

**Mechanistische und kinetische Analyse des Wassereffektes
auf die Aktivität und Selektivität in der oxidativen
Kupplung von Methan an Metalloxid-Katalysatoren**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
der Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik
der Universität Rostock

vorgelegt von
Zeynep Aydin

Rostock, 2021



Dieses Werk ist lizenziert unter einer
Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz.

Gutachter

Prof. Dr. Karsten Müller, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Universität Rostock

Prof. Dr. Evgenii V. Kondratenko, Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock

Jahr der Einreichung: 2021

Jahr der mündlichen Prüfung: 2022

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich, Zeynep Aydin, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht.

Die vorliegende Arbeit wurde am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. (LIKAT) im Forschungsbereich „Katalysatorenentwicklung und Reaktionstechnik“ (Leiter Dr. David Linke) unter der Betreuung von Prof. Dr. Evgenii V. Kondratenko (Leiter der Themengruppe „Reaktionsmechanismen“) angefertigt. Die Durchführung der experimentellen Arbeiten fand von August 2017 bis Februar 2021 am LIKAT in Rostock statt.

Danksagung

An erster Stelle bedanke ich mich sehr herzlich bei Professor Dr. Evgenii V. Kondratenko, der mir die Möglichkeit gegeben hat, diese Arbeit durchzuführen. Ich danke ihm vielmals dafür, dass er mich in der gesamten Zeit meiner Promotion hervorragend unterstützt, durch zahlreiche Ideen und anregende Diskussionen motiviert und sich stets die Zeit für mich genommen hat.

Ein besonderer Dank gilt zudem Professor Dr. Karsten Müller, der es mir ermöglicht hat, den Doktor der Ingenieurwissenschaften zu erlangen. Ich danke ihm sehr herzlich für seine fortwährende Betreuung und sein andauerndes Interesse an meiner Arbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei Dr. David Linke für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe, die vielen Vorschläge für das Voranbringen meiner Arbeit und seine Hilfestellungen bei allen technischen Fragestellungen bedanken.

Ich danke vielmals folgenden Personen, die durch ihr Fachwissen, ihre Messungen und ihre Hilfestellung zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen haben: Matthias Auer, Dr. Stephan Bartling, Reinhard Eckelt, Dr. Vita A. Kondratenko, Dr. Carsten Kreyenschulte, Dr. Henrik Lund, Axel Radtke, Dr. Nils Rockstroh, Kathleen Schubert, Anja Simmula, und Anna Zanina. Ein besonderer Dank gilt Dr. Tatiana Otroshchenko, deren fachliches Wissen und Hilfestellung ich vielfach in Anspruch nahm.

Weiter danke ich meinen Arbeitskollegen für ihre wunderbare Hilfsbereitschaft und die freundschaftliche Atmosphäre: Dr. Mariana Armbruster, Karin Buchholz, Dr. Martin Fait, Dr. Shanlei Han, Martina Marschall, Thanh Nguyen, Nils Ortner, Dr. Anna Perechodjuk, Dr. Uwe Rodemerck, Andreas Schröder, Andrey Skrypnik, Sebastian Smyczek, Qingxin Yang, Qiyang Zhang, Dr. Yaoyuan Zhang und Dr. Dan Zhao.

Ich möchte mich auch bei der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit bedanken.

Ein besonderer Dank gilt und wird immer meiner wunderbaren Familie gelten, die fortwährend an mich geglaubt hat: meiner Mutter Muazzep, meinen Geschwistern Zelal, Dilan, Helin, Mehmet, Emin und Benyamin, meinen Schwägern Sedat und Lukas, meinem Onkel Ersin sowie meiner Großmutter Ipek.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Freunden bedanken, die stets ein offenes Ohr für mich haben.

Zusammenfassung

Die oxidative Kupplung von Methan (eng.: oxidative coupling of methane, OCM) zu Ethan und Ethylen (C₂-Kohlenwasserstoffen) dient der direkten Gewinnung von Grundchemikalien aus Methan. Bisher wurde ein kommerzieller Prozess auf Basis dieser Reaktion nicht realisiert, da die Selektivität zu C₂-Kohlenwasserstoffen (C₂-Selektivität) bei einem industriell relevanten Methanumsatz von ca. 20 % aufgrund der Weiterreaktion zu CO und CO₂ (CO_x) zu niedrig ist. Einen Ansatz, um die Katalysatoraktivität und die C₂-Selektivität zu erhöhen, bietet die Durchführung der Reaktion in Anwesenheit von Wasser. Vor diesem Hintergrund thematisiert diese Arbeit die Aufklärung der Rolle des Wassers zur Erhöhung der Aktivität und der C₂-Selektivität in der OCM-Reaktion am bekannten OCM-Katalysator MnO_x-Na₂WO₄/SiO₂. Ein besonderes Augenmerk gilt der Tatsache, dass die im Rahmen dieser Arbeit generierten Ergebnisse an diesem Katalysator nicht mit den bereits bekannten Konzepten aus der Literatur zum positiven Wassereffekt zu erklären sind. Darüber hinaus wurden unter Nutzung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten, katalytischen Tests unter zyklischen Reaktionsbedingungen in Ab- und Anwesenheit von Wasser reversible und permanente Wassereffekte auf die C₂-Selektivität identifiziert. Die permanente Zunahme der C₂-Selektivität wurde auf die strukturellen Veränderungen des Katalysators zurückgeführt. Aus der detaillierten Analyse über die Rolle der einzelnen Komponenten von MnO_x-Na₂WO₄/SiO₂ konnte ein Synergieeffekt zwischen dem Trägermaterial SiO₂, den Alkalimetallen (Na, K bzw. Rb) und den Oxoanionen (WO₄²⁻ bzw. MoO₄²⁻) für den positiven Wassereffekt bestimmt werden.

Aus der mechanistischen und kinetischen Analyse der katalytischen Daten konnten die Reaktionswege der Produktbildung in der OCM-Reaktion in Ab- und Anwesenheit vom zugeführten Wasser hergeleitet werden. Darauf aufbauend wurde ein Konzept zum positiven Wassereffekt auf die Aktivität und C₂-Selektivität entwickelt. Die katalytischen Untersuchungen mit O₂ und N₂O sowie die zeitaufgelöste Produktanalyse deuten auf die Beteiligung unterschiedlicher Sauerstoffspezies an der Bildung von C₂-Kohlenwasserstoffen, CO und CO₂ hin. Die wasserinduzierte Zunahme der C₂-Selektivität wird damit erklärt, dass Wasser die für die CO₂-Bildung nötigen Sauerstoffspezies in selektivere Spezies transformiert und dadurch die Entstehung von CO₂ hemmt. Die Charakterisierung der Materialien mittels XRD, XPS, STEM und BET diente dazu, die Zusammenhänge zwischen den strukturellen Veränderungen der Katalysatoren und dem Wassereffekt aufzuklären.

Des Weiteren wurden zwei neue Katalysatorsysteme ($\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$) auf Basis von bisherigen Erkenntnissen über die Zusammensetzung effizienter OCM-Katalysatoren entwickelt und bezüglich der Aktivität und Selektivität sowie der physikalisch-chemischen Eigenschaften grundlegend untersucht. Die erzielte hohe C_2 -Selektivität resultiert aus der Koexistenz von K und Mn. Der positive Wassereffekt konnte anhand dieser Materialien für weitere OCM-Katalysatoren validiert werden. Zudem wurden hinsichtlich der Auswirkungen des Wassereffektes auf den Reaktionsmechanismus die Ähnlichkeiten zwischen diesen Katalysatoren und $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ aufgezeigt.

Abstract

The oxidative coupling of methane (OCM) to ethane and ethylene (C_2 -hydrocarbons) enables the direct production of bulk chemicals from methane. Its commercialization is hindered by the low selectivity to C_2 -hydrocarbons (C_2 -selectivity) at high methane conversion of about 20 % due to their consecutive oxidation to CO and CO_2 (CO_x). An approach to improve the methane conversion rate and the C_2 -selectivity is to perform the OCM reaction in the presence of water. Against this background, the present work addresses the elucidation of the role of water to improve the activity and the C_2 -selectivity in the OCM reaction over the well-known OCM catalyst $MnO_x-Na_2WO_4/SiO_2$. Particular attention is paid to the fact that the results generated in this work cannot be explained with the concepts already known from the literature on the role of the positive water effect. Additionally, both reversible and permanent water effects on the C_2 -selectivity were identified when using catalyst testing under alternating water-free and water-containing OCM feeds. The permanent increase of the C_2 -selectivity was explained by structural changes of the catalyst. A detailed investigation of the role of the single components of $MnO_x-Na_2WO_4/SiO_2$ identified synergy effects between SiO_2 and use of alkali metals (Na, K or Rb) as well as oxo anions (WO_4^{2-} or MoO_4^{2-}) for the positive water effect.

The reaction pathways for the product formation in the OCM reaction for water-free and water-containing feeds could be derived from the mechanistical and kinetical analysis of the catalytical data. Based on this, a concept for the positive water effect on the activity and C_2 -selectivity was developed. The catalytic investigations with O_2 and N_2O as well as the temporal product analysis indicate that different oxygen species are involved in the formation of C_2 -hydrocarbons, CO and CO_2 . The positive water effect on C_2 -selectivity is explained by the water-induced transformation of oxygen species involved in the formation of CO_2 into more selective species and thus inhibits the formation of CO_2 . The characterization of the materials using XRD, XPS, STEM, and BET served to elucidate the relationships between the structural changes in the catalysts and the water effect.

In addition, two new catalyst systems (K_2MnO_4/SiO_2 and $KMnO_4/SiO_2$) were developed on the basis of previous studies about the composition of efficient OCM catalysts and were fundamentally tested with regard to their activity and selectivity as well as physico-chemical properties. The high C_2 -selectivity results from the co-existence of K and Mn. The positive water effect could be validated for other OCM catalysts with the help of these materials.

Furthermore, it could be shown that the effects of the water effect on the reaction mechanism on these catalysts and on $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ are similar.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Versicherung	III
Danksagung	IV
Zusammenfassung	V
Abstract	VII
Inhaltsverzeichnis	IX
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	XII
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Thermodynamik der OCM-Reaktion	2
1.3 OCM-Katalysatoren	3
1.4 $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$	4
1.5 Mechanistische Aspekte der OCM-Reaktion	7
1.6 Sauerstoffspezies in der OCM-Reaktion	9
1.7 Literaturbasierte Konzepte zum Wassereffekt auf die Aktivität und Produktselektivitäten an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$	11
1.8 Zielsetzung	13
1.9 Lösungsweg	14
2 Experimenteller Teil	16
2.1 Synthese der Katalysatoren	16
2.2 Physikalisch-chemische Charakterisierung der Katalysatoren	18
2.3 Mechanistische und kinetische Untersuchungen	21
2.3.1 Zeitaufgelöste Produktanalyse	21
2.3.2 Untersuchung zum Sauerstoffisotopenaustausch	22
2.3.3 Katalytische Untersuchungen	22
3 Wassereffekt an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ in der O_2 -OCM-Reaktion	28
3.1 Physikalisch-chemische Untersuchung des Wassereffektes in der O_2 -OCM-Reaktion	28
3.2 Effekte des Wassers auf die Katalysatoraktivität und Produkt-selektivitäten	34
3.3 Mechanistische und kinetische Analyse des Wassereffektes	39
3.3.1 Wassereffekt auf den Reaktionsmechanismus in der O_2 -OCM-Reaktion	39
3.3.2 Wassereffekt auf die oxidative Ethandehydrierung	42
3.3.3 Kinetische Analyse des Wassereffektes	44
3.4 Rolle der Komponenten von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ für den Wassereffekt	48
3.5 Zusammenfassung	51

4	Wassereffekt an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ in der N_2O -OCM-Reaktion	53
4.1	Physikalisch-chemische Untersuchung des Wassereffektes in der N_2O -OCM-Reaktion	53
4.2	Mechanistische und kinetische Analyse des Wassereffektes	56
4.2.1	Wassereffekt auf den Reaktionsmechanismus	56
4.2.2	Kinetische Analyse des Wassereffektes	58
4.2.3	Aktivierung der Oxidationsmittel in der OCM-Reaktion.....	60
4.3	Zusammenfassung	62
5	Untersuchung der Sauerstoffspezies.....	64
5.1	Untersuchung der Sauerstoffspezies mittels der zeitaufgelösten Produktanalyse	64
5.2	Untersuchung der Sauerstoffspezies mittels des Sauerstoffisotopen-austausches	66
5.3	Untersuchung der Sauerstoffspezies mittels EPR	68
5.4	Untersuchung des Redoxmechanismus an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ in der O_2 - und N_2O -OCM-Reaktion mittels <i>in situ</i> UV-Vis-Spektroskopie	68
5.5	Zusammenfassung	70
6	Entwicklung neuer Katalysatoren auf Basis von Kaliummanganoxid	72
6.1	Physikalisch-chemische Untersuchung der Katalysatoren	72
6.2	Aktivität und C_2 -Selektivität an $\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ in der O_2 -OCM-Reaktion in Ab- und Anwesenheit von Wasser	78
6.3	Mechanistische und kinetische Analyse von $\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ in der O_2 -OCM-Reaktion in Abwesenheit und Anwesenheit von Wasser.....	80
6.3.1	Reaktionsmechanismus an $\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$	80
6.3.2	Kinetische Analyse von $\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$	83
6.4	Rolle der Komponenten des $\text{MnO}_x\text{-K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Systems für den Wasser-effekt	84
6.5	Untersuchung der Sauerstoffspezies mittels der zeitaufgelösten Produktanalyse	88
6.6	Zusammenfassung	90
7	Aufklärung des Wassereffektes auf die Katalysatoraktivität und Produktselektivitäten.....	92
7.1	Diskussion der vorliegenden Ergebnisse im Hinblick auf die literaturbasierten Konzepte zum Wassereffekt.....	92
7.2	Mechanistisches Konzept zum reversiblen Wassereffekt auf die Katalysatoraktivität und Produktselektivitäten.....	93
7.3	Permanenter Wassereffekt auf die Produktselektivitäten.....	95
8	Zusammenfassung	97
9	Ausblick	99
	Literatur	100
	Anhang	109

Liste der Publikationen und der wissenschaftlichen Beiträge.....	131
Lebenslauf.....	133

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

ABF	<i>annular bright field</i>
ADF	<i>annular dark field</i>
AMU	<i>atomic mass unit</i> , atomare Masseneinheit
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DMPO	5,5-Dimethyl-1-pyrrolin-N-oxid
EDX	<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> , energiedispersiver Röntgenspektroskopie
EELS	<i>electron energy loss spectroscopy</i> , Elektronenenergieverlustspektroskopie
EPR	<i>electron paramagnetic resonance</i> , Elektronenspinresonanz
FID	<i>flame ionization detector</i> , Flammenionisationsdetektor
HAADF	<i>high angle annular dark field</i>
ICP-OES	<i>inductively coupled plasma optical emission spectroscopy</i> , optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
MIESR	Matrixisolationselektronenspinresonanz
n	nass, OCM-Reaktion in Anwesenheit von Wasser
STEM	<i>scanning transmission electron microscopy</i> , Rastertransmissionselektronenmikroskopie
TAP	<i>temporal analysis of products</i> , zeitaufgelöste Produktanalyse
TCD	<i>thermal conductivity detector</i> , Wärmeleitfähigkeitsdetektor
TPD	<i>temperature-programmed desorption</i> , temperaturprogrammierte Desorption
TPR	<i>temperature-programmed reduction</i> , temperaturprogrammierte Reduktion
TPSR	<i>temperature-programmed surface reaction</i> , temperaturprogrammierte Oberflächenreaktion
tr	trocken, OCM-Reaktion in Abwesenheit von Wasser
UV-Vis	<i>ultra-violet – visible region</i> , ultraviolette - sichtbares Licht
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> , Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	<i>X-ray diffraction</i> , Röntgendiffraktion

C_2	C_2H_6 und C_2H_4
CO_x	CO und CO_2
E_a	scheinbare Aktivierungsenergie ($kJ \cdot mol^{-1}$)
F	Volumenstrom des Reaktionsgemisches ($ml \cdot min^{-1}$)
$F(R)$	Kubelka-Munk-Funktion
ΔH_R	Reaktionsenthalpie ($kJ \cdot mol^{-1}$)
m_{Kat}	Katalysatormenge (g)
$r(i), r(j)$	Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente j zu Produkt i ($mmol \cdot g^{-1}_{Kat} \cdot min^{-1}$)
R	Reflexionsgrad
$S(i)$	Selektivität der Komponente i
T	Temperatur ($^{\circ}C$)
V_m	molares Volumen ($V_m = 22400 \text{ mL} \cdot mol^{-1}$)
$X(j)$	Umsatz der Komponente j
v_i	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i
x_i	Molenbruch der Komponente i
τ	Kontaktzeit ($g_{Kat} \cdot min \cdot mmol^{-1}_{CH_4}$)

1 Einleitung

1.1 Motivation

Erdölderivate bilden mit über 75 % den Hauptanteil der Rohstoffe in der organischen Chemieindustrie, während ca. 10 % der organischen Produkte aus Erdgas hergestellt werden (Abbildung 1-1).¹ Dabei ist jedoch der Energieaufwand für die Aufbereitung des Erdöls bedingt durch die Unreinheit größer als der für die Aufbereitung des Erdgases. Des Weiteren verfügt Erdgas über große, fortwährend wachsende Reserven. Diese technisch und wirtschaftlich zugänglichen Vorkommen betragen im Jahr 2018 $197 \cdot 10^{12} \text{ m}^3$.² Die Gewinnung des unkonventionellen Schiefergases aus Tonstein durch das Cracken in den USA trug in den vergangenen Jahren maßgeblich zur Vergrößerung der Erdgasreserven bei.³⁻⁵ Den Hauptanteil des Erdgases bildet mit 85 bis 95 % Methan.⁶ Weitere Methanquellen stellen das Biogas und Gashydrate dar.⁶⁻¹¹ Bei der Letztgenannten handelt es sich um Verbindungen aus Methan und Wasser, die unter hohen Drücken und niedrigen Temperaturen als eisähnliche Feststoffe in Sedimenten vorkommen.

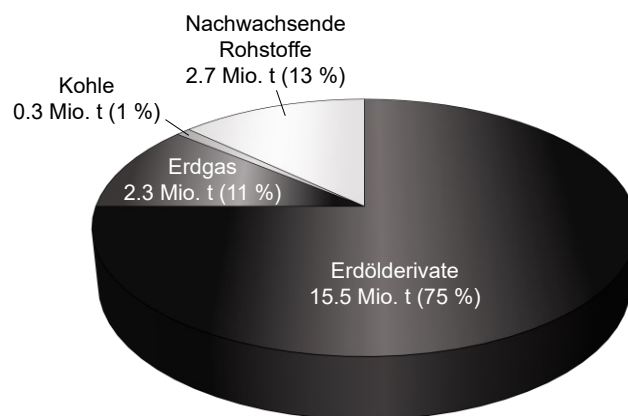


Abbildung 1-1 Rohstoffquellen in der organischen Chemieindustrie in Deutschland 2017 (vgl. mit Ref¹).

Aus den genannten Gründen besteht ein großes industrielles Interesse insbesondere an der Direktumwandlung von Methan zu Grundchemikalien wie Ethylen, Methanol und Formaldehyd.¹²⁻¹⁷ Jedoch wird das Erdgas bislang fast ausschließlich zum Heizen und zur Stromerzeugung genutzt. Lediglich ca. 10 % des Methans werden in der Chemieindustrie für die Herstellung von Synthesegas, Chlormethan und Wasserstoffcyanid verwendet (Abbildung 1-2).^{12, 18-20}

Die oxidative Kupplung von Methan (eng.: oxidative coupling of methane, OCM) ermöglicht die Direktgewinnung von Ethan und Ethylen (C_2 -Kohlenwasserstoffen), der organischen Grundchemikalie mit der weltweit größten Produktionsmenge.²¹⁻²⁶ Diese betrug im Jahr 2018 185 Millionen Tonnen.²⁷ Gegenwärtig wird Ethylen hauptsächlich durch das Cracken des Ethans und Naphthas gewonnen.²⁸ Es handelt sich hierbei um ein endothermes Verfahren mit Temperaturen über 750 °C und hohen CO_2 -Emissionswerten. Ethylen wird für die Herstellung von Polyethylen, Vinylchlorid oder Ethylenoxid verwendet (Abbildung 1-2).

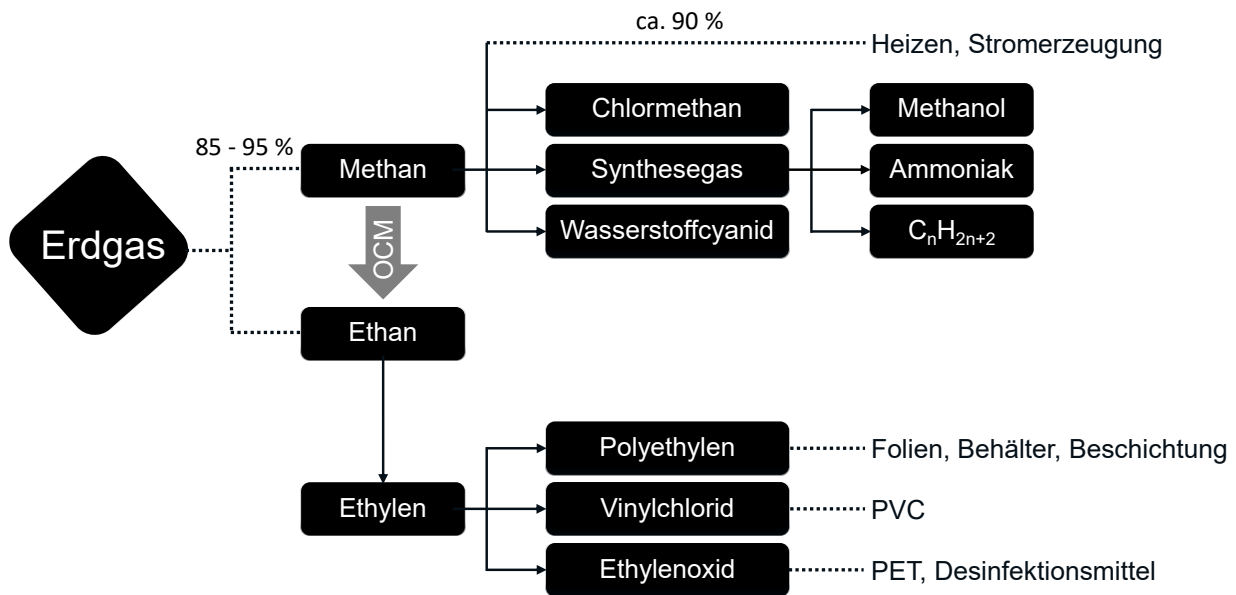


Abbildung 1-2 Wege der Erdgasnutzung.

Die OCM-Reaktion wird seit den Arbeiten von Keller und Bhasin²⁹ im Jahr 1982 sowie von Hinsien und Baerns³⁰ im Jahr 1983 untersucht. Bis Februar 2018 wurden ca. 2450 Arbeiten zu der Reaktion veröffentlicht.³¹ Die Herausforderung der Reaktion besteht darin, die unerwünschte Oxidation des Methans und der C_2 -Kohlenwasserstoffe zu CO und CO_2 (CO_x) zu minimieren und somit eine hohe Selektivität zu C_2 -Kohlenwasserstoffen bei einem industriell relevanten Methanumsatz zu erreichen. Für eine bislang nicht realisierte kommerzielle Nutzung wird eine Ethylenselektivität von ca. 80 % bei einem Methanumsatz von ca. 20 % vorausgesetzt.^{23, 31}

1.2 Thermodynamik der OCM-Reaktion

Es handelt sich bei der OCM-Reaktion zu Ethan bzw. Ethylen um eine exotherme Reaktion mit einer Reaktionsenthalpie von -87.1 bzw. -139.1 $kJ \cdot mol^{-1}$. Sie ist für alle Temperaturen thermodynamisch nicht limitiert, während die nicht-oxidativen Reaktionen in einem breiten

Temperaturbereich thermodynamisch ungünstig sind (Abbildung 1-3). So liegt das Gleichgewicht der nicht-oxidativen Reaktion des Methans zu Ethylen erst ab ca. 1355 °C auf der Seite der Produkte. Bei der OCM-Reaktion entstehen jedoch neben Ethan und Ethylen auch die unerwünschten Oxidationsprodukte CO und CO₂, deren Reaktionen thermodynamisch günstiger als die OCM-Reaktion zu Ethan bzw. Ethylen sind. Die oxidativen und nicht-oxidativen Reaktionen des Methans mit den zugehörigen Reaktionsenthalpien bei der üblichen Temperatur für die OCM-Reaktion von 800 °C sind in den nachfolgenden Gleichungen aufgelistet.

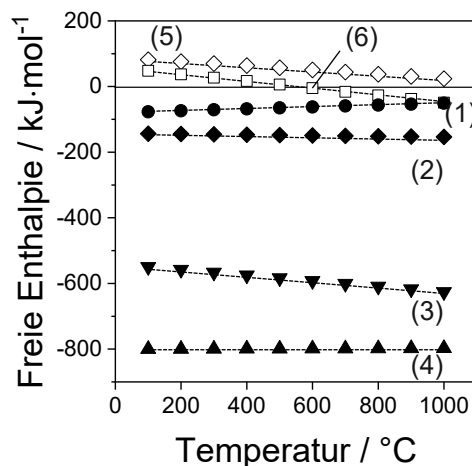


Abbildung 1-3 Freie Enthalpie des Methanumsatzes zu Kohlenwasserstoffen, CO₂ und CO für verschiedene Temperaturen.

1.3 OCM-Katalysatoren

OCM-Katalysatoren auf Basis der Oxide von Alkali-, Erdalkali- und Seltenen Erden-Metalle erweisen sich als besonders aktiv und selektiv.^{28, 32-33} Im Folgenden werden die häufig untersuchten Katalysatoren Li/MgO³⁴⁻³⁷, La₂O₃³⁸⁻⁴⁰ und MnO_x-Na₂WO₄/SiO₂^{21, 24, 41-42}

vorgestellt, die sich durch eine gute katalytische Performance, das bedeutet eine hohe Aktivität und C₂-Selektivität, auszeichnen. Aufgrund seiner Rolle für diese Arbeit wird das MnO_x-Na₂WO₄/SiO₂-System im Kapitel 1.4 separat beschrieben.

Der Li/MgO-Katalysator wurde erstmals im Jahr 1985 von Lunsfords Forschungsteam^{34, 43} entwickelt. Im Vergleich zum undotierten Material führt die Dotierung von MgO mit Li₂O zu einer Zunahme der C₂-Selektivität. Aus den Ergebnissen der Elektronenspinresonanz (eng.: electron paramagnetic resonance, EPR) und der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (eng.: X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) wurden Li⁺O⁻-Spezies als aktive Zentren für die Methanaktivierung angenommen.^{34, 43-44} Gemäß einer Studie von Kwapien *et al.*³⁷ aus dem Jahr 2014 zur Kalkulation der Dichtefunktionaltheorie (eng.: density functional theory, DFT) wird Methan hingegen in Anwesenheit von Sauerstoff an Mg²⁺O²⁻ aktiviert. Li agiert auch laut Luo *et al.*⁴⁵ nicht als aktives Zentrum, sondern verändert die Struktur der MgO-Zentren, die für die Aktivität verantwortlich sind. Dabei wandert Li bei der Katalysatorsynthese und der OCM-Reaktion vom Katalysatorvolumen zur Oberfläche und wird anschließend desorbiert. Diese beiden Vorgänge führen zur Bildung von unregelmäßigen, aktiven MgO-Strukturen. Über eine lange Reaktionszeit ist jedoch der Verlust von Li bedingt durch die Migration und Desorption zu groß und der Katalysator wird deaktiviert.^{35, 46}

La₂O₃-Katalysatoren zeichnen sich im Unterschied zu MnO_x-Na₂WO₄/SiO₂ und Li/MgO durch eine hohe Aktivität und Stabilität, jedoch durch eine geringere C₂-Selektivität aus.^{39, 47} Die Aktivität kann durch die Dotierung mit Erdalkalimetalloxiden erhöht werden.⁴⁷⁻⁵² Diese Zunahme wird auf den Einfluss der Erdalkalimetalle auf die Azidität und Basizität der Katalysatoren zurückgeführt.⁴⁸ Dabei konnten die höchste Aktivität und C₂-Selektivität an dem Sr/La₂O₃-Katalysator erzielt werden, der über eine große Anzahl stark basischer Zentren und mittelstarker, saurer Zentren verfügt.⁴⁸ Ferreira *et al.*⁴⁰ konnten zudem die katalytische Performance durch die Dotierung von La₂O₃ mit CeO₂ erhöhen. Des Weiteren wurde eine Steigerung der Aktivität in Anwesenheit von CO₂ beobachtet, die mit der Bildung von La₂O₂CO₃ bei der Adsorption von CO₂ an der Katalysatoroberfläche begründet wurde.^{38, 53}

1.4 MnO_x-Na₂WO₄/SiO₂

Beim MnO_x-Na₂WO₄/SiO₂-System handelt es sich aktuell um den besten OCM-Katalysator hinsichtlich der Aktivität, C₂-Selektivität sowie der Stabilität. Dieser wurde das erste Mal im Jahr 1992 von Fang *et al.*⁵⁴⁻⁵⁵ für die OCM-Reaktion hergestellt. Dabei konnte eine C₂-Selektivität von 65 % bei einem Methanumsatz von 36.8 % (800 °C, CH₄/O₂/N₂ = 3:1:2.5, τ =

0.08 g_{Kat}·min·mmol⁻¹_{CH₄}) erzielt werden. Die Arbeiten von Arndt *et al.*²⁴ und Kiani *et al.*²¹ liefern eine Übersicht über die bisherigen Publikationen zu diesem Katalysator. Sofranko *et al.*⁵⁶ und Jones *et al.*⁵⁷ konnten bereits zuvor Katalysatoren auf Basis von MnO_x als potenzielle OCM-Katalysatoren identifizieren.

