 142, 2-8.
- [8] M. C. Alvarez-Galvan, N. Mota, M. Ojeda, et al., *Catalysis Today* **2011**, 171, 15-23.
- [9] R. Pitchai, K. Klier, *Catalysis Reviews* **1986**, 28, 13-88.
- [10] A. V. de Vekki, S. Marakaev, *Russian Journal of Applied Chemistry* **2009**, 82, 521-536.
- [11] J. C. Mackie, *Catalysis Reviews* **1991**, 33, 169-240.
- [12] R. Becerra, I. W. Carpenter, R. Walsh, *The Journal of Physical Chemistry A* **1997**, 101, 4185-4190.
- [13] G. A. Foulds, B. F. Gray, *Fuel Processing Technology* **1995**, 42, 129-150.
- [14] V. Arutyunov, V. Basevich, V. Vedeneev, *Russian Chemical Reviews* **1996**, 65, 197.
- [15] H. D. Gesser, N. R. Hunter, *Catalysis Today* **1998**, 42, 183-189.
- [16] W. Feng, F. C. Knopf, K. M. Dooley, *Energy & Fuels* **1994**, 8, 815-822.
- [17] M. M. Koranne, J. G. Goodwin, G. Marcelin, *Journal of Catalysis* **1994**, 148, 388-391.
- [18] G. N. Kastanas, G. A. Tsigdinos, J. Schwank, *Applied Catalysis* **1988**, 44, 33-51.
- [19] A. Parmaliana, F. Arena, F. Frusteri, et al., *Applied Catalysis A: General* **2002**, 226, 163-174.
- [20] T. Kobayashi, K. Nakagawa, K. Tabata, et al., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, 1609-1610.
- [21] T. Ono, M. Nakamura, K. Unno, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, 285, 169-175.
- [22] N. Ohler, A. T. Bell, *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 2700-2709.
- [23] T. Sugino, A. Kido, N. Azuma, et al., *Journal of Catalysis* **2000**, 190, 118-127.
- [24] L. D. Nguyen, S. Loridant, H. Launay, et al., *Journal of Catalysis* **2006**, 237, 38-48.
- [25] F. Arena, G. Gatti, G. Martra, et al., *Journal of Catalysis* **2005**, 231, 365-380.
- [26] N. D. Spencer, C. J. Pereira, *Journal of Catalysis* **1989**, 116, 399-406.
- [27] F. Martín-Jiménez, J. M. Blasco, L. J. Alemany, et al., *Catalysis Letters* **1995**, 33, 279-289.
- [28] G. Du, S. Lim, Y. Yang, et al., *Applied Catalysis A: General* **2006**, 302, 48-61.
- [29] V. Fornés, C. López, H. H. López, et al., *Applied Catalysis A: General* **2003**, 249, 345-354.
- [30] H. Berndt, A. Martin, A. Brückner, et al., *Journal of Catalysis* **2000**, 191, 384-400.
- [31] C. Pirovano, E. Schönborn, S. Wohlrab, et al., *Catalysis Today* **2012**, 192, 20-27.
- [32] N. D. Spencer, *Journal of Catalysis* **1988**, 109, 187-197.

-
-
- [33] F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana, et al., *Applied Catalysis A: General* **1995**, 125, 39-59.
- [34] Y. Yamada, A. Ueda, H. Shioyama, et al., *Applied Catalysis A: General* **2003**, 254, 45-58.
- [35] M. A. Bañares, L. J. Alemany, M. López Granados, et al., *Catalysis Today* **1997**, 33, 73-83.
- [36] A. Parmaliana, F. Arena, *Journal of Catalysis* **1997**, 167, 57-65.
- [37] P. J. Wiezevich, P. K. Frolich, *Industrial & Engineering Chemistry* **1934**, 26, 268-276.
- [38] G. O. Alptekin, A. M. Herring, D. L. Williamson, et al., *Journal of Catalysis* **1999**, 181, 104-112.
- [39] K. J. Zhen, C. W. Teng, Y. L. Bi, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1987**, 34, 295-301.
- [40] K. Otsuka, Y. Wang, *Catalysis Letters* **1994**, 24, 85-94.
- [41] K. Otsuka, Y. Wang, I. Yamanaka, et al., *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1993**, 89, 4225-4230.
- [42] A. S. Chellappa, D. S. Viswanath, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1995**, 34, 1933-1940.
- [43] J. D. Del Rio, G. A. Duran, A. O. Londono, et al., *Ingeniería e Investigación* **2007**, 27, 19-24.
- [44] N. Ohler, A. T. Bell, *Journal of Catalysis* **2005**, 231, 115-130.
- [45] F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana, *Applied Catalysis A: General* **2000**, 197, 239-246.
- [46] J. Łojewska, B. Żrałka, W. Makowski, et al., *Catalysis Today* **2005**, 101, 73-80.
- [47] J. Zhang, V. Burklé-Vitzthum, P. M. Marquaire, *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 189-190, 393-403.
- [48] T. Takemoto, K. Tabata, Y. Teng, et al., *Catalysis Today* **2001**, 71, 47-53.
- [49] H. J. F. Stroud, British Gas Corporation, United Kingdom, 1398385, **1971**.
- [50] H. F. Liu, R. S. Liu, K. Y. Liew, et al., *Journal of the American Chemical Society* **1984**, 106, 4117-4121.
- [51] N. D. Spencer, C. J. Pereira, R. K. Grasselli, *Journal of Catalysis* **1990**, 126, 546-554.
- [52] S. Chempath, A. T. Bell, *Journal of Catalysis* **2007**, 247, 119-126.
- [53] N. D. Spencer, C. J. Pereira, *AIChE Journal* **1987**, 33, 1808-1812.
- [54] M. D. Amiridis, J. E. Rekoske, J. A. Dumesic, et al., *AIChE Journal* **1991**, 37, 87-97.
- [55] P. Mars, D. W. van Krevelen, *Chemical Engineering Science* **1954**, 3, Supplement 1, 41-59.
- [56] M. A. Banares, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, et al., in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 75, Elsevier, **1993**, 1131-1144.
- [57] L. Gmelin, *Handbuch der Chemie: Ductile unedle schwere Metalle und edle Metalle*, Winter, **1844**, 280.
- [58] H. Chen, *Materials Research Bulletin* **1979**, 14, 1583-1590.
- [59] L. M. Plyasova, R. F. Klevtsova, S. V. Borisov, et al., *Doklady Akademii Nauk* **1966**, 167, 84-87.
- [60] D. J. Marshall, *Journal of Materials Science* **1967**, 2, 294-295.
- [61] M. H. Rapposch, J. B. Anderson, E. Kostiner, *Inorganic Chemistry* **1980**, 19, 3531-3539.
- [62] L. M. Plyasova, *Journal of Structural Chemistry (Translation of Zhurnal Strukturnoi Khimii)* **1977**, 17, 637-640.
- [63] A. W. Sleight, L. H. Brixner, *Journal of Solid State Chemistry* **1973**, 7, 172-174.
- [64] J. Walczak, M. Kurzawa, K. Wasaznik, *Thermochimica Acta* **1985**, 92, 571-574.
- [65] F. Xu, Y. Hu, L. Dong, et al., *Chinese Science Bulletin* **2000**, 45, 214-219.
-
-