Der Katalysator wird zumeist mittels der Trockenimprägnierung hergestellt. Dabei werden die aktiven Komponenten in Form einer wässrigen Lösung auf den Träger angebracht. Entscheidend hierbei ist, dass das Volumen der Lösung dem Porenvolumen des SiO₂-Trägers entspricht. Dadurch gelangt die Lösung über den Kapillareffekt in die Poren. Ein Vergleich der Trockenimprägnierung mit dem Sol-Gel-Verfahren und einer Suspensionsmethode ergab, dass die Herstellungsmethode keinen Einfluss auf die kristallinen Phasen Mn₂O₃, Na₂WO₄ und α -Cristobalit hat.⁵⁸ Während sich bei der Trockenimprägnierung die aktiven Komponenten hauptsächlich auf der Katalysatoroberfläche anreichern, lagern sie sich bei den beiden anderen Verfahren gleichmäßig im Katalysatorvolumen und an der Oberfläche an. Mit dem Sol-Gel-Verfahren verfügt der Katalysator über eine geringere Aktivität als mit den beiden anderen Verfahren. Die mithilfe der Suspensionsmethode produzierte Probe erweist sich als die stabilste. Zur Bestimmung einer optimalen Zusammensetzung des Katalysators wurde dieser mit unterschiedlichen Konzentrationen von Na, W und Mn hergestellt.⁵⁹ Dabei wurden die höchste Aktivität und C₂-Selektivität an Katalysatoren mit 0.4 – 2.3 wt% Na, 2.2 – 8.9 wt% W und 0.5 – 3.0 wt% Mn erzielt, obgleich die katalytische Performance in diesem Konzentrationsbereich ähnlich ist. Die hohe Stabilität des Katalysatorsystems wurde bei unterschiedlichen Temperaturen sowohl in Festbettreaktoren als auch in Wirbelschichtreaktoren von bis zu mehreren hundert Stunden bestätigt.⁶⁰⁻⁶²

Die hohe katalytische Performance beruht auf dem Synergieeffekt zwischen den einzelnen Elementen des Katalysators. Jedoch erschwert das Zusammenspiel verschiedener aktiver Komponenten die Identifizierung der aktiven Zentren sowie das Verständnis der Zusammenhänge zwischen der katalytischen Struktur und der katalytischen Performance. Mn₂O₃, Na₂WO₄ und α -Cristobalit bilden die Hauptphasen des Katalysators, wobei α -Cristobalit beim Kalzinierungsvorgang aus dem amorphen SiO₂ entsteht. Palermo *et al.*⁶³⁻⁶⁴ konnten die Phasentransformation von SiO₂ in Anwesenheit von Alkalimetallen bereits ab einer Temperatur von 750 °C beobachten, die weit unterhalb der Phasentransformationstemperatur von 1500 °C liegt. Aus dieser Phasenumwandlung resultiert die Abnahme der spezifischen

Oberfläche. Für $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ und WO_x/SiO_2 tritt diese unter $1500\text{ }^\circ\text{C}$ nicht auf.⁶³ Amorphes SiO_2 verhält sich wie ein Oxidationskatalysator, während α -Cristobalit als inert gilt.

Die aktiven Zentren von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ und die Rolle der einzelnen aktiven Komponenten für die OCM-Reaktion sind weiterhin ungeklärt.^{41-42, 59, 63-69} In Tabelle 1-1 ist eine Übersicht über die möglichen Funktionen dieser aktiven Komponenten dargestellt. Wang *et al.*⁴² konnten eine vergleichbare katalytische Performance an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$, $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{MgO}$ und $\text{NaMnO}_4/\text{MgO}$ beobachten. Daraus wurden die Na-O-Mn-Spezies als das aktive Zentrum gedeutet. Hierbei wurde Mn für die Aktivierung des Gasphasensauerstoffs verantwortlich gemacht, während Na die totale Methanoxidation verhindert und somit zu einer hohen C_2 -Selektivität führt. Aufgrund der Deaktivierung des W-freien $\text{Na}_2\text{MnO}_4/\text{MgO}$ -Katalysators wurde W eine stabilisierende Funktion des Katalysators zugesprochen.

Laut Li⁶⁵ erfolgt die Aktivierung des Methans bzw. des Gasphasensauerstoffs nach einem Redoxmechanismus an $\text{W}^{6+/5+}$ - bzw. $\text{Mn}^{3+/2+}$ -Zentren (Abbildung 1-4). Hierbei wird Methan durch den Oberflächengittersauerstoff (O_s^{2-}) an W^{6+} -Zentren unter Bildung eines $\text{CH}_3\cdot$ -Radikals aktiviert und W^{6+} wird zu W^{5+} reduziert. Durch einen Elektronentransfer wird W^{5+} wieder zu W^{6+} oxidiert und Mn^{3+} zu Mn^{2+} reduziert. An Mn^{2+} wird wiederum der Gasphasensauerstoff unter Bildung des Oberflächengittersauerstoffs aktiviert, wobei Mn^{3+} erneut regeneriert wird. Die dargelegten Hypothesen basieren auf den Ergebnissen der EPR-Spektroskopie und der Raman-Messungen. Es sind weitere Untersuchungen, insbesondere *in situ* bzw. *operando* Tests, zur Struktur-Eigenschafts-Beziehung der aktiven Komponenten erforderlich, um diese Theorien zu unterstützen.

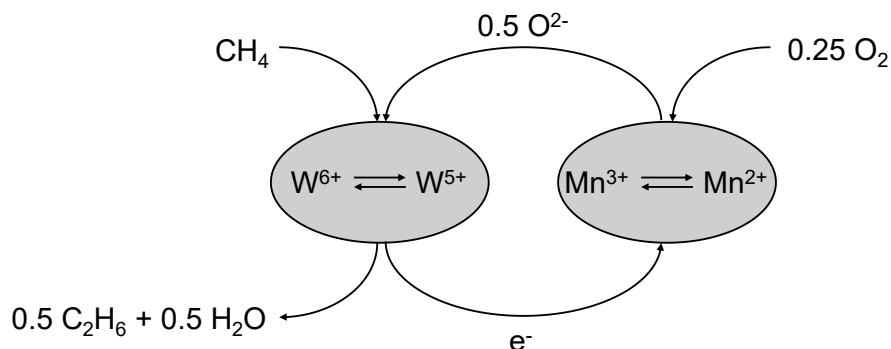


Abbildung 1-4 Schematische Darstellung des Redoxmechanismus an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ nach Li⁶⁵.

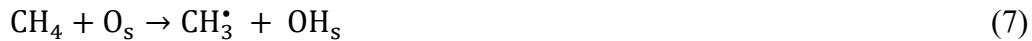
Tabelle 1-1 Mögliche Funktionen der aktiven Komponenten Mn, Na und W in $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$.

Mn	Na	W	Aktive Zentren	Referenzen
Verantwortlich für CH_4 -Umsatz und C_2 -Selektivität Teil der aktiven Zentren	Transport von Mn und W an die Oberfläche Teil der aktiven Zentren	Teil der aktiven Zentren	Na-O-Mn Na-O-W	Ji <i>et al.</i> ⁵⁹ , 2002
Aktivierung von O_2 an Mn_2O_3	Na_2WO_4 verantwortlich für die Selektivität	Teil der aktiven Zentren Aktivierung von CH_4 an WO_4	W-O-Si WO_4	Li ⁶⁵ , 2001
	Phasentransformation von amorphem SiO_2 zu α -Cristobalit Dispersion und Stabilisierung von WO_4	Teil der aktiven Zentren	WO_4	Palermo <i>et al.</i> ⁶³ , 1998
Teil der aktiven Zentren Aktivierung von O_2	Teil der aktiven Zentren Hinderung der totalen CH_4 -Oxidation	Stabilisierung des Katalysators	Na-O-Mn	Wang <i>et al.</i> ⁴² , 1995
	Phasentransformation von amorphem SiO_2 zu α -Cristobalit	Teil der aktiven Zentren	W=O W-O-Si	Jiang <i>et al.</i> ⁴¹ , 1993

1.5 Mechanistische Aspekte der OCM-Reaktion

Aufgrund der Komplexität der OCM-Reaktion ist der Reaktionsmechanismus weiterhin nicht vollständig aufgeschlüsselt, obgleich einige Reaktionsschritte als sicher gelten. Die Reaktion setzt sich aus mehr als 100 homogenen und heterogenen Elementarreaktionen zusammen.⁷⁰⁻⁷⁴ Das Aufbrechen der C-H-Bindung in Methan unter Beteiligung von Oberflächensauerstoffspezies (adsorbierte Sauerstoffspezies oder Gittersauerstoffspezies) der Metalloxide erfolgt entweder homolytisch oder heterolytisch.²⁶ Beim heterolytischen C-H-Bindungsbruch entstehen aus einem Methanmolekül zunächst ein Proton (H^+) und ein Methylanion (CH_3^-), das anschließend zu einem $\text{CH}_3\cdot$ -Radikal reagiert. Gemäß dem homolytischen Konzept, das auf mehr Akzeptanz stößt, wird das $\text{CH}_3\cdot$ -Radikal direkt aus Methan gebildet. Lunsfords Forschungsteam^{39, 43, 75-78} konnte mittels der Matrixisolationselektronenspinresonanz (engl.: matrix isolation electron spin resonance, MIESR) die Bildung von $\text{CH}_3\cdot$ -Radikalen und die

Kupplung jener zu Ethan in der Gasphase an verschiedenen OCM-Katalysatoren (Li/MgO, Na/CaO, La₂O₃ usw.) feststellen. Diese Beobachtungen wurden von Nelson *et al.*⁷⁹ und Mims *et al.*⁸⁰ durch Versuche mit Isotopen (CH₄/CD₄/O₂) bestätigt. Die Methanaktivierung durch Oberflächensauerstoffspezies und die anschließende Kupplung zweier CH₃·-Radikale in der Gasphase zu Ethan sind in Gleichung (7) und (8) dargestellt. Abbildung 1-5 zeigt eine vereinfachte Darstellung des OCM-Reaktionsmechanismus für die Produktbildung.



Ethylen wird trotz der geringfügigen Entstehung aus Methan fast ausschließlich durch die oxidative oder nicht-oxidative Ethandehydrierung gebildet.⁸¹ Dabei begünstigt laut Fleischer *et al.*⁸² eine sauerstoffreiche Katalysatoroberfläche die oxidative Ethandehydrierung auf der Katalysatoroberfläche, während mit sinkender Sauerstoffmenge auf der Katalysatoroberfläche die thermische Dehydrierung in der Gasphase an Bedeutung gewinnt. Am Beispiel des Li/MgO-Katalysators konnte aus der MIESR-Analyse die Existenz von C₂H₅·-Radikalen nachgewiesen werden, die anschließend gemäß der Gleichung (9) in der Gasphase oxidativ zu Ethylen dehydriert werden.⁸³

Die Bildung von CO und CO₂ stellt das Hauptproblem der OCM-Reaktion dar. Da die C₂-Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu Methan weniger stabil sind, reagieren sie bei Temperaturen von über 700 °C, die für die Methanaktivierung erforderlich sind, zu diesen unerwünschten Oxidationsprodukten. Ekstrom *et al.*⁸⁴ sowie Nelson und Cant⁸⁵ konnten durch die Zugabe von kleinen Mengen von ¹³C₂H₆ und ¹³C₂H₄ zum ¹²CH₄-O₂-Reaktionsgemisch an Sm₂O₃- und Li/MgO-Katalysatoren zeigen, dass CO_x zum größten Teil aus C₂-Kohlenwasserstoffen gebildet wird. Dafür ist laut Nelson und Cant⁸⁵ eine Reaktionstemperatur von mehr als 740 °C erforderlich. Wenn diese kleiner als 700 °C ist, entsteht CO_x mehrheitlich direkt aus Methan. Sie erklärten die Oxidation der C₂-Kohlenwasserstoffe damit, dass zum einen C₂-Kohlenwasserstoffe mit Methan um O₂ konkurrieren und zum anderen die Reaktion der C₂-Kohlenwasserstoffe mit CH₃·-Radikalen zu CO_x mit der Kupplung der CH₃·-Radikale zu Ethan konkurriert. Gemäß Pak *et al.*⁸¹ wird CO₂ an MnO_x-Na₂WO₄/SiO₂ und MnO_x-Na₂WO₄/MgO aus Ethylen sechsmal schneller als aus Methan gebildet.

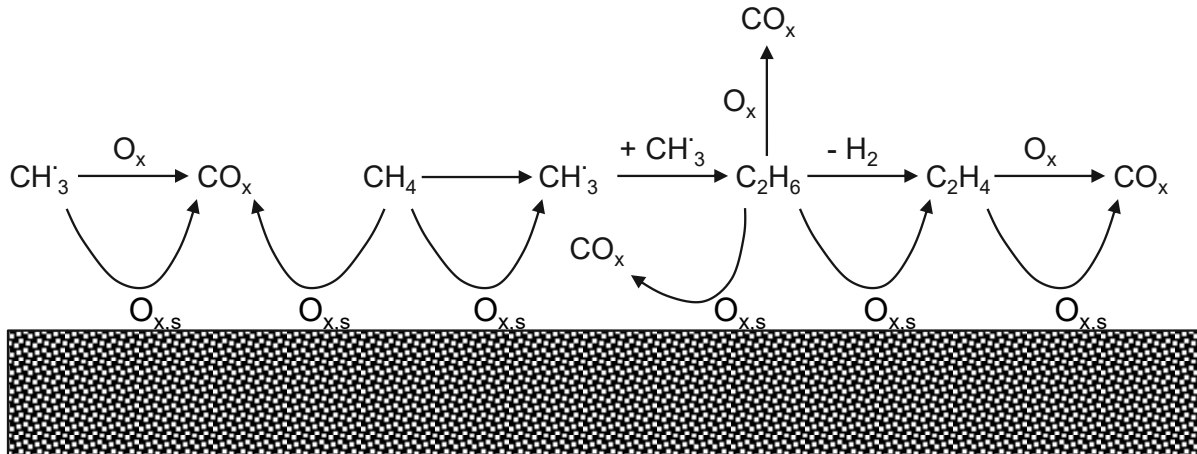
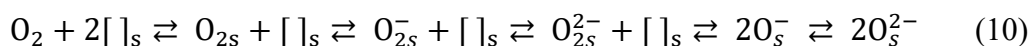


Abbildung 1-5 Vereinfachte Darstellung des OCM-Reaktionsmechanismus. $O_{x,s}$ beschreibt die Oberflächensauerstoffspezies (adsorbierte Spezies oder Oberflächengittersauerstoffspezies) und O_x beschreibt den Gasphasensauerstoff; x ($x = 1$ bzw. 2) gibt die Anzahl der Sauerstoffatome an.

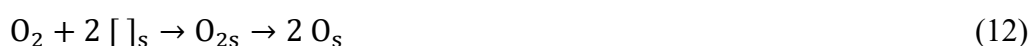
1.6 Sauerstoffspezies in der OCM-Reaktion

Die Aufklärung des OCM-Reaktionsmechanismus erfordert die Identifizierung der an der Methanaktivierung und der Produktbildung beteiligten Sauerstoffspezies. Diese können sich für die verschiedenen OCM-Katalysatoren unterscheiden. Die Aktivierung des molekularen Sauerstoffs aus der Gasphase besteht aus der Adsorption des Sauerstoffs auf der Katalysatoroberfläche und der Dissoziation der adsorbierten Spezies zu mono-atomaren Sauerstoffspezies.⁸⁶⁻⁸⁷ Obgleich die Art der Oberflächensauerstoffspezies weiterhin nicht geklärt ist, ist ihre Beteiligung an der Methanaktivierung weitgehend akzeptiert. Gleichung (10) beschreibt eine mögliche Reaktion des Gasphasensauerstoffs zu verschiedenen Sauerstoffspezies, die als mögliche Spezies für die Methanaktivierung gehalten werden.⁸⁷⁻⁸⁸ Dazu gehören (O_{2s}^-) ⁸⁹⁻⁹⁰, (O_{2s}^{2-}) ⁹¹⁻⁹², (O_s^-) ^{34, 40, 93}, (O_s^{2-}) ^{82, 94} oder (O_s^{2-}) ⁹⁵⁻⁹⁶. Hierbei beschreibt s die auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten Sauerstoffspezies oder Oberflächengittersauerstoffspezies, während $[]_s$ die Sauerstoffleerstellen bezeichnet.



Aus Untersuchungen an Na/CaO- und Li/CaO-Katalysatoren wurde die Dissoziation bi-atomarer Oberflächensauerstoffspezies (O_{2s}) zu O_{cus}^{2-} ($cus = coordinative\ unsaturated\ spezies$, koordinativ ungesättigte Spezies) und ungeladenem, mono-atomarem Sauerstoff angenommen.⁹⁷⁻⁹⁸ Demnach reagieren die O_{cus}^{2-} -Spezies mit CH_3 -Radikalen zu CO und der nicht geladene, mono-atomare Sauerstoff ist für die Ethanbildung zuständig. Auch eine direkte

Entstehung von CO und CO₂ aus bi-atomaren Oberflächensauerstoffspezies wurde diskutiert.⁹⁹⁻
¹⁰⁰ Kim *et al.*⁹⁴ kamen in ihrer Studie zur OCM-Reaktion an Perowskiten auf Basis von Lanthan zu der Erkenntnis, dass der Oberflächengittersauerstoff für den Methanumsatz zu C₂-Kohlenwasserstoffen verantwortlich ist, während adsorbierte Sauerstoffspezies an der Methanoxidation zu CO_x beteiligt sind. Schomäckers Forschungsteam^{82, 101} nahm anhand von Untersuchungen mittels der temperaturprogrammierten Oberflächenreaktion (engl.: temperature-programmed surface reaction, TPSR) und mittels transients Experimente mit Methan an MnO_x-Na₂WO₄/SiO₂ die Existenz zwei verschiedener Arten von Oberflächensauerstoffspezies an. Demnach führen schwach adsorbierte Sauerstoffspezies zur CO₂-Bildung, während stark adsorbierte Sauerstoffspezies bzw. Gittersauerstoffspezies für die Ethanbildung zuständig sind. Gemäß den aktuellen Arbeiten von Sourav *et al.*¹⁰²⁻¹⁰³ existieren ebenfalls zwei Arten von Sauerstoffspezies für die Produktbildung. Hierbei sind mono-atomare Sauerstoffspezies vornehmlich für die CO-Bildung und in der Na₂WO₄-Phase gelöste bi-atomare Sauerstoffspezies für die CO₂-Bildung verantwortlich. Die Existenz der gelösten bi-atomaren Spezies wurde aus dem gemessenen Gasphasensauerstoff beim Pulsen von ¹³CH₄ an Na₂WO₄/SiO₂ im TAP-Reaktor unter Hochvakuum angenommen. Während die mono-atomaren Spezies Existenz der letztere Spezies wurde auf CO_x entsteht laut Lunsfords Forschungsteam^{34, 77} nicht nur auf der Katalysatoroberfläche unter Beteiligung von O_s²⁻, sondern auch durch die Reaktion der CH₃[·]-Radikale mit O₂ in der Gasphase. Takanabe und Iglesia¹⁰⁴ nahmen hingegen eine homogene CO-Bildung durch die Reaktion der CH₃[·]-Radikale mit O₂ und eine heterogene CO₂-Bildung durch die Oxidation der CH₃[·]-Radikale mit Oberflächensauerstoffspezies an. Diese Schlussfolgerung basiert auf der stärkeren Abhängigkeit der CO-Bildung vom O₂-Partialdruck bei kleinen Methanumsätzen an MnO_x-Na₂WO₄/SiO₂ im Vergleich zur CO₂-Bildung. Die Diskussion verdeutlicht die Komplexität der Identifizierung der Sauerstoffspezies für die Produktbildung. Die Reoxidation der Sauerstoffspezies entsprechend den Gleichungen (11) und (12) ist weitgehend akzeptiert. In Gleichung (12) sind die einzelnen Reaktionsschritte aus Gleichung (10) zusammengefasst.



1.7 Literaturbasierte Konzepte zum Wassereffekt auf die Aktivität und Produktselektivitäten an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$

Die Basis dieser Arbeit bildet der positive Effekt des Wassers auf die Aktivität und C_2 -Selektivität an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$. Dieser Effekt wurde von zwei unterschiedlichen Forschungsteams festgestellt, die ihn jedoch auf unterschiedliche Mechanismen zurückführen.¹⁰⁴⁻¹⁰⁹ Das Forschungsteam von Takanabe und Iglesia¹⁰⁴⁻¹⁰⁷, das den positiven Wassereffekt zuerst beobachtete, erklärte ihn über einen weiteren Weg der Methanaktivierung. Demnach wird Methan zusätzlich zu dem herkömmlichen Weg über Oberflächensauerstoffspezies (Gleichung (7)) durch OH^\bullet -Radikale in der Gasphase aktiviert (Gleichung (13)). Die OH^\bullet -Radikale wiederum entstehen durch die Reaktion von Wasser und Sauerstoff an der Katalysatoroberfläche. Formal kann diese Reaktion durch die Gleichung (14) beschrieben werden.



Laut dieser Theorie sind die OH^\bullet -Radikale nicht nur an der Aktivierung des Methans, sondern auch an der Aktivierung der entstandenen C_2 -Kohlenwasserstoffe beteiligt, während die Oxidation von CO zu CO_2 durch die Anwesenheit der OH^\bullet -Radikale nicht beeinflusst wird. Die Aktivierung der einzelnen Kohlenwasserstoffe wird jedoch unterschiedlich stark durch das Wasser beeinflusst, da die OH^\bullet -Radikale eine unterschiedliche Sensitivität für Methan und die C_2 -Kohlenwasserstoffe haben.

Die Zunahme der C_2 -Selektivität durch Wasser wird auf mehrere Faktoren zurückgeführt.¹⁰⁴ Erstens steigt die Konzentration der CH_3^\bullet -Radikale aufgrund der OH^\bullet -basierten Methanaktivierung (Gleichung (13)). Die Erhöhung der Konzentration dieser Radikale führt dazu, dass ihre Kupplung zu Ethan im Vergleich zu ihrer Oxidation zu CO_x begünstigt wird. Weitere genannte Gründe für die erhöhte C_2 -Selektivität sind folgende: Obwohl Ethan sowohl über den OH^\bullet -basierten als auch über den O_s -basierten Weg schneller als Methan umgesetzt wird, ist dieser Unterschied in Anwesenheit von Wasser schwächer ausgeprägt. Das bedeutet, dass das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Ethan- und Methanaktivierung ($k(\text{C}_2\text{H}_6)/k(\text{CH}_4)$) für den OH^\bullet -basierten Reaktionsweg kleiner als das Verhältnis für den

Reaktionsweg unter Beteiligung der Oberflächensauerstoffspezies ist. Das wird damit begründet, dass OH⁻-Radikale im Vergleich zu Oberflächensauerstoffspezies über eine höhere Aktivität und eine geringere Selektivität bezüglich der C-H-Bindungsenergie für den C-H-Bruch verfügen. Jedoch ist unklar, warum OH⁻-Radikale weniger selektiv sind und dadurch den C-H-Bruch des Methans begünstigen. Außerdem wurde die Zunahme der C₂-Selektivität damit erklärt, dass OH⁻-Radikale eine starke Ethylenadsorption an der Oberfläche von Oxiden herabsetzt und somit die damit einhergehende Ethylenoxidation. Das spiegelt sich in dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Ethylen- und Methanaktivierung ($k(\text{C}_2\text{H}_4)/k(\text{CH}_4)$) wider. Dieses Verhältnis ist für die Reaktion in Anwesenheit von Wasser kleiner als in Abwesenheit von Wasser. Der unterschiedliche Wassereffekt auf die Selektivitäten zu CO und CO₂ wird damit begründet, dass der OH⁻-basierte Reaktionsweg zu Radikalspezies führt, die die Bildung von CO aus Kohlenwasserstoffen im Vergleich zu der von CO₂ über homogene Reaktionswege begünstigen. Wasser hat laut diesem Konzept einen positiven Einfluss auf alle Reaktionsgeschwindigkeiten mit Ausnahme von der für die CO-Oxidation zu CO₂.

Der positive Effekt des Wassers wurde von Lomonosov *et al.*¹⁰⁹ damit erklärt, dass durch das Wasser ein alternativer Reoxidationsprozess zur Bereitstellung der Oberflächensauerstoffspezies für die Methanaktivierung gefördert wird. Dieser wird durch die Gleichungen (15) - (19) beschrieben. Das zugeführte Wasser bewirkt die Zunahme der Konzentration von OH-Spezies auf der Katalysatoroberfläche. Diese Spezies begünstigen wiederum den alternativen Reoxidationsprozess (Gleichung (19)).

Die Zunahme der C₂-Selektivität wird damit erläutert, dass bei der herkömmlichen Reoxidation (Gleichungen (11) - (12)) O_{2s}-Spezies entstehen, die mit CH₃[•]-Radikalen zu O_s und CH₃O[•]-Radikalen reagieren. Aus CH₃O[•]-Radikalen werden CO und CO₂ gebildet. Da bei der alternativen Reoxidation keine O_{2s}-Spezies entstehen, wird somit die Bildung von CO_x gehemmt.





1.8 Zielsetzung

Trotz des Potentials der OCM-Reaktion, Ethylen direkt aus Methan zu gewinnen, liegt die Herausforderung weiterhin in der Erhöhung der Selektivitäten zu Ethan und Ethylen bei industriell relevanten Methanumsätzen. Das Durchführen der Reaktion in Anwesenheit von Wasser, wie das Forschungsteam von Takanabe und Iglesia^{104, 106-108} sowie Lomonosov *et al.*¹⁰⁹ an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ gezeigt hat, stellt eine Möglichkeit in diese Richtung dar. Sie begründen dies mit unterschiedlichen Theorien, die allerdings nicht erklären, warum die Selektivitäten zu den einzelnen Produkten durch das Wasser unterschiedlich beeinflusst werden. Da sich der positive Wassereffekt auf $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ beschränkt, gilt es aufzuklären, ob er exklusiv für diesen Katalysator gültig ist.

Vor diesem Hintergrund besteht das Hauptziel dieser Arbeit in der mechanistischen Aufklärung des Wassereffektes auf die Aktivität und die Selektivitäten zu den einzelnen Produkten in der OCM-Reaktion sowie auf das Reaktionsschema der Produktbildung an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$. Die mechanistische Aufklärung des Wassereffektes erfordert zudem die Untersuchung der Art der Sauerstoffspezies in der OCM-Reaktion und die Rolle jener für den Wassereffekt. Des Weiteren soll erforscht werden, welche Komponenten des Katalysators für den Wassereffekt auf die Aktivität und die Produktselektivitäten verantwortlich sind. Die gewonnenen Erkenntnisse aus den mechanistischen und kinetischen Untersuchungen dienen hierbei der Entwicklung eines neuen Konzeptes zum Wassereffekt auf den OCM-Reaktionsmechanismus und bilden die Grundlage für eine gezielte Katalysatorentwicklung.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit liegt in der Entwicklung neuer Katalysatoren. Diese basieren auf den gewonnenen Ergebnisse an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$, $\text{M}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Na}$ bzw. Rb) und $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ unter Zuhilfenahme der statistischen Analyse von Zavylova *et al.*³³ über den Zusammenhang zwischen der Katalysatorzusammensetzung und der katalytischen Performance. Dabei besteht die Anforderung an die Katalysatoren in einer hohen C_2 -Selektivität. Ein wichtiger Aspekt ist es, den positiven Wassereffekt auf die Aktivität und C_2 -Selektivität zu überprüfen, um ihn für weitere potenzielle OCM-Katalysatoren zu validieren und auszuweiten.