-
-
- [66] D. D. Radeva, V. Blaskov, D. Klissurski, et al., *Journal of Alloys and Compounds* **1997**, 256, 108-111.
- [67] W. M. Shaheen, *Materials Science and Engineering: A* **2007**, 445-446, 113-121.
- [68] D. Liu, J. Zhao, H. Tian, et al., *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1997**, 62, 347-352.
- [69] V. M. Zhukovskii, E. V. Tkachenko, A. V. Gur'ev, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* **1972**, 46, 1545-1546.
- [70] L. Zhang, X.-F. Cao, Y.-L. Ma, et al., *New Journal of Chemistry* **2010**, 34, 2027-2033.
- [71] Y. Ding, S. H. Yu, C. Liu, et al., *Chemistry - A European Journal* **2007**, 13, 746-753.
- [72] A. P. Vieira Soares, M. Farinha Portela, A. Kiennemann, *Catalysis Communications* **2001**, 2, 159-164.
- [73] R. N. Singh, Madhu, R. Awasthi, et al., *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, 34, 4693-4700.
- [74] Ü. Kersen, R. L. Keiski, *Catalysis Communications* **2009**, 10, 1039-1042.
- [75] M. Masteri-Farahani, M. Sadrinia, *Powder Technology* **2012**, 217, 554-557.
- [76] R. Mekala, S. Supriya, S. K. Das, *Inorganic Chemistry* **2013**, 52, 9708-9710.
- [77] Y.-J. Chen, X.-M. Gao, X.-P. Di, et al., *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, 5, 3267-3274.
- [78] C. Peng, L. Gao, S. Yang, et al., *Chemical Communications*, **2008**, 5601-5603.
- [79] P. Schmitt, N. Brem, S. Schunk, et al., *Advanced Functional Materials* **2011**, 21, 3037-3046.
- [80] J. Polanams, A. D. Ray, R. K. Watt, *Inorganic Chemistry* **2005**, 44, 3203-3209.
- [81] P. Forzatti, P. L. Villa, N. Ferlazzo, et al., *Journal of Catalysis* **1982**, 76, 188-207.
- [82] O. V. Krylov, Y. V. Maksimov, L. Y. Margolis, *Journal of Catalysis* **1985**, 95, 289-292.
- [83] M. W. J. Wolfs, P. H. A. Batist, *Journal of Catalysis* **1974**, 32, 25-36.
- [84] P. L. Villa, A. Szabo, F. Trifirò, et al., *Journal of Catalysis* **1977**, 47, 122-133.
- [85] Y.-L. Xiong, L.-T. Weng, P. Bertrand, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, 155, 59-71.
- [86] K. Thavornprasert, M. Capron, L. Jalowiecki-Duhamel, et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, 145, 126-135.
- [87] V. Srihari, D. S. Viswanath, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **1982**, 32, 868-876.
- [88] W. Kuang, Y. Fan, C. Liu, et al., *Journal of Chemical Research, Synopses* **1998**, 610-611.
- [89] K.-T. Li, C.-H. Huang, *Canadian Journal of Chemical Engineering* **1999**, 77, 1141-1145.
- [90] U. Kersen, L. Holappa, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2006**, 85, 431-436.
- [91] A. M. Beale, S. D. M. Jacques, E. Sacaliuc-Parvalescu, et al., *Applied Catalysis A: General* **2009**, 363, 143-152.
- [92] H. Adkins, W. R. Peterson, *Journal of the American Chemical Society* **1931**, 53, 1512-1520.
- [93] M. Carbucicchio, F. Trifirò, *Journal of Catalysis* **1976**, 45, 77-85.
- [94] D. A. Dowden, G. T. Walker, Imperial Chemical Industries Limited, United Kingdom, 1244001, **1971**.
- [95] J. W. Chun, R. G. Anthony, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1993**, 32, 259-263.
- [96] J. Kiwi, K. R. Thampi, M. Gratzel, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1990**, 1690-1692.
-
-

-
-
- [97] J. Kiwi, K. R. Thampi, M. Graetzel, et al., *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, 96, 1344-1349.
 - [98] H. Cölfen, *Mesocrystals and nonclassical crystallization*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**, 214.
 - [99] S. Busch, H. Dolhaine, A. DuChesne, et al., *European Journal of Inorganic Chemistry* **1999**, 1999, 1643-1653.
 - [100] P. Simon, D. Zahn, H. Lichte, et al., *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, 45, 1911-1915.
 - [101] M. Del Arco, C. Martin, V. Rives, et al., *Materials Chemistry and Physics* **1989**, 23, 517-528.
 - [102] G. A. Tsigdinos, W. W. Swanson, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1978**, 17, 208-214.
 - [103] A. P. V. Soares, M. F. Portela, A. Kiennemann, et al., *Applied Catalysis A: General* **2001**, 206, 221-229.
 - [104] W. Kuang, Y. Fan, Y. Chen, *Langmuir* **2000**, 16, 1440-1443.
 - [105] P. Scherrer, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* **1918**, 98-100.
 - [106] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, et al., *Moderne Röntgenbeugung*, Vieweg Verlag, Friedr. & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, **2009**, 278.
 - [107] L. W. Finger, R. M. Hazen, *Journal of Applied Physics* **1980**, 51, 5362-5367.
 - [108] N. Wooster, *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **1931**, 80, 504.
 - [109] V. Massarotti, G. Flor, A. Marini, *Journal of Applied Crystallography* **1981**, 14, 64-65.
 - [110] K. Routray, W. Zhou, C. J. Kiely, et al., *Journal of Catalysis* **2010**, 275, 84-98.
 - [111] M. House, M. Shannon, M. Bowker, *Catalysis Letters* **2008**, 122, 210-213.
 - [112] S. V. Merzlikin, N. N. Tolkachev, L. E. Briand, et al., *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49, 8037-8041.
 - [113] W. Mason, R. V. Wheeler, *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1918**, 113, 45-57.
 - [114] Y. Amenomiya, V. I. Birss, M. Golezdzinowski, et al., *Catalysis Reviews* **1990**, 32, 163-227.
 - [115] E. Wiberg, A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, **2007**, 1943.
 - [116] G. Brauer, H. Gradinger, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **1954**, 277, 89-95.
 - [117] A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, et al., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1991**, 87, 1601-1609.
 - [118] M. K. Devaraju, S. Yin, T. Sato, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2009**, 1, 2694-2698.
 - [119] M. Y. Cui, J. X. He, N. P. Lu, et al., *Materials Chemistry and Physics* **2010**, 121, 314-319.
 - [120] L. Liu, Y. Cao, W. Sun, et al., *Catalysis Today* **2011**, 175, 48-54.
 - [121] C. Fu, R. Li, Q. Tang, et al., *Research on Chemical Intermediates* **2011**, 37, 319-327.
 - [122] H. Li, G. Lu, Q. Dai, et al., *ACS Applied Materials & Interfaces* **2010**, 2, 838-846.
 - [123] J. Liu, L. Wang, H. Wu, et al., *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2009**, 98, 311-318.
 - [124] H.-X. Mai, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, et al., *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 24380-24385.
 - [125] M.-H. Oh, J.-S. Nho, S.-B. Cho, et al., *Materials Chemistry and Physics* **2010**, 124, 134-139.
-
-