1.9 Lösungsweg

Zum Erreichen dieser Ziele wird nach dem folgenden Lösungsweg verfahren. In Kapitel 3 wird der Wassereffekt auf das Reaktionsschema der Produktbildung in der OCM-Reaktion an dem Katalysator $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ bestimmt. Zu diesem Zweck werden Selektivitäts-Umsatz-Abhängigkeiten für die Reaktion des Methans bzw. Ethans zu den verschiedenen Produkten in Ab- und Anwesenheit von Wasser analysiert. Zudem erfolgt die kinetische Analyse des Wassereffekts bei unterschiedlichen Wasserpartialdrücken und Temperaturen. Die dafür verwendeten katalytischen Untersuchungen wurden ausschließlich mit O_2 durchgeführt. Mittels katalytischer Tests unter zyklischen Reaktionsbedingungen in Ab- und Anwesenheit von Wasser werden die grundsätzlichen Effekte des Wassers (reversibel oder permanent) aufgeklärt. Des Weiteren wird die Rolle der einzelnen Elemente von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ für den Wassereffekt identifiziert, indem zum einen $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ separat untersucht und zum anderen die einzelnen Elemente von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ durch weitere ersetzt werden.

Auf Basis der Ergebnisse aus Kapitel 3 wird in den Kapiteln 4 und 5 die Art und die Funktion der Sauerstoffspezies bei der Produktbildung in der OCM-Reaktion an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ aufgeklärt. Der Austausch von O_2 durch das alternative Oxidationsmittel N_2O ermöglicht aufgrund der unterschiedlichen Anzahl der Sauerstoffatome in den beiden Oxidationsmitteln, die unterschiedlichen, gebildeten Sauerstoffspezies in der OCM-Reaktion zu identifizieren (Kapitel 4). Selektivitäts-Umsatz-Abhängigkeiten dienen dazu, die Auswirkungen des Oxidationsmittelaustausches auf das Reaktionsschema der Produktbildung zu untersuchen und die Unterschiede im Wassereffekt für die beiden Oxidationsmittel zu bestimmen. Diese werden um die kinetische Analyse der Methan- und Oxidationsmittelaktivierung ergänzt. Kapitel 5 dient dem weiteren Verständnis der an der Produktbildung beteiligten Sauerstoffspezies in der OCM-Reaktion. Um die Bildung dieser Sauerstoffspezies aus dem Gasphasensauerstoff nachzuweisen, werden Untersuchungen zum Sauerstoffisotopenaustausch und zur EPR-Spektroskopie durchgeführt. Anhand der zeitaufgelösten Produktanalyse wird die heterogene Produktbildung unter Beteiligung adsorbierter Sauerstoffspezies bzw. der Gittersauerstoffspezies sowie der Einfluss heterogener Reaktionen auf den Wassereffekt untersucht. Des Weiteren werden mittels der *in situ* UV-Vis-Spektroskopie unter Reaktionsbedingungen der O_2 - und N_2O -OCM die Auswirkungen des Oxidationsmittelaustausches auf den Redoxmechanismus in der OCM-Reaktion an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$, $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ untersucht.

In Kapitel 6 werden die neuartigen Katalysatoren auf Basis von K_yMnO_4 ($y = 1$ bzw. 2) präsentiert, die mechanistisch sowie kinetisch in der OCM-Reaktion analysiert werden. Einen bedeutsamen Untersuchungsgegenstand bildet ebenfalls der Wassereffekt auf die Aktivität und die Selektivitäten zu den einzelnen Produkten. Die Rolle der einzelnen Elemente dieser Katalysatoren für die Aktivität und Produktselektivitäten sowie den positiven Wassereffekt wird anhand der Untersuchung der einzelnen Komponenten der Katalysatoren bestimmt.

Anschließend werden in Kapitel 7 anhand der Ergebnisse der kinetischen und mechanistischen Untersuchungen die Unterschiede zu den bisherigen Konzepten aus der Literatur zum positiven Wassereffekt diskutiert. Darauf aufbauend wird ein neues Konzept zum Wassereffekt auf die Aktivität und die Selektivitäten zu den einzelnen Produkten entwickelt. Die Hauptideen aus dieser Arbeit werden in Kapitel 8 zusammengefasst, während Kapitel 9 einen Ausblick auf weitere mögliche Untersuchungen zum Wassereffekt und auf das Potential des Wassereffektes für weitere Materialien und Reaktionen gibt. Die katalytischen Tests werden kapitelübergreifend um physikalisch-chemische Untersuchungen ergänzt, um Zusammenhänge zwischen den wasserinduzierten, strukturellen Veränderungen der Katalysatoren und dem Wassereffekt auf die Aktivität und Selektivitäten zu bestimmen.

2 Experimenteller Teil

2.1 Synthese der Katalysatoren

Bei den in dieser Arbeit verwendeten, geträgerten Katalysatoren befinden sich die katalytisch aktiven Metalloxide auf der Oberfläche eines Trägermaterials. Mit Ausnahme von den beiden Katalysatoren $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ wurde ausschließlich SiO_2 mit 35 bis 60 mesh und einer Porengröße von 150 \AA (Davisil Grade 646, 99 %, Merck) als Trägermaterial genutzt. Das Ersetzen von SiO_2 durch Al_2O_3 (ChemPur) (activated, basic) diente der Identifizierung der Rolle von SiO_2 im $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ -System für den Wassereffekt. Die spezifische Oberfläche von SiO_2 bzw. Al_2O_3 betrug vor der Imprägnierung mit den aktiven Komponenten 300 bzw. $180 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Mit Ausnahme von $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ wurden alle in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren mittels der Trockenimprägnierung hergestellt, bei der das Volumen der verwendeten Lösung und das Porenvolumen des Trägers identisch sind. Zur Bestimmung der erforderlichen Lösungsmenge wurde dem Trägermaterial in einem Vortest tropfenweise Wasser zugeführt, bis es gesättigt war. Die Katalysatoren lassen sich nach der Anzahl der Imprägnierungsschritte bei der Synthese in zwei Gruppen aufteilen. Folgende Katalysatoren wurden in einem Schritt produziert:

$\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$
$\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$
$\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{K}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$
$\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	$\text{PbO}_x/\text{SiO}_2$
$\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rb}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$
$\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$	

In zwei Schritten wurden die nachstehenden Katalysatoren hergestellt:

$\text{MnO}_x\text{-K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$
--	--

Da die meisten Untersuchungen an dem $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ -System vorgenommen wurden, soll an dieser Stelle exemplarisch die Herstellung dieses Katalysators beschrieben werden (Abbildung 2-1). Die Synthese basiert auf der Veröffentlichung von Pak *et al.*⁸¹. Im ersten Schritt wurde SiO_2 mit einer wässrigen Lösung von $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ bei Raumtemperatur imprägniert. Anschließend wurde der Katalysatorpräkursor für fünf Stunden bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Im nächsten Schritt erfolgte die Imprägnierung mit der wässrigen Lösung von

Na_2WO_4 . Die Konzentration der aktiven Komponenten wurde der Doktorarbeit von Seeburg³¹ entnommen, die ebenfalls am LIKAT angefertigt wurde. Dabei wurden $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Kat}}$ Mn und $0.15 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Kat}}$ Na_2WO_4 verwendet. Dies entspricht einem Gewichtsanteil von 3 wt% Mn und 5 wt% Na_2WO_4 . Die Probe wurde erneut für fünf Stunden bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und schließlich für acht Stunden mit einer Heizrate von $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ kalziniert. Um einen Druckverlust im Reaktor zu verhindern, wurden aus dem Katalysator Partikel zwischen 355 und $450 \text{ } \mu\text{m}$ hergestellt. Hierfür wurde die Probe zu Tabletten gepresst, zerkleinert und gesiebt.

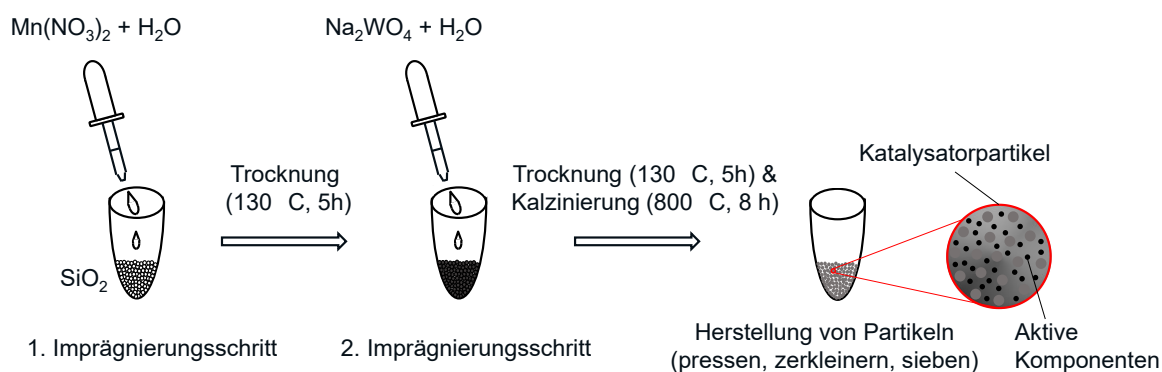


Abbildung 2-1 Schematische Darstellung der Synthese von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ mittels der Trockenimprägnierung.

Die Synthese der anderen Katalysatoren erfolgte analog. Dabei entspricht die molare Konzentration von L_2MO_4 ($\text{L} = \text{Na}, \text{K}$ bzw. Rb und $\text{M} = \text{Mo}, \text{S}$ bzw. W) in den Katalysatoren, in denen Na oder W durch ein anderes Element ersetzt wurde, der von Na_2WO_4 in $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$. Für die anderen Katalysatoren entspricht sie der von Mn in $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$. Eine Übersicht über die verwendeten Chemikalien, die molare Konzentration der aktiven Komponenten in den Proben, die Trocknungs- und Kalzinierungseinstellungen sowie die Partikelgröße ist in Tabelle A-1 im Anhang gegeben.

Die im zweiten Teil dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren $\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ wurden mit jeweils drei unterschiedlichen Konzentrationen der aktiven Komponenten hergestellt. Dabei beträgt der Gewichtsanteil von K_2MnO_4 bzw. KMnO_4 jeweils 5, 10 und 20 wt% bzw. 4, 8 und 16 wt%. Die Proben werden in der Arbeit als $x\text{K}_y\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ ($y = 1$ bzw. 2) bezeichnet, wobei x den Gewichtsanteil von K_yMnO_4 beschreibt. Es sei anzumerken, dass 5, 10 bzw. 20 wt% K_2MnO_4 der gleichen molaren Konzentration von 4, 8 bzw. 16 wt% KMnO_4 entsprechen. Zur Überprüfung der Relevanz des Präkursors K_yMnO_4 für die katalytische Performance wurde ein Referenzkatalysator mit der gleichen molaren Konzentration von M und K wie in $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ in zwei Imprägnierungsschritten hergestellt. Im ersten Schritt

wurde SiO_2 mit der Mn-haltigen Lösung und im zweiten Schritt mit der K-haltigen Lösung imprägniert. Die Trocknungs- und Kalzinierungseinstellungen bleiben wie gehabt. Der entstandene Katalysator wird als $\text{MnO}_x\text{-K}_2\text{O/SiO}_2$ (3 wt% Mn und 5 wt% K_2O) bezeichnet. Da $\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{MnO}_x\text{-K}_2\text{O/SiO}_2$ schwer zu pressen waren, wurden diese Proben in Pulverform verwendet. Der Druckverlust in den Reaktoren war jedoch für diese Katalysatoren vernachlässigbar.

$\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ mit 20 wt% ZrO_2 wurde mittels der Nassimprägnierung mit einer Toluollösung, bestehend aus ZrO_2 -Nanopartikeln, gemäß der Ref.¹¹⁰ hergestellt. Der imprägnierte Träger wurde für zwölf Stunden bei 110 °C getrocknet und für vier Stunden mit einer Heizrate von 10 °C·min⁻¹ bei 550 °C kalziniert. Diese von den anderen Katalysatoren abweichenden Trocknungs- und Kalzinierungseinstellungen kommen dadurch zustande, dass der Katalysator ursprünglich für die nicht-oxidative Propandehydrierung hergestellt wurde.

Zusätzlich zu den genannten Katalysatoren wurde reines SiO_2 katalytisch getestet. Hierzu wurde SiO_2 bei zwei unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen hergestellt, um den Einfluss der SiO_2 -Phase (amorph bzw. α -Cristobalit) auf die Aktivität und die Produktselektivitäten zu untersuchen. Beide Proben wurden zunächst für fünf Stunden bei 130 °C getrocknet. Anschließend wurde eine Probe wie gewohnt für acht Stunden bei 800 °C und die zweite Probe für 50 Stunden bei 1600 °C kalziniert. Die Temperatur der zweiten Probe ergibt sich aus der Phasentransformationstemperatur von SiO_2 , die bei 1500 °C liegt.⁶³

2.2 Physikalisch-chemische Charakterisierung der Katalysatoren

Die spezifische Oberfläche der frischen und gebrauchten Proben wurde nach dem Modell von Brunauer-Emmett-Teller (BET) bestimmt.¹¹¹ Dabei wurden die Messungen zu den Proben mit einer kleinen Oberfläche (< 10 m²·g⁻¹) mit Krypton an einem ASAP 2020 Setup (micromeritics) durchgeführt, während alle weiteren Proben mit Stickstoff an einem Belsorpmini II-Setup (Bel Japan) gemessen wurden. Die Adsorptionsisotherme wurde bei - 196 °C ermittelt.

Zur Bestimmung der genauen Katalysatorzusammensetzung wurde die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (eng.: inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, ICP-OES) (Varian 715-ES) genutzt.

Die quantitative Zusammensetzung der Proben an der Katalysatoroberfläche sowie der Oxidationszustand der Metalle wurden mittels der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (eng.: X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) an einem ESCALAB220iXL (Thermo Fisher

Scientific) mit einer monochromatischen Al K α Röntgenanode (1486.6 eV) untersucht. Hierfür wurden die Proben auf einem rostfreien Stahlträger mit einem leitfähigen und doppelseitigen Klebeband aus Kohlenstoff vorbereitet. Für eine quantitative Analyse wurden die Peaks unter Verwendung der Software Unifit 2020 an eine Gauß-Lorentz-Kurve angepasst. Durch die Transmissionsfunktion des Spektrometers und den elementspezifischen Empfindlichkeitsfaktor von Scofield wurden die Peak-Flächen normiert.¹¹² Die berechneten molaren Oberflächenkonzentrationen der einzelnen Elemente sind proportional zu den normierten Peakflächen. Für eine bessere Vergleichbarkeit mit den Konzentrationen im Katalysatorvolumen wurden diese in Gewichtsprozent umgerechnet.

Die Röntgendiffraktion (eng.: X-ray diffraction, XRD) wurde zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung der Katalysatoren verwendet. Dazu diente ein Theta/2Theta Pulverdiffraktometer (Panalytical X'Pert Pro0) mit einer Cu-K α -Strahlung ($\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$, 40 kV, 40 mA) und einem X'Celerator RTMS Detektor. Die Diffraktogramme wurden bei Bragg-Winkeln (2θ) von 5 - 80 ° aufgezeichnet. Zur Identifizierung der kristallinen Phasen wurden das Programm WINXPow (STOE&CIE) und die Pulverdatenbank PDF-2 des International Centre of Diffraction Data (ICDD) genutzt.

Ein Rastertransmissionselektronenmikroskop (eng.: scanning transmission electron microscopy, STEM) (JEM ARM200F) ausgestattet mit einem Elektronenenergieverlustspektrometer (eng.: electron energy loss spectrometer, EELS) (Enfinium ER, Gatan) wurde bei 200 kV verwendet, um die Oberflächenmorphologie der Katalysatoren und die Verteilung der Komponenten zu untersuchen. Die Analyse der Elementarzusammensetzung erfolgte an einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (eng.: energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) (JED-2300, JEOL). Zur Aufzeichnung der Aufnahmen wurden HAADF- (high angle annular dark field) und ABF- (annular bright field) Detektoren bzw. während der EELS-Messungen ein ADF- (annular dark field) Detektor genutzt. Die Proben wurden im trockenen Zustand ohne Vorbehandlung auf einem Cu-Gitter (300 mesh) platziert, das anschließend mit einem durchlöcherten amorphen Kohlenstofffilm abgedeckt wurde.

Die Reduzierbarkeit der geträgerten Metalloxide wurde mithilfe der temperaturprogrammierten Reduktion (eng.: temperature-programmed reduction, TPR) mit H₂ untersucht. Hierfür wurde eine intern angefertigte Anlage mit acht separat erhitzten kontinuierlich durchströmten Fettbettreaktoren aus Quarz verwendet. Im ersten Schritt wurden die Katalysatoren in Luft mit einer Heizrate von 10 °C·min⁻¹ auf 800 °C erhitzt, für eine Stunde bei dieser Temperatur

gehalten und anschließend in Luft auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurden die Katalysatoren für 30 Minuten mit Argon gespült. Im letzten Schritt wurden die oxidierten Proben in einem Fluss mit 5 vol% Wasserstoff in Argon mit einer Heizrate von $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 900 °C aufgeheizt. Die Konzentration an Wasserstoff und Argon am Reaktorausgang wurde mit einem angeschlossenen online-Massenspektrometer (Pfeiffer Vacuum Omnistar GSD 320) bestimmt.

Die Messungen zur temperaturprogrammierten Desorption (eng.: temperature-programmed desorption, TPD) von O_2 wurden in derselben Anlage wie für die H_2 -TPR-Untersuchungen durchgeführt. Die Proben wurden auf die gleiche Weise in Luft und Argon vorbehandelt. Anschließend wurden die Katalysatoren in Argon mit einer Heizrate von $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 900 °C aufgeheizt und für eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Der desorbierte Sauerstoff wurde mit demselben Massenspektrometer detektiert.

Die EPR-Spektroskopie (Bruker ELEXSYS 500-10/12 cw-EPR Spektrometer in X-Band) mit einer Mikrowellenleistung von 6.3 mW, einer Modulationsfrequenz von 100 kHz und einer Modulationsamplitude von bis zu 1 G wurde verwendet, um die Bildung von Sauerstoffradikalen an $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ nachzuweisen. $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ konnte aufgrund des ausgeprägten Mn-Signals nicht getestet werden. Vor der Messung wurden zu Beginn 70 mg der Probe in einem EPR-Quarzreaktor mit einer Heizrate von $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ im Vakuum auf 700 °C aufgeheizt, für eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten und anschließend auf 20 °C abgekühlt. Nach dieser Reduktion wurde die Messung mit $4 \times 10^{-5}\text{ mol O}_2$ bei 20 °C durchgeführt. Die Probe wurde zudem mit 200 μL einer DMPO-Lösung (5,5-Dimethyl-1-pyrrolin-N-oxid, Dojindo) behandelt, um den sofortigen Zerfall der Radikale zu verhindern. Die Lösung wurde durch das Auflösen von 20 μL DMPO unter sauerstofffreien Bedingungen in 1 mL wasserfreiem Cyclohexan hergestellt.

Für die Untersuchung der Redoxeeigenschaften von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ und seiner einzelnen Komponenten $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ unter OCM-Reaktionsbedingungen wurden *in situ* UV-Vis-Spektren dieser Katalysatoren während der OCM-Reaktion mit O_2 und N_2O bei 750 °C aufgenommen. Es wurde dieselbe Anlage wie für die weiteren katalytischen Tests verwendet (Abbildung 2-2a). Die Aufzeichnung der Spektren erfolgte mit einem Glasfaser-UV-Vis-Spektrometer (AVASPEC, Avantes), das mit einer DH-2000-Deuterium-Halogen-Lichtquelle und einem CCD-Array-Detektor ausgestattet ist. Jeweils eine Hochtemperaturreflexions-UV-Vis-Sonde wurde senkrecht zu einem Fettbettreaktor aus Quarz

im Inneren der Reaktionskammer positioniert (Abbildung 2-2b). Dabei wurde die Position der UV-Vis-Sonde, der Gesamtvolumenstrom, die Reaktionstemperatur sowie der Gesamtdruck nicht verändert, so dass die Änderungen in den UV-Vis-Spektren ausschließlich auf die Änderungen der Katalysatoren durch die Verwendung der Reduktions-, Oxidations- und Reaktionsgasgemische zurückzuführen sind. Folgende Gaszusammensetzungen wurden verwendet: $\text{H}_2/\text{N}_2 = 40/60$, $\text{O}_2/\text{N}_2 = 20/80$, $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2 = 40/60$, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 40/5/55$, $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2 = 40/10/50$. Der Gesamtvolumenstrom eines Reaktors betrug $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Vor jedem Umschalten des Gasgemisches wurden die Katalysatoren für 15 Minuten mit N_2 gespült. Zudem wurde das UV-Vis-Spektrum von BaSO_4 als weiße Standardprobe aufgenommen. Die UV-Vis-Spektren werden als Kubelka-Munk-Funktion $F(R)$ dargestellt (Gleichung (20)), wobei R den Reflexionsgrad beschreibt. Zur Darstellung der zeitlichen Änderungen der Spektren bei der Katalysatorreduktion mit H_2 wurden die Differenzspektren ($\Delta F(R)$) der vollständig oxidierten und der reduzierten Probe verwendet.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (20)$$

2.3 Mechanistische und kinetische Untersuchungen

2.3.1 Zeitaufgelöste Produktanalyse

Um den Wassereffekt auf die heterogenen Reaktionen bei der Produktbildung zu untersuchen, wurden Tests in einem Reaktor mit zeitaufgelöster Analyse der Produkte (eng.: temporal analysis of products, TAP) im Pulsmodus durchgeführt. Die Zeitauflösung betrug dabei ca. $100 \mu\text{s}$. Es handelt sich diesbezüglich um eine Methode, die im Jahr 1988 von Gleaves *et al.*¹¹³ entwickelt wurde.¹¹⁴⁻¹¹⁵ Die Experimente wurden mit einer Pulsgröße von bis zu $8 \cdot 10^{16}$ Moleküle im Hochvakuum durchgeführt. Da unter diesen Bedingungen der Stofftransport durch Knudsen-Diffusion stattfindet, werden Wechselwirkungen der Edukte in der Gasphase minimiert.¹¹⁶

Für die transienten Untersuchungen an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ wurden 51 mg des frischen und gebrauchten Katalysators nach dem stationären Test zur OCM-Reaktion mit O_2 in Anwesenheit von Wasser bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ über 60 Stunden verwendet. Die Tests mit $\text{MnO}_x\text{-K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ bzw. $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ wurden mit 67, 34 bzw. 54 mg der frischen Proben durchgeführt. Alle untersuchten Katalysatoren wurden zwischen zwei Schichten Quarzsand (Partikelgröße: 250 - 355 μm) in der isothermen Zone eines Quarzreaktor (Innendurchmesser: 6 mm, Länge: 40 mm)

platziert. Vor den transienten Experimenten wurden sie für fünf Minuten in $^{16}\text{O}_2$ ($5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) auf $800 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Anschließend wurde der Reaktor zum Entfernen der adsorbierten Sauerstoffspezies auf einen Druck von ca. 10^{-5} Pa evakuiert. Eine Mischung aus $\text{CH}_4/^{18}\text{O}_2/\text{He} = 8/1/2$ oder $\text{CH}_4/^{18}\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 8/1/0.3/2$ für $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ bzw. $\text{CH}_4/^{18}\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 8/1/0.85/2$ für alle weiteren Katalysatoren wurde bei derselben Temperatur gepulst. Die Gasmischungen wurden mit CH_4 (Linde, 3.5), $^{18}\text{O}_2$ (Campro Scientific, 97 % $^{18}\text{O}_2$), He (Air Liquide, 5.0) und destilliertem H_2O hergestellt. Ein online-Quadrupol-Massenspektrometer (HAL RC 301, Hiden Analytics) wurde zur Analyse der Edukte und Produkte verwendet. Die folgenden atomaren Masseneinheiten (eng.: atomic mass unit, AMU) wurden für die Analyse der Massenspektrometrie verwendet: 48.0 (C^{18}O_2), 46 ($\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$), 44.0 (C^{16}O_2), 36.0 ($^{18}\text{O}_2$), 34.0 ($^{18}\text{O}^{16}\text{O}$), 32.0 ($^{16}\text{O}_2$), 30.0 (C^{18}O , C_2H_6), 29.0 (C_2H_6), 28.0 (C^{16}O , C^{16}O_2 , C_2H_6 , C_2H_4), 27.0 (C_2H_6 , C_2H_4), 26.0 (C_2H_6 , C_2H_4), 25.0 (C_2H_6 , C_2H_4), 20 (H_2^{18}O), 18.0 (H_2^{16}O), 15.0 (CH_4) und 4.0 (He). Die Pulse wurden für jede AMU zehnmal wiederholt und daraus wurde der Mittelwert bestimmt, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern.

2.3.2 Untersuchung zum Sauerstoffisotopenaustausch

Das temperaturprogrammierte Experiment zum Sauerstoffisotopenaustausch an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ wurde in derselben Anlage wie für die H_2 -TPR- und O_2 -TPD-Tests durchgeführt. 100 mg Katalysator wurden zunächst in Luft mit einer Heizrate von $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ auf $800 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt, für eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten und anschließend in Luft auf Raumtemperatur abgekühlt. Im nächsten Schritt wurde die Probe für 120 Minuten mit Argon gespült, um den $^{16}\text{O}_2$ vollständig aus der Gasphase zu entfernen. Schließlich wurde die oxidierte Probe in einem Fluss von 1 vol% $^{18}\text{O}_2$ (97 %) in Argon mit einer Heizrate von $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ auf $900 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Der Volumenstrom betrug im gesamten Versuch durchgehend $7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ und $^{18}\text{O}_2$ wurden mit dem online-Massenspektrometer detektiert.

2.3.3 Katalytische Untersuchungen

Die katalytischen Tests wurden in einer intern entwickelten Anlage, bestehend aus fünf kontinuierlich durchströmten, parallel betriebenen Fettbettreaktoren aus Quarz, bei einem Druck von 1.2 bar (absolut) durchgeführt (Abbildung 2-2a-c). Eine gleichmäßige Verteilung des Gesamtvolumenstroms auf die fünf Reaktoren und den Bypass wurde durch die Verwendung von Edelstahlkapillaren, die eine definierte Länge haben, gewährleistet. Um zum einen das Reaktionsgemisch vorzuheizen und zum anderen die Betriebsbedingungen der

Pfropfenströmung einzuhalten, wurden 800 mg Siliciumcarbid (Partikelgröße: 500 – 710 μm) über das Katalysatorbett geschüttet (Abbildung 2-2d). Das Rausströmen des Katalysators aus dem Reaktor wurde durch die Platzierung des Katalysators auf einer Schicht Quarzwolle verhindert. Dabei wurde sichergestellt, dass sich der Katalysator in der isothermen Zone der Anlage befindet. Der Innendurchmesser der Reaktoren betrug 6 mm.

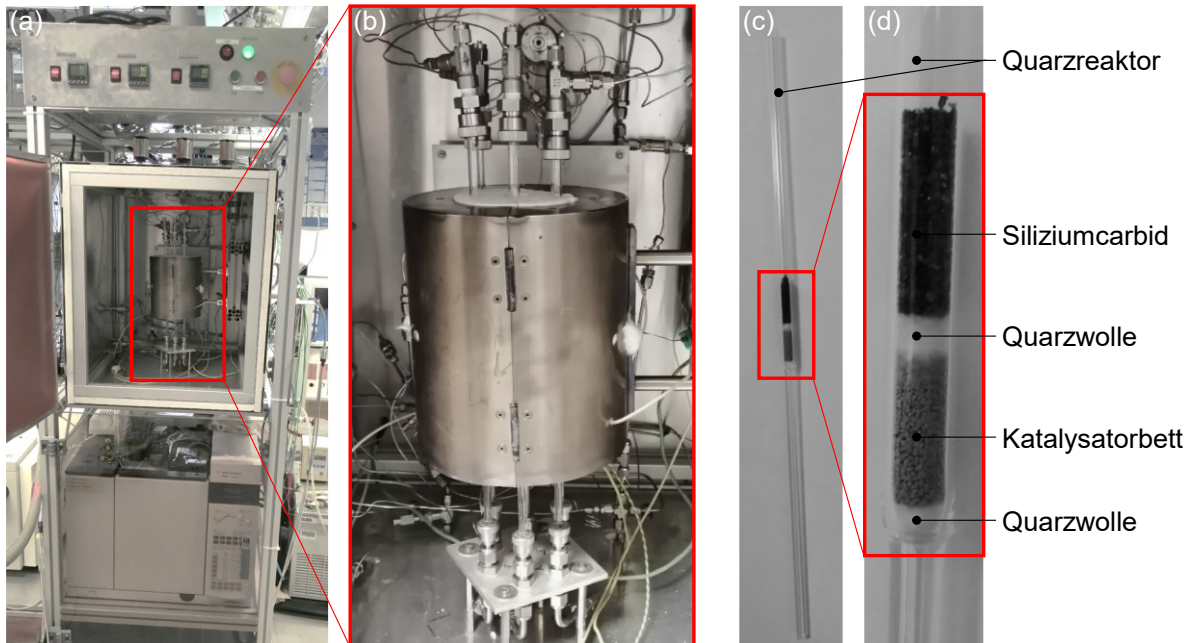


Abbildung 2-2 (a) Reaktionsanlage mit der (b) Reaktionskammer, bestehend aus fünf kontinuierlich durchströmten Fettbettreaktoren aus Quarz. (c) Befüllter Reaktor in (d) Nahaufnahme.

(I) OCM-Tests mit O_2

Die Untersuchungen zur OCM-Reaktion mit O_2 (O_2 -OCM-Reaktion) wurden in der Regel mit Reaktionsgemischen mit 40 vol% CH_4 und 5 vol% O_2 in N_2 durchgeführt. N_2 diente zum einen als Verdünnungsmittel und zum anderen dazu, reaktionsinduzierte Volumenveränderungen bei der Analyse der Gaszusammensetzung mit dem Gaschromatographen zu berücksichtigen. Mit Ausnahme der Untersuchung zum Einfluss der Wasserkonzentration auf die Reaktionskinetik betrug der Wasseranteil für alle weiteren katalytischen Tests 30 vol%. Der Anteil von N_2 wurde dementsprechend angepasst. Zur Unterscheidung zwischen den wasserfreien und wasserhaltigen Reaktionsgemischen werden in dieser Arbeit die Begrifflichkeiten „trocken“ (tr) und „nass“ (n) verwendet. Um Selektivitäts-Umsatz-Abhängigkeiten zu erhalten, wurden die katalytischen Tests durch die Variation der Kontaktzeit bei unterschiedlichen Methanumsätzen durchgeführt. Dies wurde durch die Verwendung verschiedener Katalysatormengen (Tabelle A-2) realisiert, während der Volumenstrom pro Reaktor konstant gehalten wurde. Mit

Ausnahme der Tests mit $\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{MnO}_x\text{-K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, die aufgrund der niedrigen Aktivitäten mit 10 bzw. 15 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ unter trockenen bzw. nassen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden, betrug der Volumenstrom für alle weiteren Tests 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Aufgrund der Anforderung, die Reaktion in der isothermen Zone zu gewähren, konnten keine größere Katalysatormengen verwendet werden. Die Reaktionstemperaturen für die einzelnen Katalysatoren sind in Tabelle A-2 präsentiert, wobei sie zwischen 750 und 825 °C variiert wurden. Dabei wurden die Katalysatoren in Luft aufgeheizt.

(II) OCM-Tests mit N_2O

Die katalytischen Tests zur OCM-Reaktion mit N_2O (N_2O -OCM-Reaktion) wurden mit Reaktionsgemischen mit 40 vol% CH_4 und 10 vol% N_2O in einem Gasgemisch mit He:Ne = 9:1 vorgenommen. Dabei wurde die Konzentration von N_2O im Vergleich zu der von O_2 doppelt so groß gewählt, um die gleiche Anzahl der Sauerstoffatome für beide Oxidationsmittel zu erhalten. Der Gebrauch des He-Ne-Gasgemisches diente dazu, den bei der N_2O -Zersetzung gebildeten N_2 mit dem Gaschromatographen zu erfassen. Für die Tests unter nassen Reaktionsbedingungen wurde wie bereits für die O_2 -OCM-Reaktion mit entsprechender Anpassung des He-Ne-Gasgemisches ein Wasseranteil von 30 vol% verwendet. Des Weiteren wurden Tests ohne Methan zur reinen Untersuchung der N_2O -Zersetzung in N_2 und O_2 durchgeführt. Diesbezüglich wurden Reaktionsgemische mit 10 vol% N_2O , 10 vol% N_2O und 5 vol% O_2 oder 10 vol% N_2O und 30 vol% Wasser jeweils im He-Ne-Gasgemisch genutzt. Die Reaktionstemperatur wurde zwischen 775 und 825 °C variiert. Bei N_2O -OCM-Tests betrug der Volumenstrom pro Reaktor ebenfalls 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, während die Katalysatormenge zwischen 100 und 700 mg verändert wurde. Es wurde ausschließlich $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ getestet.

(III) Oxidative Ethandehydrierung

Aufgrund der höheren Reaktivität des Ethans gegenüber Methan wurden für die oxidative Ethandehydrierung die Reaktionsbedingungen angepasst, um möglichst kleine Ethanumsätze zu erhalten. Die katalytischen Tests wurden mit einem Reaktionsgemisch mit 10 vol% Ethan und 5 vol% O_2 in N_2 durchgeführt. Bedingt durch die maximalen Grenzen der Massendurchflussregler wurde für die Untersuchung des Wassereffektes ein Wasseranteil von 15 anstatt 30 vol% gewählt, um einen größeren Volumenstrom (60 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) pro Reaktor und somit kleine Kontaktzeiten zu ermöglichen. Die Katalysatormenge wurde zum Erreichen unterschiedlicher Ethanumsatzgrade zwischen 7 und 500 mg variiert, wobei nur $\text{MnO}_x\text{-}$

$\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ verwendet wurde. Auch die Reaktionstemperatur war mit 700 °C kleiner als die für die O_2 -OCM-Reaktion. Die Proben wurden in Luft aufgeheizt.

Fast alle oben- genannten katalytischen Tests wurden unter zyklischen Bedingungen mit abwechselnd trockenen und nassen Reaktionsgemischen vorgenommen. Dabei setzt sich ein Zyklus aus je einem sechsständigen trockenen und nassen Teilzyklus zusammen. Begonnen wurde stets mit einem trockenen Teilzyklus gefolgt von einem nassen Teilzyklus. Eine Ausnahme von dieser Vorgehensweise bilden die in der Arbeit explizit genannten Messungen. Diese dienten dazu, zu untersuchen, inwiefern die permanente Zunahme der C_2 -Selektivität und die permanente Veränderung der Phasenzusammensetzung auf das zugeführte Wasser zurückzuführen ist. Um den Einfluss des zugeführten Wassers auf die C_2 -Selektivität zu bestimmen, wurden zwei Tests durchgeführt. Der erste Test setzt sich aus drei Teilzyklen mit einem trockenen O_2 -OCM-Reaktionsgemisch (40 vol% CH_4 und 5 vol% O_2 in N_2) zusammen. Der zweite Test besteht aus zwei Teilzyklen mit einem Reaktionsgemisch mit 30 vol% Wasser in Luft und von einem Teilzyklus mit trockenem O_2 -OCM-Reaktionsgemisch (40 vol% CH_4 und 5 vol% O_2 in N_2). Für die Untersuchung der Änderung der Phasenzusammensetzung durch das Wasser wurde der Katalysator für die Dauer von zwei Teilzyklen (ca. zwölf Stunden) mit einem Reaktionsgemisch mit 30 vol% Wasser in Luft in Abwesenheit von Methan behandelt.

Aufgrund der permanenten Veränderung der Aktivität und der Selektivitäten wurden die zyklischen Tests in der Regel so lange durchgeführt, bis ein stationärer Zustand erreicht wurde, falls es möglich war. Das bedeutet, dass sich der Umsatz und die Selektivitäten mit einem weiteren Zyklus nicht geändert haben. Die Anzahl der erforderlichen bzw. verwendeten Zyklen für die einzelnen Tests ist den jeweiligen Bildunterschriften zu entnehmen.

Die Untersuchungen eines Katalysators bei verschiedenen Reaktionstemperaturen wurden zum Teil in mehreren Messungen und zum Teil in einer Messung vorgenommen. Wurde eine Messung lediglich bei einer Temperatur durchgeführt, so wurden die Proben auf die entsprechende Temperatur aufgeheizt und nach dem Erreichen der Zieltemperatur die Zyklen bis zum Erreichen des stationären Zustands wiederholt. Abschließend wurden die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt. Wurden hingegen mehrere Temperaturen in einer Messung untersucht, so wurden die Proben zunächst auf eine Temperatur, in der Regel 800 °C , aufgeheizt. Die Zyklen wurden nach dem Erreichen der Zieltemperatur erneut bis zum Einstellen des stationären Zustands wiederholt. Anschließend wurden die Proben auf die weiteren Reaktionstemperaturen (750 , 775 oder 825 °C) abgekühlt bzw. aufgeheizt. Um den Einfluss

des Aufheiz- bzw. Abkühlprozesses auf die Untersuchung auszuschließen, wurden die Proben wieder bei der ersten Reaktionstemperatur getestet und verglichen. Für einige Katalysatoren (z.B. $\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$) wurden die Proben während eines Tests nach der Untersuchung bei den verschiedenen Reaktionstemperaturen auf Raumtemperatur abgekühlt und erneut auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt, um Abkühleffekte bzw. Effekte des nochmaligen Aufheizens auszuschließen.

Die Konzentration der Edukte und Produkte wurde mithilfe eines online-Gaschromatographen (Agilent 7890A) bestimmt. Dieser ist mit einer HP-Plot Al_2O_3 S Säule zur Trennung der Kohlenwasserstoffe, mit einer Plot/Q Säule zur Trennung von CO_2 , N_2O und Wasser sowie mit einer Molsiebsäule zur Trennung von CO , H_2 , N_2 , Ne und O_2 ausgestattet. Während die Kohlenwasserstoffe mit einem Flammenionisationsdetektor (eng.: flame ionization detector, FID) bestimmt wurden, erfolgte dies im Falle der weiteren Gase mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (eng.: thermal conductivity detector, TCD).

Der Umsatz von Methan, Ethan, O_2 oder N_2O ($X(j)$) und die Selektivität der Produkte ($S(i)$) wurden gemäß den Gleichungen (21) und (22) kalkuliert. Hierbei sind x bzw. v die Molenbrüche bzw. die stöchiometrischen Koeffizienten. i bzw. j sind die Produkte bzw. die Edukte. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation oder des Oxidationsmittels ($r(j)$) sowie die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation zu den einzelnen Produkten ($r(i)$) wurden gemäß den Gleichungen (23) und (24) bestimmt. Dieser Ansatz wurde verwendet, um den Methanumsatz bzw. den Umsatz der Oxidationsmittel für die Reaktion ohne Katalysator ($X^0(j)$) auszuschließen. Hierbei ist $X^0(j)$ der y-Achsenabschnitt der Gleichung (23). $r(j)$ entspricht der Steigung der linearen Abhängigkeit zwischen $X(j)$ und der Kontaktzeit (τ). Ein Beispiel für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation ist in Abbildung 2-3 dargestellt. F_{Feed} beschreibt den Volumenstrom des Reaktionsgemisches, m_{Kat} die Katalysatormenge und V_m das molare Gasvolumen. Die scheinbare Aktivierungsenergie (E_A) zur Bildung der einzelnen Reaktionsprodukte wurde gemäß Gleichung (25) bestimmt. T ist die Reaktionstemperatur, R die Gaskonstante und B temperaturunabhängige Konstante.

$$X(j) = \frac{\sum_i x_i \frac{v_j}{v_i}}{\sum_i x_i \frac{v_j}{v_i} + x_j} \quad (21)$$

$$S(i) = \frac{v_{CH_4}}{v_i} \frac{x_i}{\sum_i x_i \frac{v_{CH_4}}{v_i}} \quad (22)$$

$$r(j) = \frac{1}{\tau} \cdot (X(j) - X^0(j)) = \frac{x_j^0 \cdot F}{m_{\text{Kat}} \cdot V_m} \cdot (X(j) - X^0(j)) \quad (23)$$

$$r(i) = S(i) \cdot r(CH_4) \quad (24)$$

$$\ln\left(\frac{r(i)}{v_i}\right) = \ln(B) - \frac{E_A}{RT} \quad (25)$$

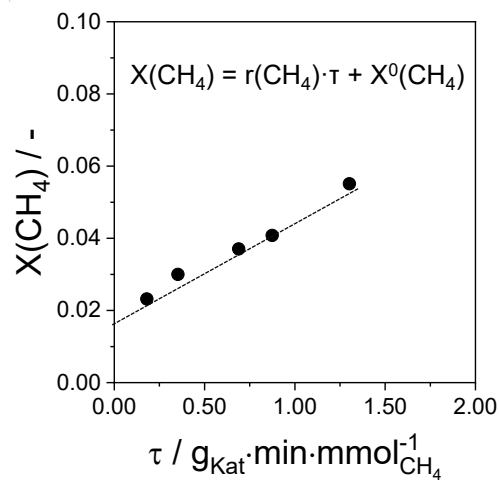


Abbildung 2-3 Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation $r(\text{CH}_4)$ aus der Korrelation zwischen dem Methanumsatz $X(\text{CH}_4)$ und der Kontaktzeit τ .

3 Wassereffekt an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ in der O_2 -OCM-Reaktion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zum positiven Wassereffekt auf die Aktivität und C_2 -Selektivität anhand von mechanistischen und kinetischen Untersuchungen dargelegt und diskutiert. Ein Maß für die Aktivität des Katalysators ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation. Es wird ausschließlich die OCM-Reaktion mit Sauerstoff als Oxidationsmittel thematisiert. Obwohl der Wassereffekt an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ im Fokus steht, wird die Rolle der einzelnen Komponenten dieses Katalysators ebenfalls diskutiert. Hierfür wurden zum einen die einzelnen Komponenten separat untersucht und zum anderen durch weitere ersetzt. Anhand zyklischer Tests unter trockenen und nassen Reaktionsbedingungen werden die grundsätzlichen Effekte des Wassers identifiziert. Für den Untersuchungsvorgang bedeutet das konkret, ob die Wassereffekte reversibel oder permanent sind. Physikalisch-chemische Untersuchungen dienen zur Analyse der strukturellen Veränderungen der Materialien durch die Reaktion in Anwesenheit von Wasser und zum Verständnis der Auswirkung dieser Veränderungen auf die katalytischen Eigenschaften.

3.1 Physikalisch-chemische Untersuchung des Wassereffektes in der O_2 -OCM-Reaktion

Aufgrund der hohen Reaktionstemperatur von 800 °C war eine *in situ* Charakterisierung der Katalysatoren weitgehend nicht möglich. Dennoch wurden die Katalysatoren, insbesondere $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$, umfassend charakterisiert, um Hinweise auf die Ursachen für den Wassereffekt auf die Aktivität und Produktselektivitäten zu erhalten. Strukturelle, permanente Veränderungen der Katalysatoren können auch mittels *ex situ* Untersuchungen festgestellt werden. Zu diesem Zweck wurden die spezifische Oberfläche, die Volumen- und Oberflächenzusammensetzung, die Phasenzusammensetzung, die Morphologie und die Redoxeeigenschaften der Materialien vor und nach der O_2 -OCM-Reaktion in Anwesenheit von Wasser bestimmt.

Spezifische Oberflächen mittels der BET-Methode

Die spezifischen Oberflächen der in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren vor und nach den katalytischen Tests unter nassen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle A-3 präsentiert. Sowohl im frischen als auch im gebrauchten Zustand ist sie für $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$

identisch. Nach der Reaktion in Anwesenheit von Wasser nimmt sie für beide Katalysatoren von 4 auf $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ab. Dagegen ist die spezifische Oberfläche von $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ mit ca. 40-mal vor dem katalytischen Test und 34-mal nach dem Test größer als die der beiden anderen Katalysatoren. Dies ist darauf zurückzuführen, dass SiO_2 in $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ sowie in $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ als α -Cristobalit und in $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ in amorpher Form vorliegt, wie nachfolgend unter „Phasenzusammensetzung mittels XRD“ diskutiert wird. Die spezifische Oberfläche des amorphen SiO_2 ist kleiner als die von α -Cristobalit (272 vs. $2.39 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) (Tabelle A-3). Nach der O_2 -OCM-Reaktion in Anwesenheit von Wasser nimmt die spezifische Oberfläche aller Katalysatoren ab.

Oberflächen- und Volumenzusammensetzung mittels XPS und ICP-OES

Der Einfluss der O_2 -OCM-Reaktion in Ab- und Anwesenheit von Wasser auf die Oberflächenzusammensetzung von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ wurde mittels XPS analysiert. Dieser Untersuchungsaspekt resultiert aus der Bedeutung der Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche für heterogene Reaktionen. Die Oxidationsstufe von Na, Mn bzw. W beträgt in allen Proben 1+, 2+ bzw. 6+. In Tabelle 3-1 sind die Ergebnisse der XPS-Analyse präsentiert. Wie aus den Daten hervorgeht, ist die Oberfläche des Katalysators unabhängig von der Reaktion nicht vollständig mit den aktiven Komponenten Na, W und Mn bedeckt. So beträgt der Gesamtbedeckungsgrad der frischen Probe mit diesen drei Elementen ca. 10 wt%, während ca. 86 wt% der Oberfläche aus SiO_2 besteht. Der Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche resultiert aus dem Kontakt der Probe mit der Luft.

Nach der O_2 -OCM-Reaktion ist ein Anstieg der Konzentration von Na, W und Mn an der Oberfläche festzustellen. Diese Zunahme ist nach der Reaktion in Anwesenheit von Wasser stärker ausgeprägt. So ist die Konzentration von Na, W bzw. Mn in der Probe nach der Reaktion mit zugeführtem Wasser um das 1.6-, 4.5- bzw. 1.8-fache höher als in der frischen Probe. Dagegen nimmt sie für Si um das 0.79-fache ab. Die prozentuale Zunahme der Konzentration der aktiven Komponenten wird voraussichtlich durch die reaktionsbedingte Phasentransformation von SiO_2 verursacht, wie nachfolgend beschrieben wird. Sie führt zu einer Abnahme der Katalysatoroberfläche. Somit wird die absolute Menge von aktiven Komponenten an der Oberfläche durch die Reaktion nicht beeinflusst. Im Gegensatz zu der oberflächennahen Katalysatorzusammensetzung kann nach der O_2 -OCM-Reaktion keine Veränderung der Volumenzusammensetzung der Katalysatoren festgestellt werden (Tabelle 3-1).

Tabelle 3-1 Oberflächennahe Zusammensetzung (wt%) von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ vor und nach der O_2 -OCM-Reaktion mit 0 vol% H_2O (1. trockener Zyklus nach ca. 6 Stunden) und mit 30 vol% H_2O (5. nasser Zyklus nach ca. 60 Stunden) bei 800 °C mit XPS bestimmt.

Katalysatorzustand	Na	W	Mn	Si	O	C
Vor der O_2 -OCM-Reaktion	4.5 (0.7)	3.2 (2.8)	2.3 (2.9)	42.5	43.8	3.1
Nach der O_2 -OCM-Reaktion (trocken)	6.2	10.0	3.4	37.0	39.0	4.0
Nach der O_2 -OCM-Reaktion (nass)	7.1 (0.7)	14.5 (2.7)	4.2 (2.8)	33.5	38.0	5.3

Klammer: Volumenzusammensetzung des Katalysators mit ICP-OES

Phasenzusammensetzung mittels XRD

Nachfolgend wird der Effekt der O_2 -OCM-Reaktion auf die Phasenzusammensetzung von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ und der dazugehörigen einzelnen Komponenten $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ betrachtet (Abbildung 3-1). Die Röntgendiffraktogramme von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ vor und nach den katalytischen Tests unter trockenen und nassen Reaktionsbedingungen sind in Abbildung 3-1a dargestellt. Zusätzlich enthält die Abbildung das Röntgendiffraktogramm dieses Katalysators nach der Behandlung der Probe für ca. zwölf Stunden bei 775 °C in Wasser und Luft in Abwesenheit von Methan.

In der frischen $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ -Probe liegt das SiO_2 fast ausschließlich als α -Cristobalit vor. Das XRD-Diffraktogramm der Probe nach der Reaktion in Anwesenheit von Wasser enthält keine Reflexe, die für diese Phase charakteristisch sind, sondern solche, die für die hexagonale Phase (α -Quarz) von SiO_2 kennzeichnend sind. Im Falle der Probe nach der Reaktion in Abwesenheit von Wasser liegt das SiO_2 als α -Cristobalit und α -Quarz vor. Dies deutet darauf hin, dass die während der Reaktion produzierte Wassermenge nicht ausreicht, um das α -Cristobalit vollständig in α -Quarz umzuwandeln. Die Phasentransformation tritt ebenfalls auf, nachdem der $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ -Katalysator trotz der Abwesenheit von Methan für ca. zwölf Stunden bei 775 °C in Wasser und Luft vorbehandelt wurde. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, dass das zugeführte Wasser für die Phasenumwandlung von SiO_2 verantwortlich ist.

Das Röntgendiffraktogramm vom Mn-freien $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ -Katalysator zeigt ähnliche Ergebnisse (Abbildung 3-1c). In der frischen $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ -Probe liegt SiO_2 dagegen nur in amorpher Form vor (Abbildung 3-1b). Laut Palermo *et al.*⁶³ setzen Alkalimetalle die

Temperatur für die Phasentransformation von amorphem SiO_2 zu α -Cristobalit von $1500\text{ }^\circ\text{C}$ auf ca. $750\text{ }^\circ\text{C}$ herab. Während die Kalzinierungstemperatur von $800\text{ }^\circ\text{C}$ im Falle von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ für die Phasentransformation von SiO_2 ausreichend ist, kann SiO_2 in $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ aufgrund der Abwesenheit von Na nicht in die kristalline Form umgewandelt werden. Das wird ebenfalls aus den Röntgendiffraktogrammen von reinen SiO_2 -Proben deutlich (Abbildung A-1). Nach der Kalzinierung bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ ist SiO_2 weiterhin amorph, während die bei $1600\text{ }^\circ\text{C}$ kalzinierte Probe α -Cristobalit enthält. Unter Reaktionsbedingungen wurde hingegen β -Cristobalit als die einzige kristalline Phase identifiziert.²¹

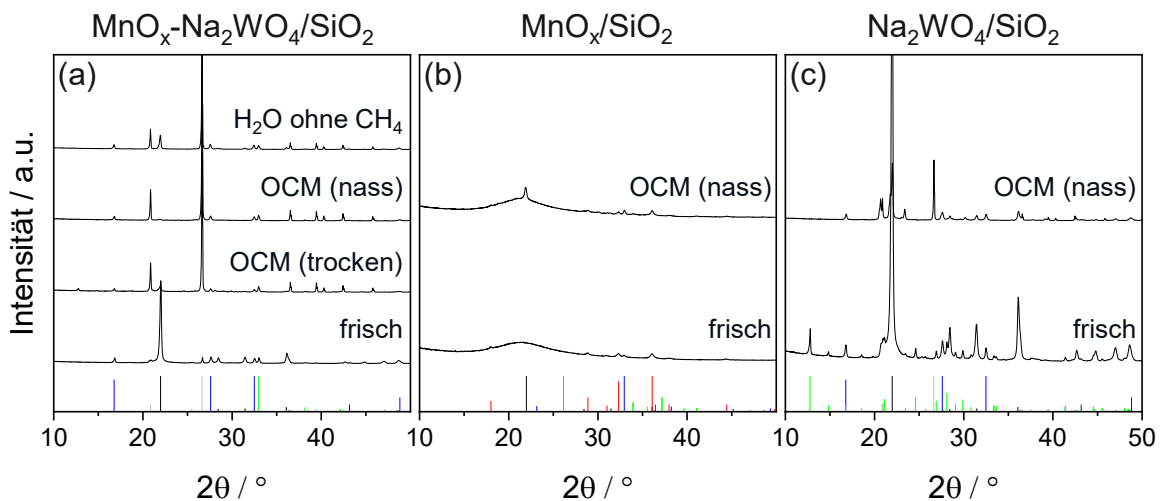


Abbildung 3-1 Röntgendiffraktogramme von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$, $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ vor und nach der O_2 -OCM-Reaktion mit 0 vol% H_2O (1. trockener Zyklus nach ca. 6 Stunden), mit 30 vol% H_2O (5. nasser Zyklus nach ca. 60 Stunden) und nach der H_2O -Behandlung in Luft ohne CH_4 bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ für 12 Stunden. Phasenzuweisung wie folgt: (a) Na_2WO_4 (blau) (PDF-No. 01-070-1040), α -Cristobalit (schwarz) (PDF-No. 00-039-1425), α -Quarz (hellgrau) (PDF-No. 00-033-1161), $\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{SiO}_4)$ (grün) (PDF-No. 01-089-5662), (b) Mn_2O_3 (blau) (PDF-No. 00-041-1442), Mn_3O_4 (rot) (PDF-No. 01-080-0382), $\text{MnO}(\text{OH})$ (grün) (PDF-No. 01-088-0649) und α -Cristobalit (schwarz) (PDF-No. 00-039-1425), (c) Na_2WO_4 (blau) (PDF-No. 01-070-1040), $\text{Na}_2\text{WO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (grün) (PDF-No. 01-079-1163), α -Cristobalit (schwarz) (PDF-No. 00-039-1425) und α -Quarz (hellgrau) (PDF-No. 00-033-1161).

Unabhängig vom Zustand des $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ -Katalysators (frisch oder gebraucht) und von der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches (trocken oder nass) weisen die entsprechenden Röntgendiffraktogramme die für die Na_2WO_4 -Phase charakteristischen Reflexe auf (Abbildung 3-1a). Die frische $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ -Probe enthält sowohl diese Phase als auch die $\text{Na}_2\text{WO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Phase, wobei die letztere nach dem katalytischen Test mit zugeführtem Wasser wieder verschwindet (Abbildung 3-1c).

Des Weiteren befindet sich in der frischen $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ -Probe die $\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{SiO}_4)$ -Phase, die unter den Reaktionsbedingungen nicht verändert wird. In der frischen $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ -Probe wurden die beiden Phasen Mn_2O_3 und Mn_3O_4 identifiziert. Nach der O_2 -OCM-Reaktion in Anwesenheit von Wasser wurde in diesem Material, zusätzlich zu den beiden genannten Phasen, $\text{MnO}(\text{OH})$ gebildet. In Abbildung A-2 bis Abbildung A-5 sind die Röntgendiffraktogramme weiterer in Kapitel 3 diskutierten Katalysatoren präsentiert.

Morphologische Untersuchung mittels STEM

Die Morphologie des $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ -Katalysators vor und nach der O_2 -OCM-Reaktion mit zugeführtem Wasser wurde mittels des Rastertransmissionselektronenmikroskopie untersucht. Repräsentative STEM-Aufnahmen und EEL-Spektren der frischen und gebrauchten Probe sind in Abbildung 3-2 und Abbildung A-6 dargestellt. Zwischen der frischen und der gebrauchten Probe ist kaum ein Unterschied bezüglich der WO_x -Strukturen und der Verteilung von W festzustellen. Dagegen sind vor der Reaktion MnO_x -Partikel auf der Oberfläche zu beobachten, die nach der Reaktion nicht mehr existieren. Das deutet auf eine stärkere Verteilung von MnO_x auf der Oberfläche hin. Da zum Zeitpunkt der Messung kein EDX zur Verfügung stand, konnte kein Na identifiziert werden.