-
-
- [126] S. Yabe, T. Sato, *Journal of Solid State Chemistry* **2003**, *171*, 7-11.
- [127] Y. Minamitate, S. Yin, T. Sato, *Materials Chemistry and Physics* **2010**, *123*, 516-520.
- [128] M.-N. Guo, C.-X. Guo, L.-Y. Jin, et al., *Materials Letters* **2010**, *64*, 1638-1640.
- [129] L.-Y. Jin, C.-X. Guo, Y.-J. Wang, et al., *Indian Journal of Chemistry - Section A: Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry* **2011**, *50*, 1056.
- [130] W. Wang, J. Y. Howe, Y. Li, et al., *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 7776-7781.
- [131] J. L. M. Rupp, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 2513-2518.
- [132] S. Tsunekawa, T. Fukuda, A. Kasuya, *Journal of Applied Physics* **2000**, *87*, 1318-1321.
- [133] A. Bumajdad, M. I. Zaki, J. Eastoe, et al., *Langmuir* **2004**, *20*, 11223-11233.
- [134] T. Mokkelbost, I. Kaus, T. Grande, et al., *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 5489-5494.
- [135] J. Zhou, D. R. Mullins, *Surface Science* **2006**, *600*, 1540-1546.
- [136] S. Saitzek, J. F. Blach, S. Villain, et al., *Physica Status Solidi (a)*, **2008**, *205*, 1534-1539.
- [137] H. Chenguo, Z. Zuwei, L. Hong, et al., *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5983.
- [138] H.-L. Lin, C.-Y. Wu, R.-K. Chiang, *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *341*, 12-17.
- [139] L. Cerovic, V. Lair, O. Lupan, et al., *Chemical Physics Letters* **2010**, *494*, 237-242.
- [140] J. Wei, Z. Yang, H. Yang, et al., *CrystEngComm* **2011**, *13*, 4950-4955.
- [141] S. Srivatsan, J. L. Keith, T. D. Reza, et al., *Nanotechnology* **2005**, *16*, 1960.
- [142] Tana, M. Zhang, J. Li, et al., *Catalysis Today* **2009**, *148*, 179-183.
- [143] X.-S. Huang, H. Sun, L.-C. Wang, et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *90*, 224-232.
- [144] K. Zhou, X. Wang, X. Sun, et al., *Journal of Catalysis* **2005**, *229*, 206-212.
- [145] K.-S. Lin, S. Chowdhury, *International Journal of Molecular Sciences* **2010**, *11*, 3226-3251.
- [146] A. Trovarelli, *Catalysis Reviews* **1996**, *38*, 439-520.
- [147] J. C. Summers, S. A. Ausen, *Journal of Catalysis* **1979**, *58*, 131-143.
- [148] G. Kim, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1982**, *21*, 267-274.
- [149] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, *Solid State Ionics* **2000**, *129*, 63-94.
- [150] H. Inaba, H. Tagawa, *Solid State Ionics* **1996**, *83*, 1-16.
- [151] W. J. Diederich, TPV Energy Systems, United States, 4877553, **1989**.
- [152] A. Kaller, *Glass Science and Technology - Glastechnische Berichte* **1998**, *71*, 174-183.
- [153] R. K. Singh, R. Bajaj, *MRS Bulletin* **2002**, *27*, 743-751.
- [154] X. Feng, D. C. Sayle, Z. L. Wang, et al., *Science* **2006**, *312*, 1504-1508.
- [155] P. Jasinski, T. Suzuki, H. U. Anderson, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2003**, *95*, 73-77.
- [156] J. Li, G. Lu, H. Li, et al., *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, *360*, 93-99.
- [157] Y. Liu, C. Wen, Y. Guo, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2010**, *316*, 59-64.
- [158] L. Liu, Z. Yao, Y. Deng, et al., *Chemcatchem* **2011**, *3*, 978-989.
- [159] N. Sutradhar, A. Sinhamahapatra, S. Pahari, et al., *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 7628-7637.
- [160] N. Sabari Arul, D. Mangalaraj, P. C. Chen, et al., *Materials Letters* **2011**, *65*, 3320-3322.
- [161] S. Sugiyama, Y. Matsumura, J. B. Moffat, *Journal of Catalysis* **1993**, *139*, 338-350.
- [162] Z. Q. Yu, X. M. Yang, J. H. Lunsford, et al., *Journal of Catalysis* **1995**, *154*, 163-173.
-
-