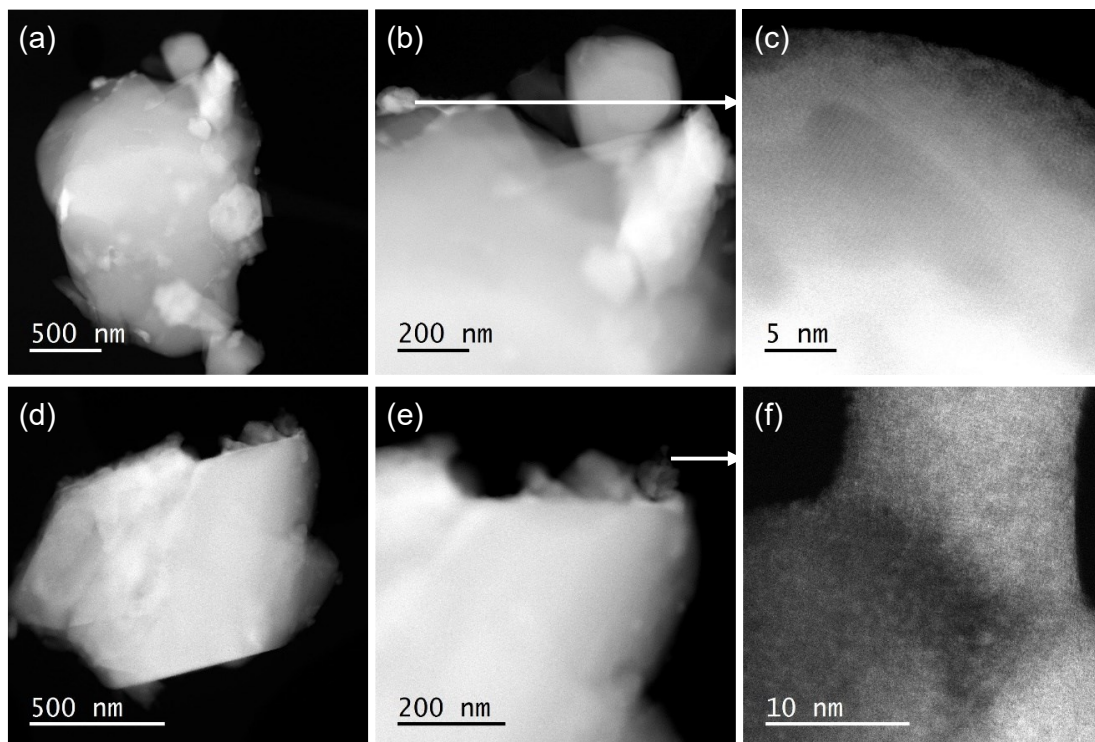


Abbildung 3-2 Repräsentative STEM-HAADF-Aufnahmen von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ (a-c) vor der O_2 -OCM-Reaktion und (d-f) nach der O_2 -OCM-Reaktion mit 30 vol% H_2O (5. nasser Zyklus nach ca. 60 Stunden) bei $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Redoxeigenschaften mittels O_2 -TPD und H_2 -TPR

Die Redoxeigenschaften von frischen und gebrauchten $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ -Proben nach der O_2 -OCM-Reaktion mit zugeführtem Wasser wurden mit Hilfe von O_2 -TPD- und H_2 -TPR-Tests untersucht. Unabhängig vom Katalysatorzustand beginnt der Sauerstoff bei ca. $630\text{ }^\circ\text{C}$ an, zu desorbieren (Abbildung 3-3a). Aufgrund dieser hohen Temperatur kann nicht eindeutig zwischen der Desorption zum Entfernen stark adsorbierter Sauerstoffspezies und der Reduktion zum Entfernen der Gittersauerstoffspezies unterschieden werden. Mit zunehmender Temperatur steigt die Desorptionsgeschwindigkeit, wobei die erforderliche, maximale Temperatur bedingt durch die anlagentechnischen Einschränkungen nicht bestimmt werden konnte. In einer früheren Studie wurde diese für das gleiche Katalysatorsystem bei $935\text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt.⁵⁸ Nach dem Erreichen der maximalen Anlagentemperatur von $900\text{ }^\circ\text{C}$ wurden die Proben für eine Stunde bei dieser Temperatur aufgeheizt. Die Menge an freigesetztem Sauerstoff beträgt für die frische Probe $31.5\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ und für die gebrauchte Probe $28\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Somit hat die O_2 -OCM-Reaktion in Anwesenheit von Wasser keinen nennenswerten Einfluss auf das Sauerstoffdesorptionsverhalten des Katalysators.

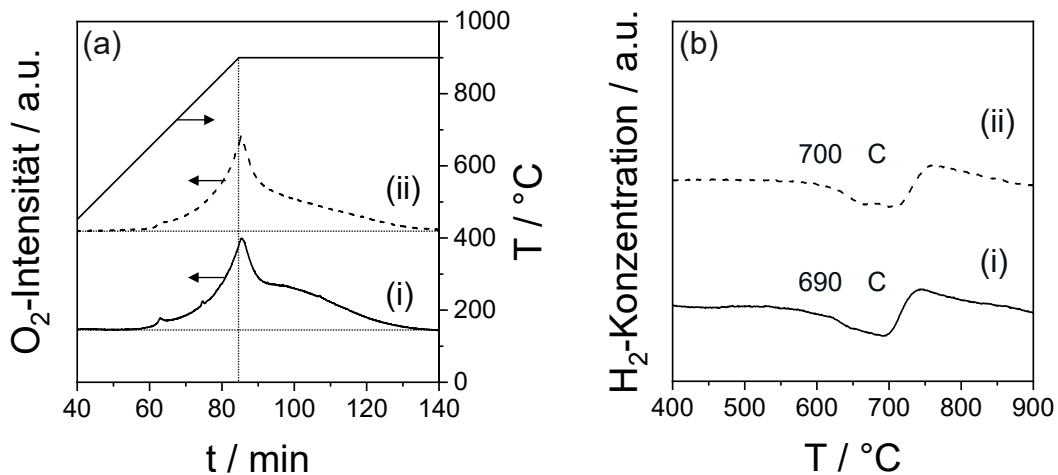


Abbildung 3-3 (a) O_2 -TPD-Profile und (b) H_2 -TPR-Profile von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ (i) vor der O_2 -OCM-Reaktion und (ii) nach der O_2 -OCM-Reaktion mit 30 vol% H_2O (5. nasser Zyklus nach ca. 60 Stunden) bei $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Abbildung 3-3b zeigt die H_2 -TPR-Profile von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ im frischen und gebrauchten Zustand. Der frische Katalysator wird ab ca. $570\text{ }^\circ\text{C}$ mit H_2 reduziert, wobei die maximale Reduktiongeschwindigkeit bei ca. $690\text{ }^\circ\text{C}$ liegt. Bei diesem Test kann die Desorption adsorbierter Sauerstoffspezies nicht ausgeschlossen werden. Die niedrigere Temperatur als beim O_2 -TPD-Test ist voraussichtlich auf das starke Reduktionsverhalten von H_2 zurückzuführen, während beim O_2 -TPD-Test eine mögliche Reduktion nur durch die

Temperatur verursacht wird. Im gebrauchten Zustand beginnt die Reduktion des Katalysators ab ca. 580 °C und erreicht bei ca. 700 °C die maximale Geschwindigkeit. Die dabei verbrauchte Wasserstoffmenge beträgt für beide Proben ca. $156 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Somit wird das Reduktionsverhalten des Katalysators ebenfalls nicht durch das zugeführte Wasser beeinflusst.

3.2 Effekte des Wassers auf die Katalysatoraktivität und Produktselektivitäten

Für ein grundsätzliches Verständnis des Wassereffektes auf die Katalysatoraktivität und die Produktselektivitäten wurden katalytische Tests unter zyklischen Reaktionsbedingungen in Ab- und Anwesenheit von Wasser durchgeführt. Damit wurde überprüft, inwiefern die Ausgangsaktivität und -selektivitäten nach dem Entfernen des Wassers aus dem Reaktionsgemisch erreicht wurden. Dabei wurden abwechselnd trockene und nasse O_2 -OCM-Reaktionsgemische verwendet, beginnend mit dem trockenen Reaktionsgemisch. Zur Identifizierung der für den Wassereffekt verantwortlichen Komponenten wurde die Untersuchung sowohl an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ als auch an $\text{MnO}_x\text{-SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ durchgeführt. Durch die Auswertung der Daten bei dem gleichen Methanumsatz von 0.05 wird die Vergleichbarkeit der Selektivitäten und der Reaktionsgeschwindigkeiten für die Bildung einzelner Produkte gewährleistet. Der zyklische Verlauf der Aktivität und der Produktselektivitäten ist über der Reaktionszeit von bis ca. 60 Stunden dargestellt. Zunächst wird der Wassereffekt auf die Reaktionsgeschwindigkeiten betrachtet (Abbildung 3-4a-c). Anschließend wird der Einfluss des Wassers auf die Selektivitäten zu den einzelnen Produkten diskutiert (Abbildung 3-4d-f). Für ein besseres Verständnis der wasserinduzierten Änderungen der Produktselektivitäten wird zudem der Wassereffekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation zu C_2 -Kohlenwasserstoffen, CO_2 und CO analysiert (Abbildung 3-5).

Die Aktivität von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ wird durch die Wasserzugabe zum Reaktionsgemisch im ersten Zyklus um das ca. 4-fache erhöht (Abbildung 3-4a). Nach dem Entfernen des Wassers fällt die Reaktionsgeschwindigkeit im zweiten trockenen Zyklus auf das gleiche Niveau wie im ersten trockenen Zyklus zurück. Mit einer erneuten Zugabe des Wassers zum Reaktionsgemisch wird wieder eine ähnliche Aktivität wie im ersten nassen Zyklus erreicht. Für alle weiteren Zyklen springt die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls zwischen einem niedrigen Niveau in Abwesenheit von Wasser und einem hohen Niveau in Anwesenheit von Wasser. Somit ist für eine Zunahme der Aktivität eine permanente Wasserzufuhr erforderlich. Der Vergleich des $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ -Katalysators mit $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ verdeutlicht, dass seine

Aktivität und jene von $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ im ersten trockenen Zyklus nahezu gleich groß sind, während die von $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ um ca. 33 % niedriger ist (Abbildung 3-4a-c). Die Aktivitäten von $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ nehmen ebenfalls durch die Wasserzugabe zum Reaktionsgemisch zu, wobei die Zunahme für die einzelnen Katalysatoren unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Im ersten Zyklus wird die Reaktionsgeschwindigkeit an $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ mit einem Faktor von 4.7 am stärksten gesteigert, während die Zunahme an $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ mit einem Faktor von 1.2 am kleinsten ist. Für die beiden Katalysatoren existieren ebenfalls die beiden Niveaus der Aktivität unter nassen und trockenen Reaktionsbedingungen.

Die Aktivität von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ nimmt mit der Reaktionszeit unter trockenen Reaktionsbedingungen ähnlich stark ab. So beträgt die Abnahme nach ca. 54 Stunden, was dem fünften trockenen Zyklus entspricht, für $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ 21 % und für $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ 18 %. Im Gegensatz dazu sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit an $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ in dieser Zeit um 56 %. Dabei resultiert die niedrigere Aktivität der drei Proben mit der Reaktionszeit aus der Abnahme der spezifischen Oberfläche (Tabelle A-3). Die stärkere Abnahme im Falle von $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ ist auf die Abwesenheit von W zurückzuführen, das den Katalysator stabilisiert (Kapitel 3.4).

Abbildung 3-4d zeigt den Einfluss des Wassers auf die Selektivitäten zu C_2 -Kohlenwasserstoffen, CO_2 und CO an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$. Durch die Wasserzugabe zum Reaktionsgemisch steigt die C_2 -Selektivität an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ im ersten Zyklus von 49 auf 75 %. Im zweiten trockenen Zyklus ist die C_2 -Selektivität mit 67 % höher als im ersten trockenen Zyklus, jedoch niedriger als im ersten nassen Zyklus. Sie nimmt sowohl unter trockenen als nassen Reaktionsbedingungen mit der Reaktionszeit weiter zu, bis für beide Reaktionsbedingungen ein stationärer Zustand erreicht ist. Dieser Zustand stellt sich unter trockenen Reaktionsbedingungen nach ca. 30 Stunden ein. Auch nach dem Erreichen des stationären Zustands bleibt der Unterschied in der C_2 -Selektivität zwischen den trockenen und nassen Reaktionsbedingungen bestehen. Dieser Unterschied ist ein Hinweis für einen reversiblen kinetischen Ursprung. Im Unterschied dazu spricht die Zunahme der Selektivität mit der Reaktionszeit für eine permanente Erhöhung der C_2 -Selektivität. Es muss somit zwischen zwei verschiedenen Effekten des Wassers auf die Selektivität unterschieden werden, während die Aktivität durch das zugeführte Wasser ausschließlich reversibel erhöht wird, wie bereits in früheren Studien berichtet wurde.^{104, 109} Dabei ist sowohl der permanente als auch der reversible Wassereffekt auf die Ethylenselektivität stärker als auf die Ethanselectivität ausgeprägt (Abbildung A-7a).

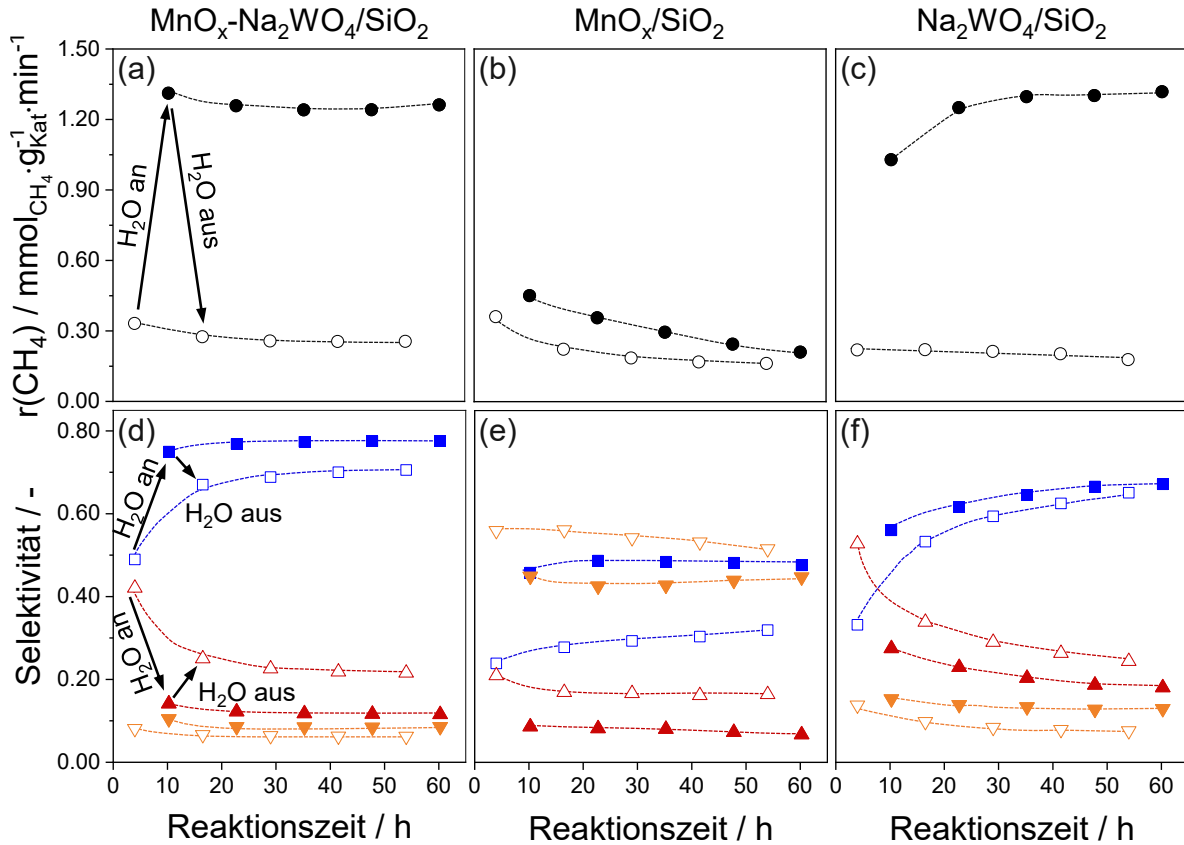


Abbildung 3-4 (a-c) Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation und (d-f) Selektivitäten zu C_2 -Kohlenwasserstoffen (\square , \blacksquare), CO_2 (\triangle , \blacktriangle) und CO (∇ , \blacktriangledown) an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$, $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ in Abhängigkeit der Reaktionszeit für die $\text{O}_2\text{-OCM}$ -Reaktion mit 0 vol% H_2O (weiße Symbole) und mit 30 vol% H_2O (schwarze Symbole). 775°C , $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 8$, 40 vol% CH_4 , $X(\text{CH}_4) = 0.05$, $0.05 \leq X(\text{O}_2) \leq 0.4$.

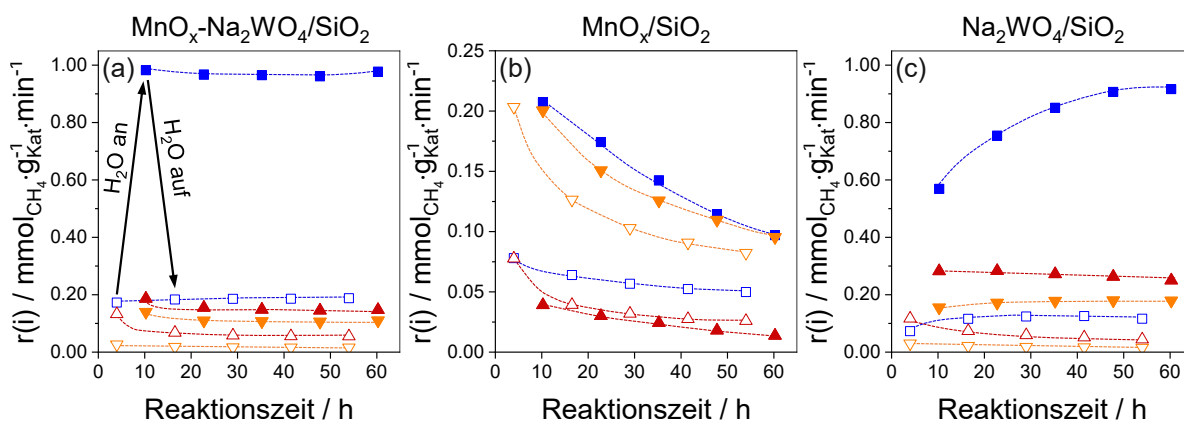


Abbildung 3-5 Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation zu C_2 -Kohlenwasserstoffen (\square , \blacksquare), CO_2 (\triangle , \blacktriangle) und CO (∇ , \blacktriangledown) an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$, $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ in Abhängigkeit der Reaktionszeit für die $\text{O}_2\text{-OCM}$ -Reaktion mit 0 vol% H_2O (weiße Symbole) und mit 30 vol% H_2O (schwarze Symbole). 775°C , $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 8$, 40 vol% CH_4 , $X(\text{CH}_4) = 0.05$, $0.05 \leq X(\text{O}_2) \leq 0.4$.

Dass die permanente Zunahme der C_2 -Selektivität tatsächlich durch das zugeführte Wasser verursacht wird, geht aus Abbildung 3-6 hervor. Sie zeigt die C_2 -Selektivität und den Methanumsatz für drei verschiedene Tests. Unter ausschließlich trockenen Reaktionsbedingungen steigt die C_2 -Selektivität in 17 Stunden von ca. 44 auf 50 % an. Im Gegensatz dazu beträgt die C_2 -Selektivität in der gleichen Zeit unter trockenen Reaktionsbedingungen 60 %, nachdem der Katalysator zuvor für ca. elf Stunden in Wasser und Luft in Abwesenheit von Methan vorbehandelt wurde. Dieser Wert gleicht dem unter zyklischen Reaktionsbedingungen in Ab- und Anwesenheit von Wasser erhaltenen Wert nach der gleichen Reaktionszeit (Abbildung 3-4d). Dagegen sind die Unterschiede in der Aktivität für die drei unterschiedlichen Testbedingungen nach ca. 17 Stunden klein (Abbildung 3-6b).

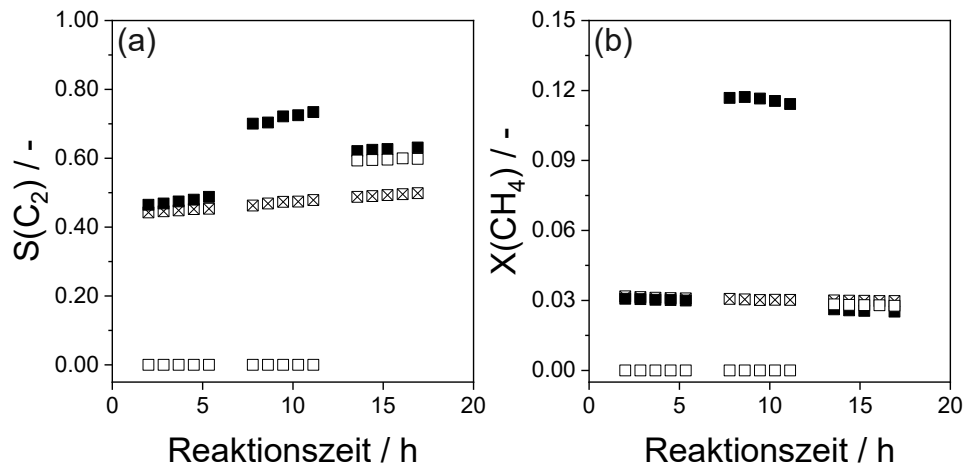


Abbildung 3-6 (a) C_2 -Selektivität und (b) Methanumsatz an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei 775 °C . Reaktion für die drei folgenden Reaktionsgemischen: drei trockene Teilzyklen mit $\text{O}_2\text{-OCM}$ -Reaktionsgemischen (40 vol% CH_4 + 5 vol% O_2 in N_2) (☒), drei Teilzyklen (trocken-nass-trocken) mit $\text{O}_2\text{-OCM}$ -Reaktionsgemischen (40 vol% CH_4 + 5 vol% O_2 (+ 30 vol% H_2O) in N_2) (■) und drei Teilzyklen bestehend aus zwei nassen Teilzyklen zur Katalysatorbehandlung (30 vol% H_2O + 5 vol% O_2 in N_2 – ohne CH_4) und einem trockenen Teilzyklus mit dem $\text{O}_2\text{-OCM}$ -Reaktionsgemisch (□). 775 °C , 50 mg Katalysator, Gesamtfluss von $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Die CO_2 -Selektivität an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ nimmt unter nassen Reaktionsbedingungen ab und steigt nach der Wegnahme des Wassers erneut an (Abbildung 3-4d). Zudem sinkt sie sowohl im trockenen als auch im nassen Zustand mit der Reaktionszeit. Somit existieren die beiden Effekte des Wassers auch für CO_2 . Sie sind jenen für die C_2 -Kohlenwasserstoffe entgegengesetzt. Während die CO -Selektivität durch das zugeführte Wasser reversibel zunimmt, ist der permanente Effekt negativ. Beide Wassereffekte sind jedoch für CO schwächer

als für die C_2 -Kohlenwasserstoffe und CO_2 ausgeprägt. Der permanente Einfluss des Wassers auf die Produktselektivitäten ist auf die strukturellen Veränderungen des Katalysators zurückzuführen (Kapitel 3.1). Dabei verursacht die Reaktion in Anwesenheit von Wasser eine Abnahme der spezifischen Katalysatoroberfläche, die Anreicherung der aktiven Komponenten Mn, Na und W an der Katalysatoroberfläche, die Phasentransformation von α -Cristobalit zu α -Quarz sowie die Redispersion von MnO_x (Kapitel 3.1). Die genaue Diskussion dieser Veränderungen erfolgt abschließend in Kapitel 7.3, nachdem die N_2O -OCM-Reaktion und die Ergebnisse zu den Katalysatoren auf Basis von $\text{K}_y\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ ($y = 1$ bzw. 2) behandelt wurden. Die reversibel zunehmenden Selektivitäten zu C_2 -Kohlenwasserstoffen und CO und die reversibel abnehmende CO_2 -Selektivität an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ resultieren aus dem unterschiedlichen Ausmaß des reversiblen Wassereffektes auf die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung der einzelnen Produkte. Wie in Abbildung 3-5a ersichtlich ist, beschleunigt Wasser zwar die Bildung aller Reaktionsprodukte, jedoch ist der Effekt auf die Bildung von C_2 -Kohlenwasserstoffen und CO stärker als der auf die CO_2 -Bildung. Die permanente Zunahme der C_2 -Selektivität und die permanente Abnahme der Selektivitäten zu CO_2 und CO mit der Reaktionszeit kommen ebenfalls durch den unterschiedlichen Wassereffekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung der einzelnen Produkte zustande. CO_2 und CO werden mit zunehmender Reaktionszeit in Abwesenheit von Wasser langsamer gebildet, während sich die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung der C_2 -Kohlenwasserstoffe mit der Zeit kaum ändert.

Die C_2 -Selektivität ist sowohl unter trockenen als auch unter nassen Reaktionsbedingungen an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ bei gleicher Reaktionszeit am höchsten, gefolgt von $\text{Na}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ (Abbildung 3-4d-f). Wasser hat einen ähnlichen Effekt auf die Produktselektivitäten an den verschiedenen Katalysatoren. So nimmt die C_2 -Selektivität an allen Katalysatoren sowohl reversibel als auch permanent zu. Der Gesamtwassereffekt auf die C_2 -Selektivität ist an $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ am stärksten, gefolgt von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$. Die C_2 -Selektivität steigt vom ersten trockenen Zyklus bis zum fünften nassen Zyklus an $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$, $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ bzw. $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ von 33, 49 bzw. 24 % auf 67, 77 bzw. 48 % an. Die Katalysatoren unterscheiden sich darin, dass die C_2 -Selektivität an $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ hauptsächlich permanent erhöht wird, während der reversible Effekt minimal ist (Abbildung 3-4f). Diese Selektivität steigt unter trockenen Reaktionsbedingungen auch nach ca. 60 Stunden kontinuierlich an. Dagegen überwiegt an $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ der reversible

Wassereffekt auf die C_2 -Selektivität. Somit sind die beiden Effekte des Wassers auf die C_2 -Selektivität an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ auf die Verwendung der beiden aktiven Komponenten Mn und Na_2WO_4 zurückzuführen. Für alle drei Katalysatoren sind die beiden Wassereffekte auf die CO_2 -Selektivität negativ. Der reversible Wassereffekt auf die CO -Selektivität ist an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ positiv, während er an $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ negativ ist. Der permanente Wassereffekt auf die CO -Selektivität ist negativ für alle Katalysatoren.

3.3 Mechanistische und kinetische Analyse des Wassereffektes

3.3.1 Wassereffekt auf den Reaktionsmechanismus in der O_2 -OCM-Reaktion

Für einen mechanistischen Einblick in die positive Wirkung des Wassers auf die C_2 -Selektivität werden Selektivitäts-Umsatz-Abhängigkeiten für die O_2 -OCM-Reaktion in Ab- und Anwesenheit von Wasser in einem breiten Bereich des Methanumsatzes bei 775 °C betrachtet. Dadurch soll der Einfluss des Wassers auf die Reaktionswege für die Bildung von Ethan, Ethylen, CO_2 und CO identifiziert werden.

Aufgrund der Unterscheidung zwischen dem permanenten und reversiblen Effekt des Wassers auf die Produktselektivitäten, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, werden diese separat behandelt. Der permanente Wassereffekt wird anhand der Gegenüberstellung der Ergebnisse aus dem ersten und fünften trockenen Zyklus analysiert (Abbildung 3-7a-d). Zur Veranschaulichung des reversiblen Wassereffektes auf die Selektivitäten werden die Daten aus dem fünften Zyklus unter trockenen und nassen Reaktionsbedingungen miteinander verglichen (Abbildung 3-7e-h). Hierbei ist der permanente Anteil der C_2 -Selektivität weitgehend ausgeschlossen, da im fünften Zyklus der stationäre Zustand bereits erreicht ist (Abbildung 3-4d).

Für die Diskussion des permanenten Wassereffektes werden zunächst die Daten aus dem ersten trockenen Zyklus betrachtet (Abbildung 3-7a-d). Aus der Extrapolation der einzelnen Produktselektivitäten auf einen Methanumsatz von null wird der Ursprung der verschiedenen Produkte bestimmt. Ein Produkt wird direkt aus Methan gebildet, wenn die entsprechende Selektivität bei einem Methanumsatz von null größer als null ist. Demzufolge werden Ethan, CO_2 und CO direkt aus Methan gebildet (Abbildung 3-7a,c,d). Im Unterschied dazu stammt Ethylen nicht aus der direkten Methanoxidation, sondern wird durch die Ethandehydrierung hergestellt (Abbildung 3-7b).