-
-
- [163] B. Litawa, P. Michorczyk, J. Ogonowski, *Polish Journal of Chemical Technology* **2013**, *15*, 22–26.
 - [164] F. Zamar, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, et al., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, 965-966.
 - [165] W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Journal of Catalysis* **1995**, *153*, 304-316.
 - [166] H. Li, G. Lu, Y. Wang, et al., *Catalysis Communications* **2010**, *11*, 946-950.
 - [167] N. Nabih, R. Schiller, I. Lieberwirth, et al., *Nanotechnology* **2011**, *22*, 135606.
 - [168] D. Qiao, G. Lu, D. Mao, et al., *Catalysis Communications* **2010**, *11*, 858-861.
 - [169] K. Otsuka, T. Ushiyama, I. Yamanaka, *Chemistry Letters* **1993**, *22*, 1517-1520.
 - [170] K. Li, H. Wang, Y. Wei, *Journal of Chemistry* **2013**, *2013*, 8.
 - [171] K. Otsuka, Y. Wang, E. Sunada, et al., *Journal of Catalysis* **1998**, *175*, 152-160.
 - [172] K. Otsuka, Y. Wang, M. Nakamura, *Applied Catalysis A: General* **1999**, *183*, 317-324.
 - [173] K. Li, H. Wang, Y. Wei, et al., *Chemical Engineering Journal*, **2010**, *156*, 512-518.
 - [174] K. Li, H. Wang, Y. Wei, et al., *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 3471-3482.
 - [175] H. C. Yao, Y. F. Y. Yao, *Journal of Catalysis* **1984**, *86*, 254-265.
 - [176] M. F. L. Johnson, J. Mooi, *Journal of Catalysis* **1987**, *103*, 502-505.
 - [177] J. L. G. Fierro, J. Soria, J. Sanz, et al., *Journal of Solid State Chemistry* **1987**, *66*, 154-162.
 - [178] F. M. Z. Zotin, L. Tournayan, J. Varloud, et al., *Applied Catalysis A: General* **1993**, *98*, 99-114.
 - [179] V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, et al., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1994**, *90*, 773-781.
 - [180] C. F. Cullis, B. M. Willatt, *Journal of Catalysis* **1984**, *86*, 187-200.
 - [181] D. O. Simone, T. Kennelly, N. L. Brungard, et al., *Applied Catalysis* **1991**, *70*, 87-100.
 - [182] P. Albers, J. Pietsch, S. F. Parker, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, *173*, 275-286.
 - [183] E. V. Kondratenko, M. Baerns, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**, 3010-3023.
 - [184] V. J. Ferreira, P. Tavares, J. L. Figueiredo, et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 10535-10541.
 - [185] A. C. Ferreira, A. M. Ferraria, A. M. B. do Rego, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2010**, *320*, 47-55.
 - [186] R. Paschotta, *Methanschlupf*, <http://www.energie-lexikon.info/methanschlupf.html>, Stand 07.03.2014.
 - [187] G. B. Hoflund, Z. H. Li, *Journal of Natural Gas Chemistry* **2003**, *12*, 153-160.
 - [188] P. Gélin, M. Primet, *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, *39*, 1-37.
 - [189] D. Roth, P. Gélin, M. Primet, et al., *Applied Catalysis A: General* **2000**, *203*, 37-45.
 - [190] S. H. Oh, P. J. Mitchell, R. M. Siewert, *ACS Symposium Series* **1992**, *495*, 12-25.
 - [191] P. Briot, M. Primet, *Applied Catalysis* **1991**, *68*, 301-314.
 - [192] B. Stasinska, A. Machocki, K. Antoniuk, et al., *Catalysis Today* **2008**, *137*, 329-334.
 - [193] O. Demoulin, G. Rupprechter, I. Seunier, et al., *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 20454-20462.
 - [194] O. Demoulin, M. Navez, P. Ruiz, *Applied Catalysis A: General* **2005**, *295*, 59-70.
 - [195] X. Zi, L. Liu, B. Xue, et al., *Catalysis Today* **2011**, *175*, 223-230.
 - [196] G. Corro, J. L. G. Fierro, O. V. C., *Catalysis Communications* **2005**, *6*, 287-292.
 - [197] Y. Ozawa, Y. Tochihara, M. Nagai, et al., *Chemical Engineering Science* **2003**, *58*, 671-677.
 - [198] K. Muto, N. Katada, M. Niwa, *Applied Catalysis A: General* **1996**, *134*, 203-215.
-
-