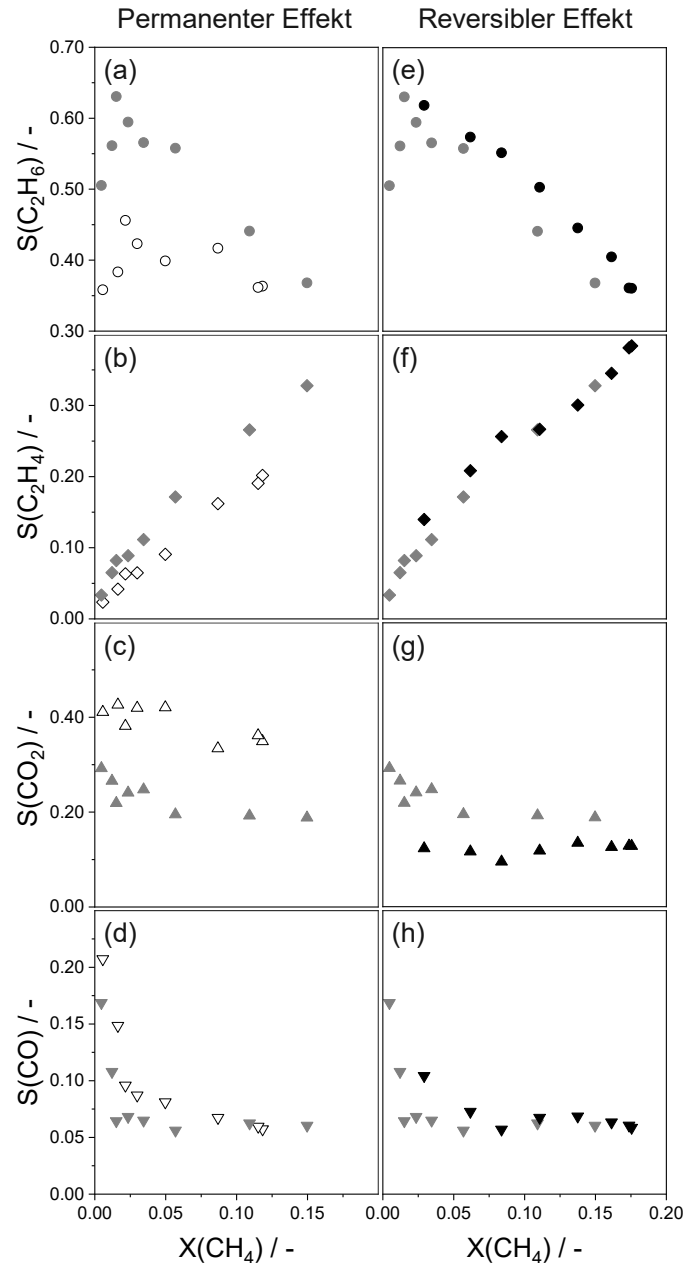


Abbildung 3-7 Selektivitäts-Umsatz-Diagramme für die $\text{O}_2\text{-OCM}$ -Reaktion an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ mit 0 und 30 vol% H_2O . (a-d) Daten aus dem 1. trockenen Zyklus (weiße Symbole) und aus dem 5. trockenen Zyklus (graue Symbole) zur Veranschaulichung des permanenten Wassereffektes; (e-h) Daten aus dem 5. trockenen Zyklus (graue Symbole) und aus dem 5. nassen Zyklus (schwarze Symbole) zur Veranschaulichung des reversiblen Wassereffektes; 775 °C , $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 8$, 40 vol% CH_4 , $0.02 \leq X(\text{O}_2) \leq 1.0$.

Die Ethanselektivität steigt bis zu einem Methanumsatz von ca. 0.02 an und nimmt anschließend mit weiterer Zunahme des Umsatzes ab (Abbildung 3-7a). Dieser Trend ist ungewöhnlich für die OCM-Reaktion, da im Allgemeinen die Ethanselektivität mit zunehmendem Methanumsatz aufgrund der Weiterreaktion dieses Produktes abnimmt. Das

ungewöhnliche Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass bedingt durch das entlang des Katalysatorbettes produzierte Wasser die nachfolgenden Katalysatorschichten in Anwesenheit von Wasser arbeiten. Dies hat einen positiven Effekt auf die Ethanselektivität. Je größer der Methanumsatz ist, desto mehr Wasser entsteht während der Reaktion. Infolgedessen hat das während der Reaktion gebildete Wasser einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation zu den einzelnen Produkten, wie aus den Untersuchungen mit den Reaktionsgemischen mit unterschiedlichen Wasserkonzentrationen ersichtlich ist (Abbildung 3-9). Aufgrund der Ethandehydrierung zu Ethylen steigt die Ethylenselektivität mit zunehmendem Methanumsatz an (Abbildung 3-7b). Eine Totaloxidation von CO zu CO_2 ist schwer zu beurteilen, da die Selektivitäten zu beiden Produkten mit zunehmendem Methanumsatz abnehmen, wobei die Abnahme der CO-Selektivität jedoch stärker ausgeprägt ist ((Abbildung 3-7c,d).

Wie im ersten trockenen Zyklus entstehen die Produkte Ethan, CO_2 und CO auch nach dem Einstellen des stationären Zustands im fünften trockenen Zyklus direkt aus Methan. Es handelt sich bei Ethylen weiterhin um ein Sekundärprodukt der Methanoxidation. Das Wasser hat somit keinen permanenten Einfluss auf das Gesamtreaktionsschema in der O_2 -OCM (Abbildung 3-7a-d). Des Weiteren ändert Wasser die Verläufe der einzelnen Produktselektivitäten mit der Zunahme des Methanumsatzes nicht. Jedoch sind die Selektivitäten zu Ethan und Ethylen im fünften trockenen Zyklus größer als im ersten trockenen Zyklus. In Kapitel 3.2 und anhand der Abbildung 3-6a wurde bereits diskutiert, dass diese permanenten Zunahmen durch das Wasser verursacht werden. Gleichzeitig nimmt die CO_2 -Selektivität ab. Beispielsweise sinkt sie bei einem Methanumsatz von ca. null von 40 auf 30 %. Aus mechanistischer Sicht ist ein solcher Selektivitätsabfall auf die Reduktion der direkten Methanoxidation zu CO_2 zurückzuführen. Diese Aussage basiert auf den folgenden experimentellen Beobachtungen: Erstens ist die CO_2 -Selektivität bei einem Methanumsatz von null im fünften trockenen Zyklus niedriger als im ersten trockenen Zyklus. Zweitens ist die Steigung des CO_2 -Selektivitätsverlaufs mit steigendem Methanumsatz in diesen Zyklen ähnlich. Die Abnahme der CO_2 -Selektivität bei einem Methanumsatz von null geht mit einer Zunahme der primären Ethanselektivität einher. Im Gegensatz dazu ist der permanente Wassereffekt auf die CO-Selektivität vernachlässigbar. Abbildung 3-7e-h zeigt den reversiblen Wassereffekt auf die Produktselektivitäten. Wie bereits beim permanenten Effekt wird auch beim reversiblen Wassereffekt das Gesamtreaktionsschema durch die Wasserzugabe zum Reaktionsgemisch nicht verändert. Die Primär- und

Sekundärprodukte aus dem fünften trockenen und nassen Zyklus sind identisch. Im Unterschied zur O_2 -OCM-Reaktion in Abwesenheit von Wasser sinkt die Ethanselektivität mit steigendem Methanumsatz in Anwesenheit von Wasser stetig (Abbildung 3-7e). Das ist damit zu begründen, dass die Konzentration des zugeführten Wassers im Vergleich zu der des entstandenen Wassers bei der Reaktion größer ist. Somit ist der Einfluss des Produktwassers auf die nachfolgenden Katalysatorschichten vernachlässigbar. Wasser führt zu einer reversiblen Zunahme der Selektivitäten zu Ethan und Ethylen. Gleichzeitig nimmt die CO_2 -Selektivität unter nassen Reaktionsbedingungen ab, da die direkte Methanoxidation zu diesem Produkt gehemmt wird. Des Weiteren hängt die CO_2 -Selektivität unter nassen Reaktionsbedingungen kaum vom Methanumsatz ab. Die CO -Selektivität steigt durch das Wasser leicht an. Dabei nimmt diese Selektivität auch unter nassen Reaktionsbedingungen mit zunehmendem Methanumsatz weiterhin ab.

3.3.2 Wassereffekt auf die oxidative Ethandehydrierung

Für ein tieferes Verständnis des Wassereffektes auf den Reaktionsmechanismus in der O_2 -OCM-Reaktion wird die oxidative Ethandehydrierung ebenfalls betrachtet. Ziel ist es zu bestimmen, inwiefern Wasser die Reaktion des Ethans zu Ethylen, CO_2 und CO beeinflusst bzw. ob Wasser die direkte Bildung von CO_2 aus Ethan unterdrückt. Die katalytischen Tests wurden an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Aufgrund der hohen Katalysatoraktivität und der experimentellen Einschränkungen hinsichtlich der kleinstmöglichen Katalysatoreinwaage und des größtmöglichen Volumenstroms war es trotz der niedrigeren Reaktionstemperatur und des kleineren Wasseranteils von 15 vol% im Reaktionsgemisch nicht möglich, kleine Ethanumsätze unter nassen Reaktionsbedingungen zu erreichen. Das zugeführte Wasser verursacht auch bei der oxidativen Ethandehydrierung eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit der Ethanoxidation. Denn wie aus Abbildung 3-8 hervorgeht, sind die Ethanumsätze unter nassen Reaktionsbedingungen trotz der gleichen Kontaktzeit für beide Zusammensetzungen des Reaktionsgemischs größer als unter trockenen Reaktionsbedingungen. Eine genaue Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit unter differentiellen Bedingungen ist aufgrund der experimentellen Einschränkungen nicht möglich. Der Umsatz von O_2 und des Ethans beträgt jeweils ca. 50 %. Unter diesen Bedingungen ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Ethanoxidation für die Reaktion im trockenen bzw. nassen Zustand 0.5 bzw. $13\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ groß. Somit wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch das zugeführte Wasser um das 26-fache erhöht. Im Vergleich dazu nimmt die

Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation durch das zugeführte Wasser bei einem Methanumsatz von 0.05 und der Reaktionstemperatur von 750°C um ca. das 7-fache zu (Abbildung 3-10b).

In Abbildung 3-8 sind die Selektivitäts-Umsatz-Abhängigkeiten für die Reaktion von Ethan zu Methan, Ethylen, CO_2 und CO in Ab- und Anwesenheit von Wasser dargestellt. Unter trockenen Reaktionsbedingungen beträgt die Ethylenselektivität bei einem Ethanumsatz von null fast 100 %. Im Unterschied dazu sind die Selektivitäten zu CO_2 und CO fast null. Daraus lässt sich schließen, dass die Hauptursache für die Entstehung der unerwünschten Produkte nicht Ethan, sondern Ethylen ist. Die Selektivitäten zu CO und CO_2 sind erst bei höheren Ethanumsätzen ungleich null. Außerdem hat Wasser im Unterschied zur O_2 -OCM-Reaktion keinen positiven Effekt auf die Ethylenselektivität. Das führt zu der Annahme, dass die Zunahme der C_2 -Selektivität unter nassen Reaktionsbedingungen in der O_2 -OCM-Reaktion auf die Hemmung der unerwünschten Methanoxidation und nicht die der Ethanoxidation zurückzuführen ist.

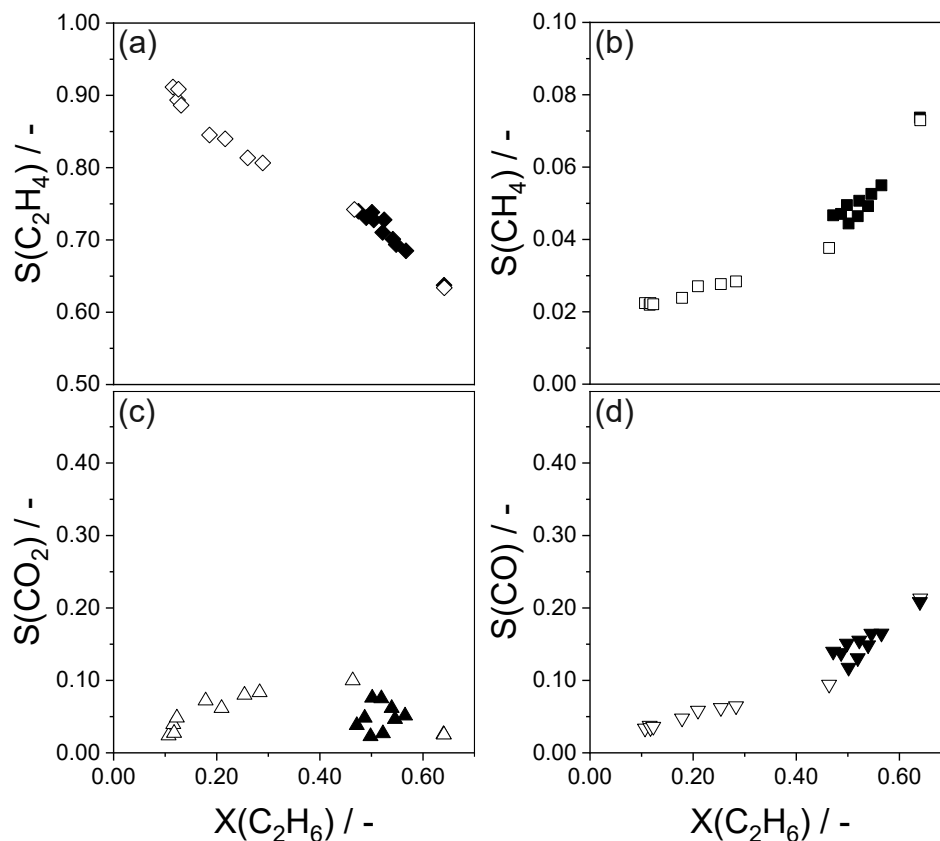


Abbildung 3-8 Selektivitäts-Umsatz-Diagramme für die oxidative Dehydrierung von C_2H_6 an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ mit 0 vol% H_2O (weiße Symbole) und mit 15 vol% H_2O (schwarze Symbole) im 1. Zyklus. 700°C , $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2 = 2$, 10 vol% C_2H_6 , $0.02 \leq X(\text{O}_2) \leq 1.0$.

3.3.3 Kinetische Analyse des Wassereffektes

Nachfolgend wird der unterschiedliche Wassereffekt auf die verschiedenen Produktselektivitäten anhand detaillierter kinetischer Untersuchungen bei unterschiedlichen Wasserpartialdrücken und Temperaturen geklärt. Zunächst wird der Einfluss der Wasserkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation zu C_2 -Kohlenwasserstoffen, CO_2 und CO betrachtet. Die Daten wurden bei einem Methanumsatz von 0.03 und der Reaktionstemperatur von 775 °C bestimmt. Alle Reaktionsgeschwindigkeiten wurden unter differentiellen Reaktorbetrieb ermittelt. Abbildung 3-9 zeigt die Geschwindigkeitswerte aus dem ersten Zyklus, bei dem sich noch kein stationärer Zustand eingestellt hat, und aus dem fünften Zyklus, bei dem der permanente Wassereffekt ausgeschlossen wird.

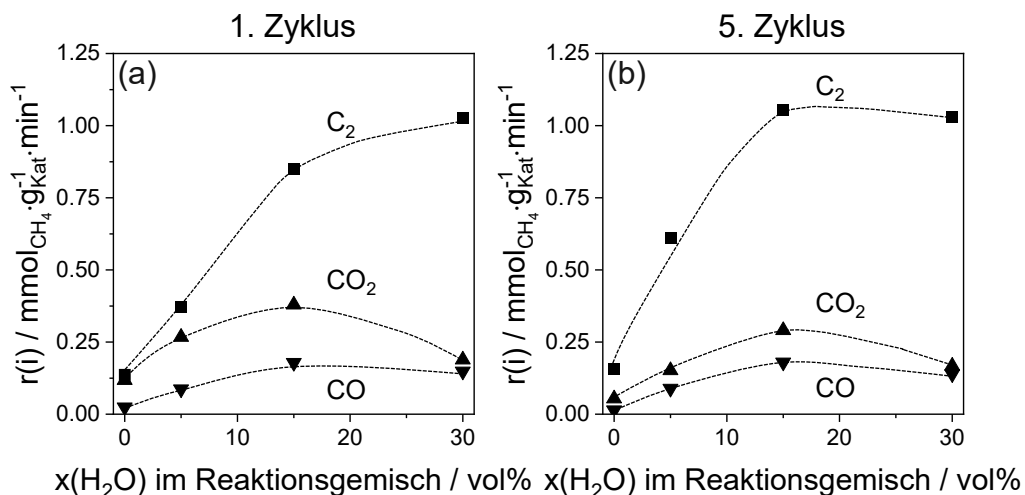


Abbildung 3-9 Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation zu C_2 -Kohlenwasserstoffen (■), CO_2 (▲) und CO (▼) in Abhängigkeit des Wasseranteils im O_2 -OCM-Reaktionsgemisch an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ im 1. und 5. Zyklus. 775 °C , $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 8$, 40 vol% CH_4 , $X(\text{CH}_4) = 0.03$, $0.05 \leq X(\text{O}_2) \leq 0.2$.

Im ersten Zyklus steigt die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von C_2 -Kohlenwasserstoffen mit der Zunahme des Wasseranteils von 0 zu 30 vol% im O_2 -OCM-Reaktionsgemisch stetig an. Dagegen erreicht die Geschwindigkeit für die CO_2 - und CO -Bildung bei 15 vol% Wasser das Maximum (Abbildung 3-9a). Im stationären Zustand sinkt jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung aller Produkte nach 15 vol% (Abbildung 3-9b). Das deutet darauf hin, dass mindestens ein Reaktionsschritt für die Bildung jedes Produktes heterogen erfolgt. Dieses Verhalten ist charakteristisch für eine Reaktion, die sich durch den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus beschreiben lässt. Bei diesem Mechanismus

konkurrieren die Edukte um dieselben aktiven Zentren und die Konzentration eines Edukts überschreitet einen bestimmten Wert. Der negative Effekt des Wasserpartialdruckes lässt sich damit erklären, dass Wasser die aktiven Zentren blockiert und somit die anderen Edukte daran hindert, diese zu bedecken. Dadurch werden die Reaktionen zum Teil gehemmt. Bei reinen homogenen Reaktionen würden die Reaktionsgeschwindigkeiten mit zunehmendem Wasserpartialdruck nicht abnehmen, solange kein Edukt vollständig aufgebraucht ist. Die Geschwindigkeitsabnahme nach 15 vol% Wasser ist für alle Produkte unterschiedlich stark ausgeprägt. Dabei ist sie für CO_2 am größten, gefolgt von der für CO und schließlich für C_2 -Kohlenwasserstoffe. Im Falle von C_2 -Kohlenwasserstoffen entsteht Ethan in der Gasphase. Demnach sind heterogene Reaktionsschritte in die Methanaktivierung involviert, um die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung der C_2 -Kohlenwasserstoffe zu erklären. Dies stimmt mit dem bisherigen wissenschaftlichen Konsens zur Methanaktivierung an Oberflächensauerstoffspezies überein. Dabei sollte der Anteil der heterogenen Reaktionen für die CO_2 -Bildung größer als der für die Bildung der anderen Produkte sein.

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Wassereffekt untersucht. Die beiden Wassereffekte werden hier ebenfalls separat betrachtet. Abbildung 3-10a zeigt das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten im zweiten trockenen Zyklus zu denen im ersten trockenen Zyklus ($r_{\text{tr}2}/r_{\text{tr}1}$). Diese Darstellung dient der Beschreibung des permanenten Wassereffektes. Die Annahme basiert darauf, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Bildung der einzelnen Produkte zwar auch nach dem zweiten trockenen Zyklus ändern, diese Änderungen jedoch nicht so signifikant wie die zwischen den ersten beiden trockenen Zyklen sind (Abbildung 3-5). Für alle Temperaturen beträgt das $r_{\text{tr}2}(\text{C}_2)/r_{\text{tr}1}(\text{C}_2)$ -Verhältnis ca. 1. Das zugeführte Wasser hat somit einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung der C_2 -Kohlenwasserstoffe. Dies ist auf zwei gegenläufige Trends zurückzuführen. Auf der einen Seite sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation aufgrund der abnehmenden Katalysatoroberfläche mit der Reaktionszeit (Abbildung 3-4a) und auf der anderen Seite steigt die Bildung der C_2 -Kohlenwasserstoffe in Relation zu der von CO_2 permanent an (Abbildung 3-4d). Im Unterschied dazu ist das Verhältnis dieser Reaktionsgeschwindigkeiten für die Bildung von CO_2 bzw. CO kleiner als eins. Das heißt, dass das Wasser einen negativen permanenten Effekt auf die Bildung dieser Produkte hat, wie bereits durch die permanent abnehmenden Selektivitäten zu diesen Produkten gezeigt wurde (Abbildung 3-4d). Dabei ist die Abnahme der CO_2 -Selektivität stärker, was sich in dem

stärkeren negativen Wassereffekt auf die entsprechende Reaktionsgeschwindigkeit widerspiegelt. Des Weiteren ist der Effekt bei höheren Temperaturen schwächer ausgeprägt.

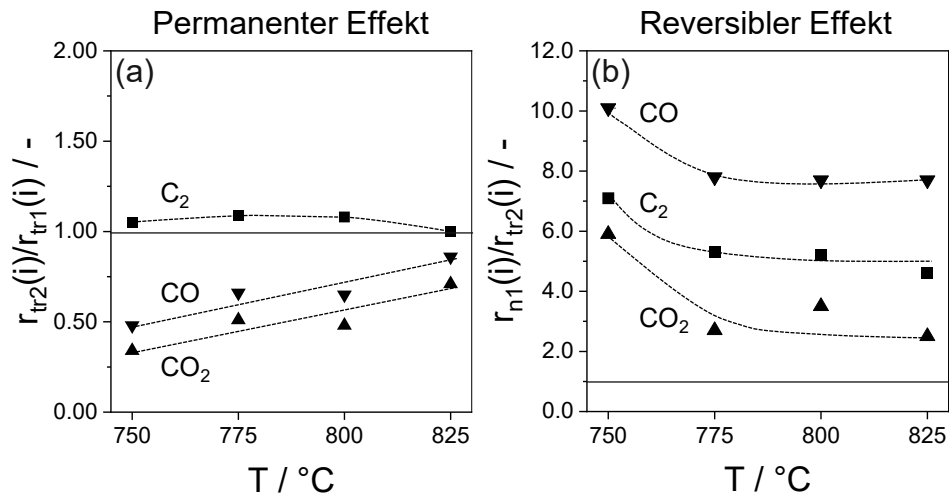


Abbildung 3-10 (a) Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation zu C_2 -Kohlenwasserstoffen (■), CO_2 (▲) und CO (▼) im 2. trockenen Zyklus zu der im 1. trockenen Zyklus (r_{tr2}/r_{tr1}) zur Beschreibung des permanenten Wassereffektes; (b) Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit im 1. nassen Zyklus zu der im 2. trockenen Zyklus (r_{n1}/r_{tr2}) zur Beschreibung des reversiblen Wassereffektes an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$. $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 8$, 40 vol% CH_4 , $X(\text{CH}_4) = 0.05$, $0.05 \leq X(\text{O}_2) \leq 0.3$.

Zur Beschreibung des reversiblen Wassereffektes wird das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten im ersten nassen Zyklus zu denen im zweiten trockenen Zyklus (r_{n1}/r_{tr2}) verwendet (Abbildung 3-10b). Dieses Vorgehen wird damit begründet, dass die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeiten nach dem ersten nassen Zyklus klein ist. Das Verhältnis ist für alle Reaktionsprodukte positiv und zudem größer als beim permanenten Wassereffekt. Somit beschleunigt das zugeführte Wasser die Bildung aller Produkte, wobei der Effekt für die einzelnen Produkte unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Die höchste Zunahme wird unabhängig von der Reaktionstemperatur für CO erreicht, gefolgt von C_2 -Kohlenwasserstoffen und CO_2 . Da Ethan aus der Kupplung zweier CH_3^\cdot -Radikale entsteht, muss das Wasser die Konzentration der CH_3^\cdot -Radikale erhöhen. Wie beim permanenten Wassereffekt ist auch der reversible Wassereffekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei den höheren Reaktionstemperaturen schwächer ausgeprägt. Aber diese Abnahme ist ebenfalls für die einzelnen Produkte unterschiedlich stark ausgebildet. Während bei 750 °C die Bildung von CO um das 10.1-fache, die der C_2 -Kohlenwasserstoffe um das 7.1-fache und die von CO_2 um das 5.9-fache beschleunigt wird, wird bei 825 °C die Bildung von CO um das 7.7-fache, die der C_2 -

Kohlenwasserstoffe um das 4.6-fache und die von CO_2 um das 2.5-fache beschleunigt. Somit nimmt der positive Wassereffekt auf die Bildung von CO_2 bei einer Temperaturänderung von 750 zu 825 °C am stärksten ab, gefolgt von C_2 -Kohlenwasserstoffen und CO .

Anschließend werden die scheinbaren Aktivierungsenergien für die Bildung der einzelnen Produkte diskutiert. Diese wurden mittels der Arrhenius-Gleichung (Gleichung (25)) in einem Temperaturbereich zwischen 750 °C und 825 °C berechnet. Obgleich eine Bestimmung der Elementarreaktionen zur Berechnung der wahren Aktivierungsenergien nicht möglich war, unterstützen die folgenden Argumente den verwendeten Ansatz. Dieser zielt auf einen quantitativen Vergleich der Produktbildung unter trockenen und nassen Reaktionsbedingungen ab. Wie bereits in Kapitel 3.3.1 diskutiert, handelt es sich bei Ethan, CO_2 und CO um die Primärprodukte der Methanoxidation. Zur Berechnung der Aktivierungsenergien wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Bildung der einzelnen Produkte bei niedrigen Methanumsätzen bestimmt, bei denen die Weiterreaktion dieser Produkte minimiert wird. Des Weiteren handelt es sich beim Bruch der C-H-Bindung in Methan um den Reaktionsschritt mit dem höchsten Energiebedarf im Vergleich zu den nachfolgenden Gasphasen- und Oberflächenreaktionen der CH_x -Fragmente zu den verschiedenen Produkten. Abbildung 3-11 veranschaulicht die scheinbaren Aktivierungsenergien für die Bildung von C_2 -Kohlenwasserstoffen, CO_2 und CO im ersten trockenen und nassen Zyklus sowie im zweiten trockenen Zyklus. Die Aktivierungsenergie für die Bildung von CO_2 ist im ersten trockenen Zyklus niedriger als die für die Bildung von C_2 -Kohlenwasserstoffen und CO . Dabei ähneln sich die Werte für die letzten beiden Produkte. Das deutet auf eine Entstehung der Primärprodukte durch mindestens zwei verschiedene geschwindigkeitsbestimmende Schritte hin. Wenn zudem berücksichtigt wird, dass die Abstraktion des H-Atoms des Methans in der O_2 -OCM-Reaktion der kinetisch relevante Schritt ist, sprechen die Ergebnisse für eine Bildung von Ethan und CO aus CH_3^\cdot -Radikalen. Im Unterschied dazu wird CO_2 voraussichtlich nicht ausschließlich aus CH_3^\cdot -Radikalen produziert. Wie die niedrigere Aktivierungsenergie nahelegt, entsteht CO_2 zusätzlich über einen heterogenen Weg direkt aus Methan.

Unter nassen Reaktionsbedingungen nimmt die Aktivierungsenergie für die Bildung der C_2 -Kohlenwasserstoffe ab und die für die CO -Bildung zu, während der Wert für die CO_2 -Bildung minimal beeinflusst wird. Die Werte für die C_2 -Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich im ersten und zweiten trockenen Zyklus kaum, während sie für CO_2 und CO zunehmen. Daraus folgt, dass Wasser einen permanenten Effekt auf die Aktivierungsenergie für die Bildung von

CO_2 und CO hat. Die Werte für die Bildung aller Produkte sind im zweiten trockenen Zyklus größer als im ersten nassen Zyklus. Demzufolge verursacht das zugeführte Wasser eine reversible Abnahme der scheinbaren Aktivierungsenergie für die Bildung aller Produkte.

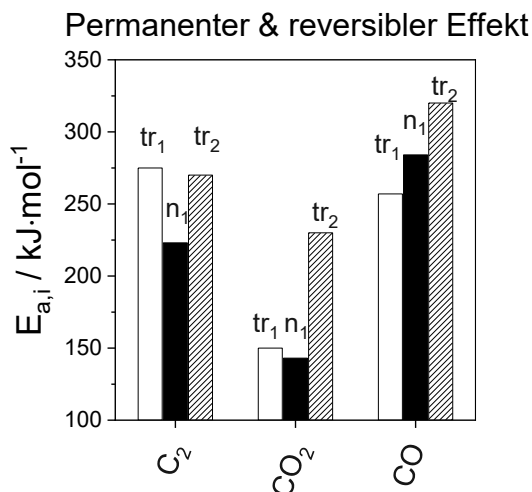


Abbildung 3-11 Scheinbare Aktivierungsenergie der Produktbildung im 1. trockenen Zyklus (weiße Balken), im 1. nassen Zyklus (schwarze Balken) und im 2. trockenen Zyklus (schraffierte Balken) an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$. $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 8$, 40 vol% CH_4 , $X(\text{CH}_4) = 0.05$, $0.05 \leq X(\text{O}_2) \leq 0.3$.

3.4 Rolle der Komponenten von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ für den Wassereffekt

Abschließend wird die Bedeutung der einzelnen Komponenten von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ für den Wassereffekt geklärt. Hierfür wurden sie entweder einzeln untersucht oder durch andere Komponenten ersetzt. Dabei wird der Einfluss des Wassers auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation und auf die C_2 -Selektivität bei 775 °C betrachtet. Erneut wurden die Daten für eine bessere Vergleichbarkeit der Selektivitäten falls möglich bei einem Methanumsatz von 0.05 ausgewertet. Abweichende Methanumsätze sind in der Bildunterschrift angegeben. Ungeachtet der Tatsache, dass der Wassereffekt auf das $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ und die einzelnen Komponenten $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ bereits in Kapitel 3.2 ausgeführt wurde, sind die Materialien für eine leichtere Vergleichbarkeit ebenfalls in Abbildung 3-12 dargestellt.

Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, erhöht das zugeführte Wasser die Aktivität von $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ am stärksten, gefolgt von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$. Dagegen ist der Wassereffekt auf die C_2 -Selektivität an $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ am größten und an $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ am kleinsten. Obwohl die Ergebnisse somit die Erkenntnisse von Liang *et al.*¹⁰⁶ bestätigen, dass Mn für den Wassereffekt nicht essenziell ist, verdeutlichen sie die Bedeutung von sowohl MnO_x als auch Na_2WO_4 für den Effekt auf die Aktivität und C_2 -Selektivität.

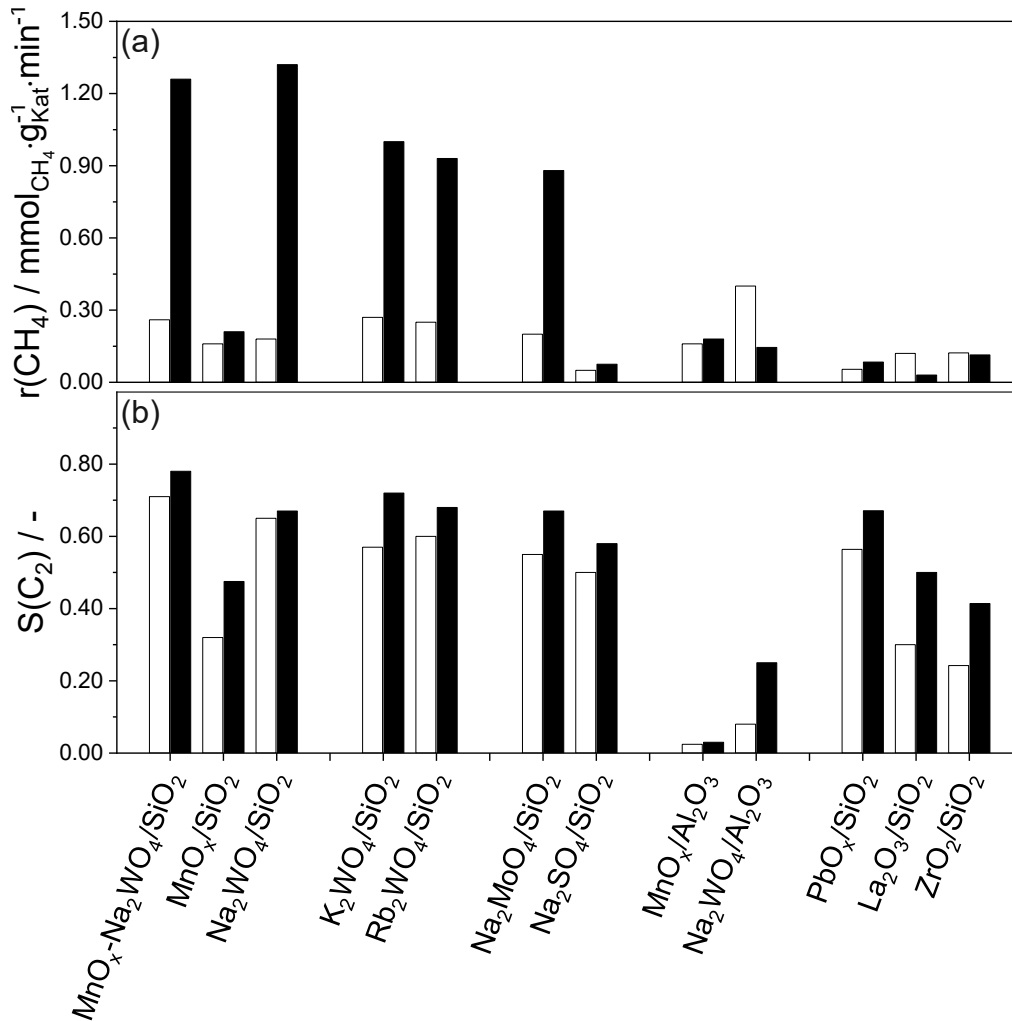


Abbildung 3-12 (a) Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation und (b) C_2 -Selektivität an verschiedenen Katalysatoren für die O_2 -OCM-Reaktion mit 0 vol% H_2O (weiße Balken) und mit 30 vol% H_2O (schwarze Balken). 775°C , $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 8$, 40 vol% CH_4 , $X(\text{CH}_4) \leq 0.01$ für $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ und $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, $X(\text{CH}_4) = 0.02$ für $\text{PbO}_x/\text{SiO}_2$, $X(\text{CH}_4) = 0.07$ für $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ und $X(\text{CH}_4) = 0.05$ für alle anderen Katalysatoren.

Der Austausch von Na in $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ durch K und Rb zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten unter trockenen Reaktionsbedingungen an $\text{K}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{Rb}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ etwas größer als an $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ sind. Obwohl das zugeführte Wasser auch zu einer erhöhten Aktivität der Katalysatoren mit K und Rb führt, ist sie für diese kleiner als für $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$. Die C_2 -Selektivität an $\text{K}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{Rb}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ ist unter trockenen Reaktionsbedingungen niedriger als an $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$. Unter nassen Reaktionsbedingungen ist dagegen die C_2 -Selektivität an $\text{K}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ mit 72 % höher als an den beiden anderen Katalysatoren mit ca. 67 %. Insgesamt aber weisen die Proben mit den verschiedenen Alkalimetallen eine ähnliche katalytische Performance auf. Für die Aktivität, C_2 -Selektivität

sowie den Wassereffekt ist kein Trend mit zunehmender Ordnungszahl der Elemente zu beobachten.

Die Rolle von W in $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ wurde durch den Austausch durch Mo und S überprüft. Unter trockenen Reaktionsbedingungen ist die Aktivität von $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ im stationären Zustand nach fünf Zyklen mit 0.18 und $0.20 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ähnlich groß, während die von $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ mit $0.05 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ niedriger ist. Dabei nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit an $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ bzw. $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ innerhalb von fünf Zyklen (ca. 54 Stunden) um 18 bzw. 38 % ab, während die Abnahme für $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ 76 % beträgt. Somit sind die Katalysatoren mit W und Mo stabiler. Die stabilisierende Wirkung von Oxoanionen (WO_4^{2-} bzw. MoO_4^{2-}) wurde auch von Liang *et al.*¹⁰⁶ und Wang *et al.*⁴² festgestellt. Durch die Wasserzugabe zum Reaktionsgemisch nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit an $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ um das 4.4-fache und jene an $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ um das 7.3-fache zu. Die wasserinduzierte Erhöhung der Aktivität von $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ beträgt das 1.5-fache. Unter trockenen Reaktionsbedingungen ist die C_2 -Selektivität an $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ bzw. $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ mit 55 bzw. 50 % kleiner als an $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ mit 65 %. Der positive Wassereffekt auf die C_2 -Selektivität ist an der Probe mit Mo am stärksten ausgeprägt, gefolgt von S und W.

Obwohl SiO_2 in Form von α -Cristobalit, das in $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ vorkommt, inert ist, wurden Mn und Na_2WO_4 zur Bestimmung der Bedeutung des Trägers für den Wassereffekt auch auf Al_2O_3 imprägniert. Für die O_2 -OCM-Reaktion in Abwesenheit von Wasser ist die Aktivität von $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ gleich hoch. Im Unterschied dazu ist die Aktivität von $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ doppelt so hoch wie die von $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$. Das ist auf die spezifische Oberfläche der Katalysatoren zurückzuführen. $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ und $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ verfügen mit 158 und $177 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ über eine ähnlich große spezifische Oberfläche. Die Oberfläche von $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ist dagegen mit $166 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ größer als die von $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ mit $4 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Obwohl der Wassereffekt auf die Aktivität von $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ klein ist, ist die Zunahme dennoch größer als an $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Wasser führt überdies zu einer Abnahme der Aktivität von $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$. Der unterschiedliche Wassereffekt auf die Aktivität der SiO_2 - und Al_2O_3 -basierten Katalysatoren könnte auf die Stabilisierung verschiedener Phasen unter den Reaktionsbedingungen zurückzuführen sein. Die C_2 -Selektivität an den Al_2O_3 -basierten Katalysatoren ist unter trockenen und nassen Reaktionsbedingungen kleiner als an den entsprechenden SiO_2 -basierten Katalysatoren. Wasser hat keinen Effekt auf die Selektivität an $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Obwohl Wasser die C_2 -Selektivität an $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ erhöht, ist die Selektivität

kleiner als an $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ (25 vs. 67 %). SiO_2 ist somit voraussichtlich für den positiven Wassereffekt an dem $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4$ -System relevant.

Für die weitere Untersuchung der Rolle von SiO_2 für den Wassereffekt wurden beispielhaft weitere Materialien ($\text{PbO}_x/\text{SiO}_2$, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ und $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$) auf diesen Träger imprägniert und für die O_2 -OCM-Reaktion getestet. Im Vergleich zur Studie von Lomonosov *et al.*¹⁰⁹, in der kein positiver Wassereffekt an $\text{PbO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ beobachtet wurde, führt Wasser zu einer Zunahme der Aktivität von $\text{PbO}_x/\text{SiO}_2$. Für $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ ist kein Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation feststellbar, während sie an $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ durch Wasser abnimmt. Aber an allen drei Katalysatoren bewirkt das zugeführte Wasser eine Zunahme der C_2 -Selektivität.

3.5 Zusammenfassung

Im Unterschied zu den bisherigen Studien^{104, 106-109} konnte anhand zyklischer Tests unter trockenen und nassen Reaktionsbedingungen zusätzlich zum positiven reversiblen Wassereffekt auf die Katalysatoraktivität und Produktselektivitäten eine wasserinduzierte, permanente Zunahme der C_2 -Selektivität in der O_2 -OCM-Reaktion an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ festgestellt werden. Diese permanente Zunahme der C_2 -Selektivität wird durch strukturelle Veränderungen des Katalysators verursacht.

Die Konzepte aus der Literatur, die die Rolle des Wassers insbesondere in der beschleunigten Bildung der $\text{CH}_3\cdot$ -Radikale aus Methan sehen, können die gewonnenen Ergebnisse nicht vollständig beschreiben. Insbesondere der unterschiedliche Wassereffekt auf die Bildung von CO und CO_2 deutet auf eine Beteiligung des Wassers an der Bildung dieser Produkte hin. Es konnte keine Wirkung des Wassers auf das Reaktionsschema der Produktbildung festgestellt werden.

Durch die Wasserzufuhr zum Reaktionsgemisch wird sowohl die Bildung von C_2 -Kohlenwasserstoffen als auch die der unerwünschten Produkte CO und CO_2 erhöht. Jedoch ist das Ausmaß des positiven Wassereffekt auf die einzelnen Produkte unterschiedlich groß. Der stärkste Effekt existiert für CO , gefolgt von C_2 -Kohlenwasserstoffen und CO_2 . Zudem findet mindestens ein Reaktionsschritt für die Entstehung jedes Produktes gemäß der kinetischen Auswertung auf der Katalysatoroberfläche statt. Dabei ist der Einfluss heterogener Reaktionen auf die Bildung von CO_2 am stärksten und auf die der C_2 -Kohlenwasserstoffe am schwächsten ausgeprägt. Des Weiteren setzt das zugeführte Wasser die Aktivierungsenergie für die Bildung jedes Produktes herab. CO_2 entsteht unabhängig von der Anwesenheit des Wassers

voraussichtlich hauptsächlich direkt aus Methan, während die C_2 -Kohlenwasserstoffe und CO aus $\text{CH}_3\cdot$ -Radikalen gebildet werden. CO und CO_2 entstehen laut der mechanistischen Analyse der oxidativen Ethandehydrierung nicht aus Ethan.

Abschließend wurde die Bedeutung der einzelnen Komponenten von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ für den positiven Wassereffekt identifiziert. Obwohl SiO_2 in seiner reinen, kristallinen Form inaktiv ist, spielt er für den positiven Wassereffekt in Kombination mit den Alkalimetallen (Na, K bzw. Rb) und den Oxoanionen (WO_4^{2-} bzw. MoO_4^{2-}) eine entscheidende Rolle.

4 Wassereffekt an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ in der N_2O -OCM-Reaktion

Der unterschiedliche Wassereffekt auf die Selektivität zu CO und CO_2 sowie das unterschiedliche Ausmaß des Effektes auf die Bildung der verschiedenen Produkte in der O_2 -OCM-Reaktion deuten auf die Beteiligung des Wassers an der Bildung bzw. Zersetzung der Sauerstoffspezies hin. Durch das Ersetzen von O_2 durch N_2O soll die Art dieser Sauerstoffspezies in der OCM-Reaktion und die Rolle jener für den positiven Wassereffekt an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ aufgeklärt werden. Die Idee hinter diesem Ansatz basiert auf der Tatsache, dass O_2 und N_2O eine unterschiedliche Anzahl der Sauerstoffatome besitzen und somit voraussichtlich die Bildung unterschiedlicher Sauerstoffspezies begünstigen. Laut verschiedener Studien entstehen aus O_2 vornehmlich mono- und bi-atomare Sauerstoffspezies, während aus N_2O hauptsächlich mono-atomare Sauerstoffspezies gebildet werden.¹¹⁷⁻¹¹⁹ Mittels mechanistischer Untersuchungen wird bestimmt, wie die Selektivitäten zu Ethan, Ethylen, CO_2 und CO sowie die Bildungswege dieser Produkte durch die Art des Oxidationsmittels unter trockenen und nassen Reaktionsbedingungen beeinflusst werden. Die kinetische Analyse der Methan- und Oxidationsmittelaktivierung dient dazu, das Verständnis der Art der Sauerstoffspezies und ihrer Rolle im Reaktionsmechanismus zu vertiefen. Zur Bestimmung der Unterschiede in den strukturellen Veränderungen der Materialien durch die verschiedenen Oxidationsmittel wurden ebenfalls die gebrauchten Proben nach der Reaktion charakterisiert.

4.1 Physikalisch-chemische Untersuchung des Wassereffektes in der N_2O -OCM-Reaktion

Oberflächenzusammensetzung mittels XPS

Analog zur O_2 -OCM-Reaktion wurde die oberflächennahe Zusammensetzung der gebrauchten $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ -Proben nach der N_2O -OCM-Reaktion in Ab- und Anwesenheit von Wasser mittels XPS bestimmt. Für den direkten Vergleich sind auch die Ergebnisse der O_2 -OCM-Reaktion aus Tabelle 3-1 in Tabelle 4-1 übernommen worden. Der Austausch des Oxidationsmittels hat keinen Einfluss auf den Oxidationszustand der aktiven Komponenten. Dieser bleibt für Na, Mn bzw. W weiterhin 1+, 2+ bzw. 6+. Wie auch nach der O_2 -OCM-Reaktion nimmt die oberflächennahe Konzentration von Na, Mn und W nach der N_2O -OCM-

Reaktion zu. Jedoch ist die Zunahme für Na und W nach der N_2O -OCM-Reaktion schwächer als nach der O_2 -OCM-Reaktion ausgeprägt. Dagegen ist die oberflächennahe Konzentration von Mn durch den Austausch von N_2O durch O_2 höher. Wie bereits für die O_2 -OCM-Reaktion diskutiert, sind diese Effekte nach der Reaktion in Anwesenheit von Wasser stärker als in Abwesenheit von Wasser ausgeprägt.

Tabelle 4-1 Oberflächennahe Zusammensetzung (wt%) von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ vor und nach der O_2 - und N_2O -OCM-Reaktion mit 0 vol% H_2O (1. trockener Zyklus nach ca. 6 Stunden) und mit 30 vol% H_2O (5. nasser Zyklus nach ca. 60 Stunden) bei 800 °C mit XPS bestimmt.

Katalysatorzustand	Na	W	Mn	Si	O	C
Vor der OCM-Reaktion	4.5	3.2	2.3	42.5	43.8	3.1
Nach der O_2 -OCM-Reaktion (trocken)	6.2	10.0	3.4	37.0	39.0	4.0
Nach der N_2O -OCM-Reaktion (trocken)	5.6	9.8	4.5	39.1	39.7	0.5
Nach der O_2 -OCM-Reaktion (nass)	7.1	14.5	4.2	33.5	38.0	5.3
Nach der N_2O -OCM-Reaktion (nass)	6.2	10.7	4.3	35.3	37.4	5.4

Phasenzusammensetzung mittels XRD

Die Röntgendiffraktogramme der frischen und gebrauchten Proben nach der O_2 - und N_2O -OCM-Reaktion sind in Abbildung 4-1 gegenübergestellt. Dabei zeigt Abbildung 4-1a die Ergebnisse nach der Reaktion in Abwesenheit von Wasser und Abbildung 4-1b jene nach der Reaktion in Anwesenheit von Wasser.

Unabhängig vom Oxidationsmittel wird SiO_2 nach der OCM-Reaktion in Anwesenheit von Wasser vollständig von α -Cristobalit zu α -Quarz transformiert (Abbildung 4-1b). In Abwesenheit von Wasser erfolgt diese Phasentransformation für beide Oxidationsmittel aufgrund der bei der Reaktion produzierten, nicht ausreichenden Wassermenge nur zum Teil (Kapitel 3.1 und Abbildung 4-1a). Somit hat der Austausch des Oxidationsmittels keinen Einfluss auf diese Transformation. Die Relevanz des Wassers für diese Phasenumwandlung wurde Kapitel 3.1 diskutiert. Die Na_2WO_4 -Phase, die insgesamt weder durch die OCM-

Reaktion noch durch die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen verändert wird, wird durch den Austausch von O_2 durch N_2O ebenfalls nicht beeinflusst.

Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Mn-haltigen Phasen in den frischen und gebrauchten Proben für die beiden Oxidationsmittel. Sowohl der frische als auch der gebrauchte Katalysator nach der O_2 -OCM-Reaktion in Ab- und Anwesenheit von Wasser enthalten $\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{SiO}_4)$, während der Katalysator nach der N_2O -OCM-Reaktion über die MnSiO_3 -Phase verfügt. Somit hat der Austausch von O_2 durch N_2O insgesamt eine Auswirkung auf die Phasenzusammensetzung des Katalysators. An CaO-basierten Katalysatoren wurde eine Abhängigkeit der Katalysatordefektstruktur vom verwendeten Oxidationsmittel (O_2 vs. N_2O) in der OCM-Reaktion angenommen.^{117, 120} Dabei wird der Unterschied auf die verschiedenen Sauerstoffspezies zurückgeführt, die aus diesen Oxidationsmitteln entstehen.

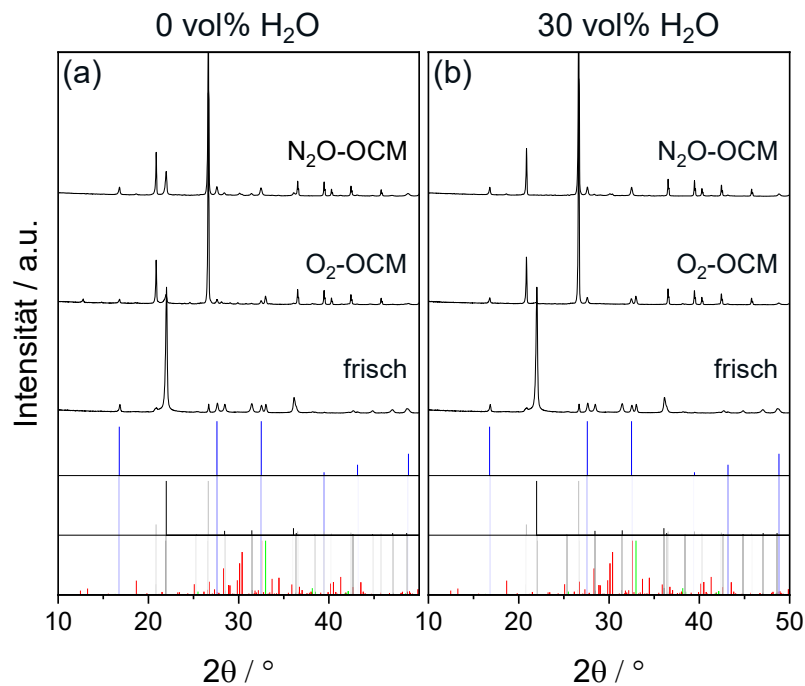


Abbildung 4-1 Röntgendiffraktogramme von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ im frischen Zustand, nach der O_2 - und N_2O -OCM-Reaktion mit 0 vol% H_2O (1. trockener Zyklus nach ca. 6 Stunden) und mit 30 vol% H_2O (5. nasser Zyklus nach ca. 60 Stunden) bei 800 °C. Phasenzuweisung wie folgt: Na_2WO_4 (blau) (PDF-No. 01-070-1040), α -Cristobalit (schwarz) (PDF-No. 00-039-1425), α -Quarz (hellgrau) (PDF-No. 00-033-1161), $\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{SiO}_4)$ (grün) (PDF-No. 01-089-5662) und MnSiO_3 (rot) (PDF-No. 00-033-1161).

4.2 Mechanistische und kinetische Analyse des Wassereffektes

4.2.1 Wassereffekt auf den Reaktionsmechanismus

Anhand der Analyse der Selektivitäts-Umsatz-Abhängigkeiten für die N_2O -OCM-Reaktion zu Ethan, Ethylen, CO_2 und CO werden die Reaktionswege für die Bildung der Primär- und Sekundärprodukte bestimmt und mit denen in der O_2 -OCM-Reaktion verglichen. Des Weiteren wird der Wassereffekt auf die Produktselektivitäten für den Austausch von O_2 durch N_2O untersucht. Aufgrund der Unterscheidung zwischen dem permanenten und reversiblen Effekt des Wassers auf die Produktselektivitäten in der O_2 -OCM-Reaktion (Kapitel 3.2 und Kapitel 3.3.1) werden diese ebenfalls für die N_2O -OCM-Reaktion überprüft.

Abbildung 4-2a-d verdeutlicht die Ähnlichkeiten und Unterschiede in den Produktselektivitäten in der O_2 - und N_2O -OCM-Reaktion im ersten trockenen Zyklus. Aufgrund der Ethandehydrierung zu Ethylen nimmt die Ethanselektivität in der N_2O -OCM-Reaktion mit zunehmendem Methanumsatz ab, während die Ethylenselektivität steigt. Unabhängig vom Oxidationsmittel handelt es sich bei Ethan um ein Primärprodukt der Methanoxidation, wie es aus der Selektivität zu diesem Alkan hervorgeht, die bei einem Methanumsatz von null ungleich null ist. Während die Ethylenselektivität in der O_2 -OCM-Reaktion eindeutig durch den Ursprung verläuft und somit nicht direkt aus Methan entsteht, ist dies in der N_2O -OCM-Reaktion nicht klar zu erkennen. Jedoch ist die direkte Ethylenbildung aus Methan in der OCM-Reaktion weitgehend unbekannt.^{15, 20, 22, 121} Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass entweder die Ethylenselektivität auch in der N_2O -OCM-Reaktion bei verschwindend kleinen Methanumsätzen null ist oder Ethan schnell zu Ethylen dehydriert wird und dadurch als Primärprodukt des Methans erscheint. Demzufolge sind die Reaktionswege für die Bildung der C_2 -Produkte in der O_2 - und N_2O -OCM-Reaktion identisch. Der Austausch des Oxidationsmittels führt aber zu einer Zunahme der C_2 -Selektivität. Dabei sind sowohl die Selektivität zu Ethan als auch die zu Ethylen in der N_2O -OCM-Reaktion höher als in der O_2 -OCM-Reaktion. Diese Zunahmen stehen in direktem Zusammenhang mit der Abnahme der CO_2 -Selektivität. Darüber hinaus ändert sich der Ursprung von CO_2 durch den Austausch des Oxidationsmittels. Im Unterschied zur O_2 -OCM-Reaktion entsteht CO_2 in der N_2O -OCM-Reaktion vorwiegend durch die Oxidation von primär gebildetem CO . Die direkte Oxidation des Methans zu CO_2 wird in Gegenwart von N_2O gehemmt, wie aus der niedrigeren CO_2 -Selektivität bei einem Methanumsatz von ca. null hervorgeht. Das deutet darauf hin, dass wie

bereits in der Literatur berichtet wurde, bi-atomare Oberflächensauerstoffspezies, die in Anwesenheit von N_2O im Vergleich zu O_2 wenig erzeugt werden, an der Bildung von CO_2 beteiligt sind.⁹⁹⁻¹⁰⁰ Bei CO handelt es sich für beide Oxidationsmittel um ein Primärprodukt der OCM-Reaktion, dessen Selektivität mit steigendem Methanumsatz abnimmt.

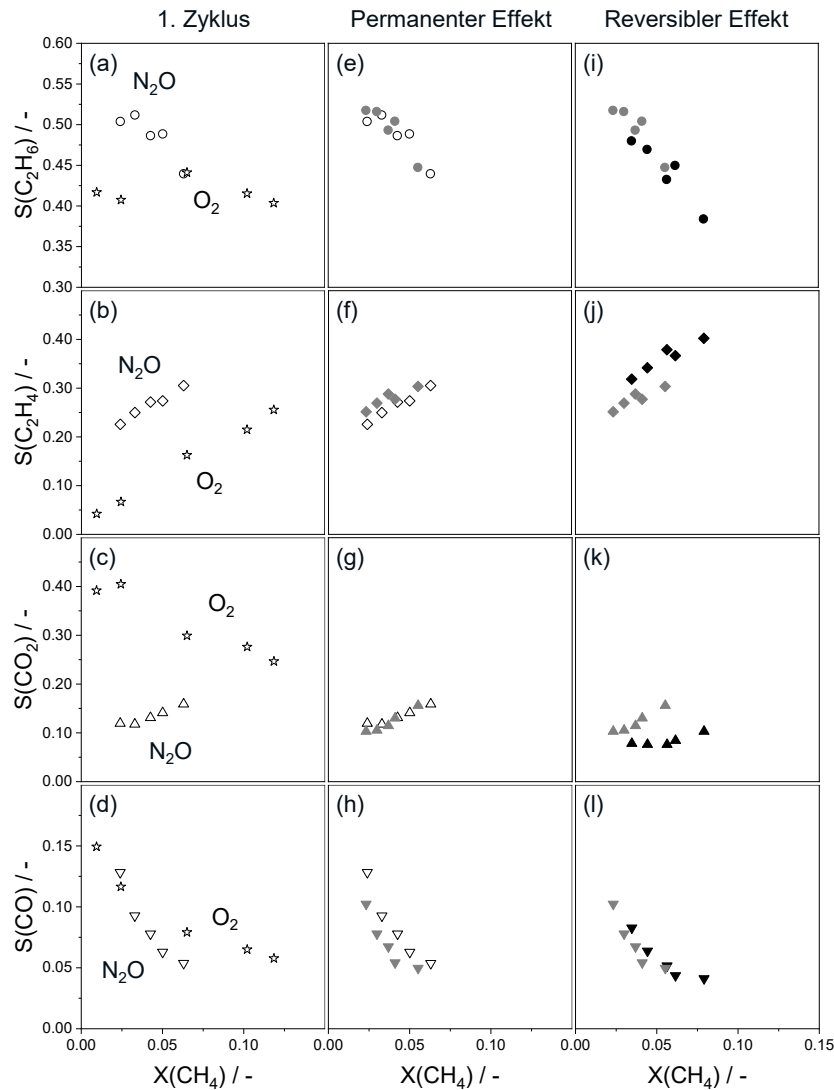


Abbildung 4-2 Selektivitäts-Umsatz-Diagramme für die OCM-Reaktion an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ mit 0 und 30 vol% H_2O . (a-c) Daten aus dem 1. trockenen Zyklus für die O_2 - und N_2O -OCM-Reaktion; (d-f) Daten aus dem 1. trockenen Zyklus (weiße Symbole) und aus dem 5. trockenen Zyklus (graue Symbole) zur Veranschaulichung des permanenten Wassereffektes in der N_2O -OCM-Reaktion; (g-i) Daten aus dem 5. trockenen Zyklus (graue Symbole) und aus dem 5. nassen Zyklus (schwarze Symbole) zur Veranschaulichung des reversiblen Wassereffektes; 800 °C, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 8$, $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O} = 4$, 40 vol% CH_4 , $0,1 \leq X(\text{O}_2) \leq 1,0$, $0,1 \leq X(\text{N}_2\text{O}) \leq 0,4$.