-
-
- [199] N. van Vegten, M. Maciejewski, F. Krumeich, et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, 93, 38-49.
 - [200] M. Haneda, T. Mizushima, N. Kakuta, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, 6579-6587.
 - [201] K. Eguchi, H. Arai, *Applied Catalysis A: General* **2001**, 222, 359-367.
 - [202] K. Sekizawa, H. Widjaja, S. Maeda, et al., *Catalysis Today* **2000**, 59, 69-74.
 - [203] G. Pecchi, P. Reyes, R. Zamora, et al., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2005**, 80, 268-272.
 - [204] R. Ramirez-Lopez, I. Elizalde-Martinez, L. Balderas-Tapia, *Catalysis Today* **2010**, 150, 358-362.
 - [205] V. Ferrer, A. Moronta, J. Sanchez, et al., *Catalysis Today* **2005**, 107-08, 487-492.
 - [206] J. Bassil, A. AlBarazi, P. Da Costa, et al., *Catalysis Today* **2011**, 176, 36-40.
 - [207] A. M. Venezia, G. Di Carlo, L. F. Liotta, et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, 106, 529-539.
 - [208] J.-H. Park, B. Kim, C.-H. Shin, et al., *Topics in Catalysis* **2009**, 52, 27-34.
 - [209] L. Xiao, K. Sun, X. Xu, et al., *Catalysis Communications* **2005**, 6, 796-801.
 - [210] K. Yasuda, T. Masui, T. Miyamoto, et al., *Journal of Materials Science* **2011**, 46, 4046-4052.
 - [211] M.-F. Luo, X.-M. Zheng, *Applied Catalysis A: General* **1999**, 189, 15-21.
 - [212] M. Cargnello, J. J. D. Jaén, J. C. H. Garrido, et al., *Science* **2012**, 337, 713-717.
 - [213] W. R. Schwartz, L. D. Pfefferle, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 8571-8578.
 - [214] R. J. Farrauto, J. K. Lampert, M. C. Hobson, et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **1995**, 6, 263-270.
 - [215] A. K. Datye, J. Bravo, T. R. Nelson, et al., *Applied Catalysis A: General* **2000**, 198, 179-196.
 - [216] D. Ciuparu, F. Bozon-Verduraz, L. Pfefferle, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 3434-3442.
 - [217] M. Lyubovsky, L. Pfefferle, *Applied Catalysis A: General* **1998**, 173, 107-119.
 - [218] K. Fujimoto, F. H. Ribeiro, M. Avalos-Borja, et al., *Journal of Catalysis* **1998**, 179, 431-442.
 - [219] D. Ciuparu, E. Altman, L. Pfefferle, *Journal of Catalysis* **2001**, 203, 64-74.
 - [220] A. D. Mayernick, M. J. Janik, *Journal of Catalysis* **2011**, 278, 16-25.
 - [221] F. H. Ribeiro, M. Chow, R. A. Dallabetta, *Journal of Catalysis* **1994**, 146, 537-544.
 - [222] C. A. Müller, M. Maciejewski, R. A. Koeppe, et al., *Catalysis Today* **1999**, 47, 245-252.
 - [223] V. Meeyoo, D. L. Trimm, N. W. Cant, *Applied Catalysis B: Environmental* **1998**, 16, L101-L104.
 - [224] T.-C. Yu, H. Shaw, *Applied Catalysis B: Environmental* **1998**, 18, 105-114.
 - [225] D. L. Mowery, M. S. Graboski, T. R. Ohno, et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **1999**, 21, 157-169.
 - [226] J. K. Lampert, M. S. Kazi, R. J. Farrauto, *Applied Catalysis B: Environmental* **1997**, 14, 211-223.
 - [227] H. P. Hood, M. E. Nordberg, CORNING GLASS WORKS, United States, 2106744, **1938**.
 - [228] F. Janowski, W. Heyer, *Poröse Gläser: Herstellung, Eigenschaften und Anwendung*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, **1982**.
 - [229] F. Janowski, D. Enke, in *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**, 1432-1542.
 - [230] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, et al., *Pure and Applied Chemistry* **1985**, 57, 603-619.
-
-

-
-
- [231] R. A. Levy, E. S. Ramos, L. N. Krasnoperov, et al., *Journal of Materials Research* **1996**, *11*, 3164-3173.
- [232] H. Ohya, J. J. Kim, A. Chinen, et al., *Journal of Membrane Science* **1998**, *145*, 1-14.
- [233] R. C. Collins, W. Haller, *Analytical Biochemistry* **1973**, *54*, 47-53.
- [234] S. Kubota, I. Higuchi, *Nippon Kagaku Zasshi* **1970**, *91*, 314-318.
- [235] E. Gobina, R. Hughes, *Journal of Membrane Science* **1994**, *90*, 11-19.
- [236] K. C. Cannon, J. J. Hacskeylo, *Journal of Membrane Science* **1992**, *65*, 258-268.
- [237] Y. M. Sun, S. J. Khang, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1988**, *27*, 1136-1142.
- [238] J. Li, A. W.-H. Mau, C. R. Strauss, *Chemical Communications*, **1997**, 1275-1276.
- [239] S. P. Xu, H. D. Gafney, *Advances in Chemistry Series* **1993**, 67-81.
- [240] S. Hirai, A. Morikawa, Y. Ishinaga, et al., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1977**, *50*, 3411-3412.
- [241] S. Nakagaki, A. R. Ramos, F. L. Benedito, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, *185*, 203-210.
- [242] I. Chistovskaya, F. Janowski, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1991**, *43*, 277-282.
- [243] S. Wohlrab, A. Janz, M.-M. Pohl, et al., in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 175*, Elsevier, **2010**, 315-319.
- [244] M. Morishita, Y. Shiraishi, T. Hirai, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 17898-17905.
- [245] K. Mori, H. Yamashita, M. Anpo, *RSC Advances* **2012**, *2*, 3165-3172.
- [246] H. D. Gafney, S.-P. Xu, *Inorganica Chimica Acta* **1995**, *240*, 645-651.
- [247] M. S. Darsillo, H. D. Gafney, M. S. Paquette, *Inorganic Chemistry* **1988**, *27*, 2815-2819.
- [248] J. Hagen, *Technische Katalyse*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, **2008**, 87-223.
- [249] C. T. Campbell, C. H. F. Peden, *Science* **2005**, *309*, 713-714.
- [250] D. Ciuparu, A. Bensalem, L. Pfefferle, *Applied Catalysis B: Environmental* **2000**, *26*, 241-255.
- [251] A. Bensalem, J.-C. Muller, D. Tessier, et al., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, *92*, 3233-3237.
- [252] M. Cargnello, V. V. T. Doan-Nguyen, T. R. Gordon, et al., *Science* **2013**, *341*, 771-773.
- [253] M. Yashima, S. Kobayashi, T. Yasui, *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 211-215.
- [254] H. Lieske, J. Voelter, *The Journal of Physical Chemistry* **1985**, *89*, 1841-1842.
- [255] C. de Leitenburg, A. Trovarelli, J. Kašpar, *Journal of Catalysis* **1997**, *166*, 98-107.
- [256] V. R. Valerii, V. K. Oleg, *Russian Chemical Reviews* **1997**, *66*, 107.
- [257] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, et al., *Journal of Catalysis* **1995**, *151*, 111-124.
- [258] R. d. S. Monteiro, F. B. Noronha, L. C. Dieguez, et al., *Applied Catalysis A: General* **1995**, *131*, 89-106.
- [259] E. Rocchini, M. Vicario, J. Llorca, et al., *Journal of Catalysis* **2002**, *211*, 407-421.
- [260] J. Claridge, M. H. Green, S. Tsang, et al., *Catalysis Letters* **1993**, *22*, 299-305.
-
-

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Martina Hoffmann
Geburtsdatum: 01.02.1985
Geburtsort: Wolgast

Schul- und Hochschulausbildung:

1991 - 2004: Abitur am Runge-Gymnasium Wolgast
2004 - 2009: Studium der Chemie an der Universität Rostock (Schwerpunkt Anorganische Chemie), Abschluss als Diplomchemikerin
09/2009 - 06/2015: Promotion am Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock

Berufliche Tätigkeit:

Seit 05/2013: Projektleiterin für heterogene Katalyse bei der Lanxess Deutschland GmbH

Veröffentlichungen

Publikationen:

1. **Improved catalytic methane combustion of Pd/CeO₂ catalysts via porous glass integration**
M. Hoffmann, S. Kreft, G. Georgi, G. Fulda, M.-M. Pohl, D. Seeburg, C. Berger-Karin, E. Kondratenko, S. Wohlrab, *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, 179, 313-320.

2. Tetracyanidoborates with Sterically Demanding Phosphonium Cations – Thermally Resistant Ionic Liquids

A. Flemming, M. Hoffmann and M. Köckerling, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2010**, 636, 562-568.

Konferenzbeiträge:

26. - 30.08.2012 **4th EuCheMS Chemistry Congress** in Prag
Vortrag: *Successful application of porous glasses as support for methane emission reduction catalysts*
01. - 06.07.2012 **15th International Congress on Catalysis 2012** in München
Posterbeitrag: *Enhancing the activation ability of CeO₂ catalysts for methane oxidation by materials design*
18. - 21.03.2012 **14. JCF Frühjahrssymposium** in Rostock
Posterbeitrag: *Advanced Pd/CeO₂ catalysts used for total oxidation of methane at low temperatures*
- 29.08. - 02.09.2010 **3rd EuCheMS Chemistry Congress** in Nürnberg
Posterbeitrag: *Morphology Controlled Synthesis and Catalytic Testing of Iron Molybdate Particles*
11. - 14.03.2009 **11. JCF Frühjahrssymposium** in Essen
Posterbeitrag: *Coupling of Niobium Cluster Units with Metal Cations via Thiocyanato Ligands*