Zur Überprüfung des permanenten Wassereffektes auf die Produktselektivitäten in der N_2O -OCM-Reaktion werden die Daten aus dem ersten und fünften trockenen Zyklus miteinander

verglichen (Abbildung 4-2e-h). Wie aus den Diagrammen hervorgeht, bestehen zwischen dem ersten Zyklus und dem stationären Zustand keine offensichtlichen Unterschiede. Somit gibt es keinen sichtlichen permanenten Wassereffekt auf die Selektivitäten zu Ethan, Ethylen und CO_2 . Der Einfluss auf die CO-Selektivität ist schwach ausgeprägt.

Abbildung 4-2i-l zeigt den reversiblen Wassereffekt auf die Produktselektivitäten in der N_2O -OCM-Reaktion anhand der Gegenüberstellung der Daten aus dem fünften trockenen und nassen Zyklus. Der Einfluss des zugeführten Wassers auf die Selektivitäten zu Ethan und CO ist vernachlässigbar. Im Unterschied dazu nimmt die Ethylenselektivität zu und die CO_2 -Selektivität nimmt ab. Das deutet auf eine wasserinduzierte, gehemmte Ethylenoxidation zu CO_2 hin. Jedoch ändert das zugeführte Wasser den Reaktionsmechanismus für die Produktbildung auch in der N_2O -OCM-Reaktion nicht. Das bedeutet, dass Ethan und CO weiterhin die Primärprodukte der Methanoxidation sind, die zu Ethylen und CO_2 umgesetzt werden.

Einen entscheidenden Unterschied zwischen der O_2 - und N_2O -OCM-Reaktion stellt der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Produktselektivitäten dar (Abbildung A-8 und Abbildung A-9) dar. Unabhängig von der Anwesenheit des Wassers nimmt in der N_2O -OCM-Reaktion mit steigender Temperatur die Selektivität zu C_2 -Kohlenwasserstoffen ab, während die zu CO_2 und insbesondere die zu CO zunehmen. Im Unterschied dazu ist in der O_2 -OCM-Reaktion kein eindeutiger Einfluss der Temperatur auf die C_2 -Selektivität zu beobachten. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer leichten Zunahme der CO-Selektivität und einer leichten Abnahme der CO_2 -Selektivität in der O_2 -OCM-Reaktion. Erwähnenswert ist zudem der unterschiedliche Temperatureinfluss auf den reversiblen Wassereffekt für beide Oxidationsmittel. Dieser ist für die C_2 -Selektivität in der N_2O -OCM-Reaktion für alle Temperaturen ähnlich groß. Das ergibt sich aus dem gegenläufigen Wassereffekt auf die Selektivitäten zu Ethan und Ethylen mit steigender Temperatur. Während der Wassereffekt auf die Ethaneselektivität von 775 bis 825 °C negativ wird, nimmt der positive Effekt auf die Ethylenselektivität mit steigender Temperatur zu. In der O_2 -OCM-Reaktion ist der Wassereffekt auf die C_2 -Selektivität für niedrigere Temperaturen stärker ausgeprägt und existiert praktisch nicht bei 825 °C.

4.2.2 Kinetische Analyse des Wassereffektes

Nachfolgend werden die kinetischen Unterschiede in der Produktbildung und der Aktivierung der Edukte in der O_2 - und N_2O -OCM-Reaktion diskutiert. Dies erfolgt anhand der Analyse der

Reaktionsgeschwindigkeiten der Methanoxidation zu C_2 -Kohlenwasserstoffen und CO_x bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen. Die gemeinsame Betrachtung von CO und CO_2 ergibt sich aus der vornehmlichen Entstehung von CO_2 aus CO in der N_2O -OCM-Reaktion. Erneut wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten unter differentiellen Reaktorbetrieb bestimmt. In Abbildung 4-3a ist das Verhältnis dieser Reaktionsgeschwindigkeiten in der O_2 -OCM-Reaktion zu denen in der N_2O -OCM-Reaktion in Abwesenheit von Wasser dargestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation zu C_2 -Kohlenwasserstoffen und zu CO_x ist in der O_2 -OCM-Reaktion für alle Temperaturen höher als in der N_2O -OCM-Reaktion. Entscheidend dabei ist, dass die CO_x -Bildung durch den Oxidationsmittelaustausch stärker als die Bildung der C_2 -Kohlenwasserstoffe gehemmt wird. Beispielsweise werden bei 775 °C die C_2 -Kohlenwasserstoffe in der O_2 -OCM-Reaktion ca. 10-mal und CO_x ca. 20-mal schneller gebildet als in der N_2O -OCM-Reaktion. Dabei nehmen diese Unterschiede zwischen der O_2 - und N_2O -OCM-Reaktion mit steigender Temperatur zu.

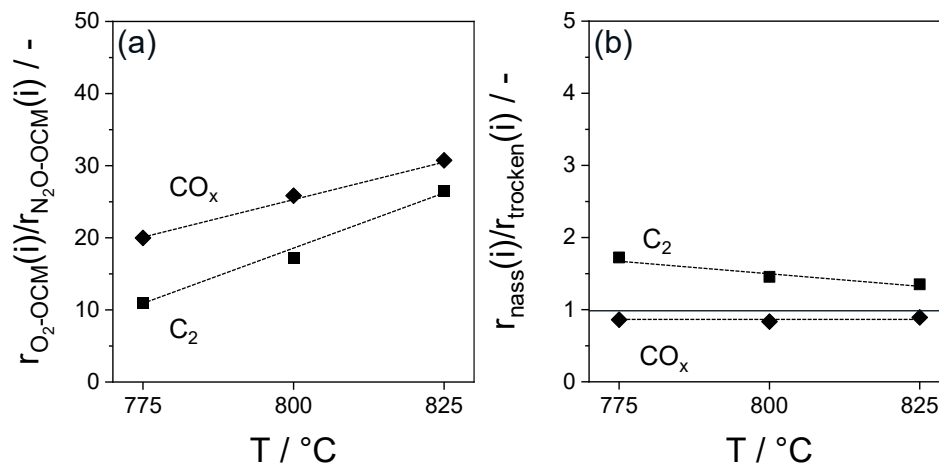


Abbildung 4-3 Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation zu C_2 -Kohlenwasserstoffen (■) und CO_x mit 0 vol% H_2O (◆) (a) in der O_2 -OCM-Reaktion zu der in der N_2O -OCM-Reaktion und (b) in der N_2O -OCM-Reaktion mit 30 vol% H_2O zu der mit 0 vol% H_2O an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$. $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 8$, $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O} = 4$, 40 vol% CH_4 , $X(\text{CH}_4) = 0.05$, $0.2 \leq X(\text{N}_2\text{O}) \leq 0.3$.

Abbildung 4-3b zeigt analog zu Abbildung 3-10b das Verhältnis der einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten unter nassen Reaktionsbedingungen zu denen unter trockenen Reaktionsbedingungen in der N_2O -OCM-Reaktion. Wie bereits in Kapitel 3.3.3 beschrieben, beschleunigt Wasser in der O_2 -OCM-Reaktion die Bildung aller Produkte an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$. So werden die C_2 -Kohlenwasserstoffe durch das zugeführte Wasser in einem Temperaturbereich zwischen 775 und 825 °C ca. fünf Mal schneller als in Abwesenheit von

Wasser gebildet (Abbildung A-10), während in der N_2O -OCM-Reaktion die Bildung dieser Produkte um weniger als das 2-fache beschleunigt wird. Der Wassereffekt auf die Bildung von CO_x in der N_2O -OCM-Reaktion ist vernachlässigbar, wie aus dem Verhältnis der entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten von ca. 1 hervorgeht. Die Beschleunigung der CO_x -Bildung durch das zugeführte Wasser beträgt in der O_2 -OCM-Reaktion hingegen das ca. 4-fache (Abbildung A-10).

4.2.3 Aktivierung der Oxidationsmittel in der OCM-Reaktion

Anschließend werden die Reaktionsgeschwindigkeiten der O_2 - und N_2O -Aktivierung miteinander verglichen (Abbildung 4-4a). Dies dient dem Verständnis der Unterschiede zwischen der O_2 - und N_2O -OCM-Reaktion in den Produktselektivitäten und den Reaktionsgeschwindigkeiten für die Produktbildung. Wie die höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation in der O_2 -OCM-Reaktion im Vergleich zur N_2O -OCM-Reaktion annehmen lässt, ist auch die Geschwindigkeit der O_2 -Aktivierung höher als die der N_2O -Aktivierung. Diese Ergebnisse lassen schlussfolgern, dass die niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation in der N_2O -OCM-Reaktion aus der kleineren Reaktionsgeschwindigkeit der N_2O -Zersetzung resultiert. Denn aus N_2O entstehen die für die Methanaktivierung erforderlichen Sauerstoffspezies. Des Weiteren beschleunigt die Wasserzugabe zum Reaktionsgemisch die Aktivierung der beiden Oxidationsmittel. Aufgrund der langsameren N_2O -Aktivierung im Vergleich zur O_2 -Aktivierung werden aus N_2O weniger aktive Oberflächensauerstoffspezies gebildet als aus O_2 . Somit ist die Dichte der Oberflächensauerstoffspezies in der N_2O -OCM-Reaktion niedriger als in der O_2 -OCM-Reaktion. Das hat aufgrund der stöchiometrischen Anforderungen einen direkten Einfluss auf die selektive Methanumsetzung zu Ethan und den unerwünschten Produkten CO und CO_2 . Laut der bekannten „Site-Isolation“-Theorie begünstigt eine statistisch kontrollierte Anzahl aktiver Zentren die selektive Oxidation im Unterschied zu der Bildung von CO und CO_2 .¹²²⁻¹²⁴ Für die Aktivierung des Methans ist eine Oberflächensauerstoffspezies erforderlich. Die anschließende Ethanbildung über die Rekombination zweier $\text{CH}_3\cdot$ -Radikale benötigt keinen weiteren Sauerstoff. Im Unterschied dazu begünstigen drei bzw. fünf Sauerstoffanionen die Bildung von CO bzw. CO_2 . Somit führt eine niedrige Dichte von aktiven Sauerstoffspezies voraussichtlich zu einer Unterdrückung der Bildung unerwünschter Produkte. Das bedeutet, dass die höhere C_2 -Selektivität in der N_2O -OCM-Reaktion im Vergleich zur O_2 -OCM-Reaktion durch den

kleineren Bedeckungsgrad der Katalysatoroberfläche mit aktiven Sauerstoffspezies begünstigt wird.

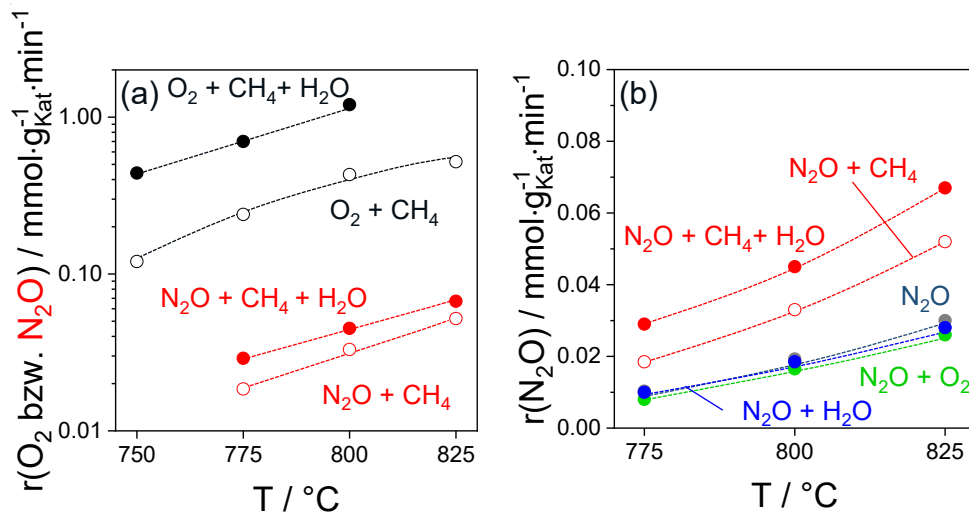


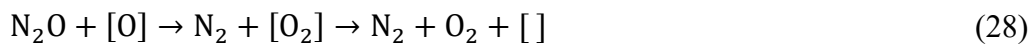
Abbildung 4-4 (a) Reaktionsgeschwindigkeit der O₂- bzw. N₂O-Aktivierung für OCM-Reaktionsgemische mit 0 und 30 vol% H₂O. CH₄/O₂ = 8, CH₄/N₂O = 4, 40 vol% CH₄. (b) Reaktionsgeschwindigkeit der N₂O-Zersetzung für unterschiedliche Reaktionsgemische.

Wie die Ergebnisse der Selektivitäts-Umsatz-Abhängigkeiten annehmen lassen, sind bi-atomare Oberflächensauerstoffspezies für die CO₂-Bildung verantwortlich (Kapitel 4.2.1). Um die Gründe für die Unterdrückung dieser Spezies aus N₂O zu erklären, werden die Mechanismen der N₂O-Zersetzung diskutiert. Im ersten Schritt wird N₂O an einem leeren aktiven Zentrum zu N₂ und einer mono-atomaren Sauerstoffspezies zersetzt (Gleichung (26)).¹²⁵⁻¹²⁷ Die anschließende Bildung von O₂ kann über zwei Wege erfolgen.^{98, 117-118, 120, 128} Gemäß der ersten Alternative rekombinieren zwei mono-atomare Sauerstoffspezies über eine Gleichgewichtsreaktion zu einer bi-atomaren Oberflächensauerstoffspezies, die als O₂ in die Gasphase übergeht und dabei erneut freie Sauerstoffzentren zur Verfügung stellt (Gleichung (27)). Gemäß der zweiten Alternative wird N₂O an einer mono-atomaren Sauerstoffspezies aktiviert. Dabei entsteht eine bi-atomare Spezies, aus der wiederum gasförmiges O₂ und freie Sauerstoffzentren entstehen (Gleichung (28)). In beiden Gleichungen ist die Bildung bi-atomarer Oberflächensauerstoffspezies involviert.

Zur Überprüfung der Entstehung von O₂ über Gleichung (27) bzw. Gleichung (28) wurde der Einfluss von O₂ auf die N₂O-Zersetzung untersucht (Abbildung 4-4b). Es wurden zudem die Auswirkungen weiterer Gase des Reaktionsgemisches auf die N₂O-Zersetzung analysiert. Hierfür wurden folgende Zusammensetzungen des Reaktionsgemisches betrachtet:

- (i) 10 vol% N_2O + 90 vol% He-Ne-Gemisch
- (ii) 10 vol% N_2O + 5 vol% O_2 + 85 vol% He-Ne-Gemisch
- (iii) 10 vol% N_2O + 30 vol% H_2O + 60 vol% He-Ne-Gemisch
- (iv) 10 vol% N_2O + 40 vol% CH_4 + 50 vol% He-Ne-Gemisch
- (v) 10 vol% N_2O + 40 vol% CH_4 + 30 vol% H_2O + 20 vol% He-Ne-Gemisch

O_2 bzw. Wasser haben lediglich einen kleinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der N_2O -Zersetzung. Das deutet daraufhin, dass O_2 und N_2O nicht um dieselben aktiven Zentren konkurrieren. Daraus folgt, dass die Gleichung (27) bei der O_2 -Bildung kaum eine Rolle spielt, während O_2 voraussichtlich hauptsächlich über die Gleichung (28) gebildet wird. Obgleich bi-atomare Spezies gemäß der Gleichung (28) ebenfalls in der N_2O -OCM-Reaktion entstehen, sollte ihre Konzentration im Vergleich zur Konzentration der mono-atomaren Spezies aufgrund der voraussichtlich langsamen Geschwindigkeit der Reaktion (28) niedriger sein. Diese Annahme wird durch den positiven Einfluss des Methans auf die Reaktionsgeschwindigkeit der N_2O -Zersetzung unterstützt. Die Erhöhung ist noch stärker ausgeprägt, wenn sowohl Methan als auch Wasser dem Reaktionsgemisch zugeführt werden. Die Zunahme resultiert daraus, dass durch die Methanaktivierung oder die oxidative Ethylenbildung die aktiven Zentren, die für die Reaktion (26) erforderlich sind, schneller regeneriert werden. Das heißt, dass N_2O zwar auch über die Reaktion (28) aktiviert wird, die Aktivierung über Reaktion (26) jedoch dominiert und somit verhältnismäßig wenige bi-atomare Sauerstoffspezies produziert werden. Außerdem konkurrieren Methan bzw. Ethan mit N_2O um die mono-atomaren Sauerstoffspezies, die für Gleichung (28) nötig sind. Das deutet darauf hin, dass in der N_2O -OCM-Reaktion das Verhältnis der bi-atomaren Spezies zu den mono-atomaren Spezies im Vergleich zur O_2 -OCM-Reaktion abnimmt. Dadurch sinkt in Anwesenheit von N_2O die CO_2 -Selektivität.



4.3 Zusammenfassung

In der N_2O -OCM-Reaktion ist die C_2 -Selektivität an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ höher als in der O_2 -OCM-Reaktion. Insbesondere die höhere C_2 -Selektivität bei einem Methanumsatz von null resultiert aus der Unterdrückung der direkten Methanoxidation zu CO_2 . Dieses unerwünschte

Nebenprodukt entsteht im Unterschied zur O_2 -OCM-Reaktion vornehmlich aus CO . Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass CO_2 hauptsächlich aus bi-atomaren Sauerstoffspezies entsteht, deren Bildung bei der Verwendung von N_2O weitgehend unterdrückt wird. Des Weiteren wird die höhere C_2 -Selektivität mit N_2O als Oxidationsmittel damit begründet, dass durch die kleinere Reaktionsgeschwindigkeit der N_2O -Zersetzung im Vergleich zur O_2 -Aktivierung die Konzentration der Oberflächensauerstoffspezies niedriger ist. Dies begünstigt die selektive Produktbildung. Die langsamere N_2O -Aktivierung im Vergleich zur O_2 -Aktivierung ist auch dafür verantwortlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation mit N_2O kleiner als mit O_2 ist. Dabei wird die CO_x -Bildung stärker als die Bildung der C_2 -Kohlenwasserstoffe gehemmt, wenn O_2 durch N_2O ersetzt wird.

Der positive Wassereffekt auf die Reaktionsgeschwindigkeiten in der N_2O -OCM-Reaktion ist schwächer als in der O_2 -OCM-Reaktion ausgeprägt. Wasser hat wie in der O_2 -OCM-Reaktion keinen Einfluss auf den Reaktionsmechanismus, sondern hemmt insbesondere die Ethylenoxidation zu CO_2 . Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Oxidationsmitteln ist, dass die Erhöhung der C_2 -Selektivität durch das zugeführte Wasser mit N_2O temperaturunabhängig ist, während sie in Anwesenheit von O_2 mit zunehmender Reaktionstemperatur abnimmt.

5 Untersuchung der Sauerstoffspezies

Katalytische Tests mit unterschiedlichen Wasserpartialdrücken deuten darauf hin, dass mindestens ein Reaktionsschritt für die Bildung jedes Produktes auf der Katalysatoroberfläche erfolgt (Kapitel 3.3.3). Die zeitaufgelöste Produktanalyse dient der Aufklärung der heterogenen Produktbildung und der Überprüfung eines heterogenen Ursprungs des Wassereffektes auf die Aktivität. Des Weiteren wird mittels der Untersuchung zum Sauerstoffisotopenaustausch und zur EPR-Spektroskopie die Entstehung bi-atomarer Sauerstoffspezies aus O_2 auf der Katalysatoroberfläche von $MnO_x-Na_2WO_4/SiO_2$ überprüft. Dieser Untersuchungsaspekt resultiert aus der Beteiligung dieser Spezies an der CO_2 -Bildung, wie aus der Gegenüberstellung der mechanistischen Analyse mit N_2O und O_2 hervorgeht. Basierend auf den kinetischen Unterschieden in der Aktivierung von O_2 und N_2O wird der Redoxmechanismus in der OCM-Reaktion für beide Oxidationsmittel mittels der *in situ* UV-Vis-Spektroskopie untersucht.

5.1 Untersuchung der Sauerstoffspezies mittels der zeitaufgelösten Produktanalyse

Zur Bestimmung der Art der Sauerstoffspezies (Gitter- oder adsorbierte Sauerstoffspezies) für die Produktbildung wurden Pulsexperimente mit den Gasmischungen $CH_4/^{18}O_2/He = 8/1/2$ oder $CH_4/^{18}O_2/H_2O/He = 8/1/0.3/2$ an $MnO_x-Na_2WO_4/SiO_2$ durchgeführt. Dabei wurden sowohl frische als auch gebrauchte Proben nach der O_2 -OCM-Reaktion in Anwesenheit von Wasser bei 800 °C für ca. 60 Stunden verwendet. Jede Katalysatorprobe wurde zuvor in $^{16}O_2$ oxidiert und anschließend zum Entfernen des Gasphasensauerstoffs und der adsorbierten Sauerstoffspezies auf Hochvakuum (ca. 10^{-5} Pa) gebracht. Unterschiedlich markierte Kohlenstoffmonoxide und -dioxide wurden als Reaktionsprodukte der Methanoxidation detektiert (Abbildung 5-1).

Unabhängig vom Katalysatorzustand (frisch oder gebraucht) und von der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches (trocken oder nass) konnte die Ethan- und Ethylenbildung nicht nachgewiesen werden. Dabei ist das Fehlen des Ethans auf die weitgehende Unterdrückung der Gasphasenreaktionen unter den angewendeten Reaktionsbedingungen zurückzuführen. Die Entstehung dieses Alkans aus der Rekombination zweier $CH_3\cdot$ -Radikale in der Gasphase ist weitgehend bekannt und akzeptiert.^{43, 75, 79} Aus der Messung des Kohlenstoffmonoxids und

– dioxids folgt, dass diese zumindest zum Teil über heterogene Reaktionen gebildet werden. Ansonsten ist es nicht nachvollziehbar, warum die Ethanbildung unter diesen Reaktionsbedingungen unterdrückt wird, jedoch weiterhin Kohlenstoffmonoxid und -dioxid entstehen.

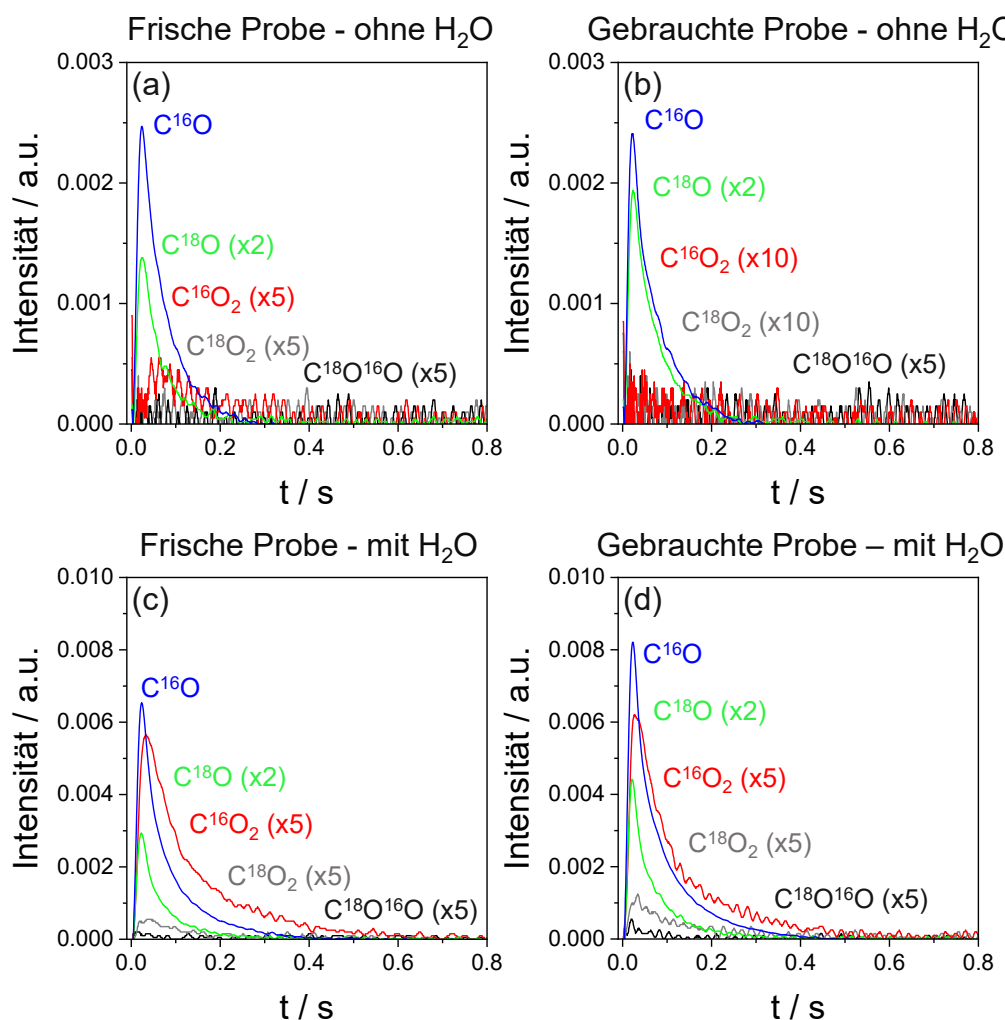


Abbildung 5-1 Transiente Antwortsignale von kohlenstoffhaltigen Produkten nach Pulsen von (a-b) $CH_4/^{18}O_2/He = 8/1/2$ bzw. (c-d) $CH_4/^{18}O_2/H_2O/He = 8/1/0.3/2$ über (a,c) frischen bzw. (b,d) gebrauchten (nach der O_2 -OCM-Reaktion nach dem 5. nassen Zyklus) Proben von $MnO_x-Na_2WO_4/SiO_2$ bei 800 °C.

Unter trockenen Reaktionsbedingungen handelt es sich bei $C^{16}O$ um das Hauptreaktionsprodukt sowohl an der frischen als auch an der gebrauchten Probe (Abbildung 5-1a,b). Dieses Produkt wird unter Beteiligung des Gittersauerstoffs des Katalysators gebildet. Die Entstehung von $C^{18}O$ spricht zudem für die Beteiligung adsorbierter Sauerstoffspezies, die aus dem Gasphasensauerstoff $^{18}O_2$ entstehen, an der Bildung dieses Produktes. Dabei ist die Konzentration von $C^{18}O$ unabhängig vom Katalysatorzustand kleiner als die von $C^{16}O$. Im

Gegensatz zu Kohlenstoffmonoxid entsteht Kohlenstoffdioxid an dem frischen Katalysator lediglich aus nicht isotopenmarkiertem Sauerstoff ^{16}O . Dieses Produkt wird an der gebrauchten Probe kaum gebildet. Dies unterstützt die Ergebnisse aus den stationären katalytischen Tests, bei denen die Bildung des Kohlenstoffdioxids irreversibel unterdrückt wird (Abbildung 3-4d und Abbildung 3-7c).

Die Konzentration des Kohlenstoffmonoxids und -dioxids nimmt an dem gebrauchten Katalysator durch das zugeführte Wasser zu (Abbildung 5-1b-d). Demzufolge wird die Katalysatoraktivität in Anwesenheit von Wasser ohne die Beteiligung von Gasphasenreaktionen erhöht. Es sei auf die unterschiedliche Skalierung der y-Achse für die trockenen und nassen Reaktionsbedingungen hingewiesen. Die höhere Konzentration von C^{16}O im Vergleich zu der von C^{18}O sowie die höhere Konzentration von C^{16}O_2 im Vergleich zu der von C^{18}O_2 deuten darauf hin, dass der Gittersauerstoff des Katalysators bei den Pulsexperimenten unter nassen Reaktionsbedingungen die Hauptsauerstoffspezies ist. Der Vergleich der Konzentration des Kohlenstoffmonoxids und -dioxids zeigt jedoch, dass das Verhältnis von C^{16}O zu C^{18}O durch das zugeführte Wasser zunimmt, während das Verhältnis von C^{16}O_2 zu $(\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} + \text{C}^{18}\text{O}_2)$ abnimmt. Somit sind unterschiedliche Sauerstoffspezies an der Bildung dieser unerwünschten Produkte beteiligt.

5.2 Untersuchung der Sauerstoffspezies mittels des Sauerstoffisotopenaustausches

Weitere Details über die Art der Sauerstoffspezies, die aus dem Gasphasensauerstoff an MnO_x - $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ entstehen, werden aus den Experimenten zum Sauerstoffisotopenaustausch gewonnen. Der Test wurde mit einem Gasgemisch von 1 vol% $^{18}\text{O}_2$ in Ar durchgeführt. Abbildung 5-2 zeigt den Anteil unterschiedlich markierter Sauerstoffspezies am Reaktorausgang. Ab ca. 450 °C wird ausschließlich der nicht markierte $^{16}\text{O}_2$ und ab ca. 500 °C zusätzlich $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ gebildet. Während die Konzentration von $^{16}\text{O}_2$ mit zunehmender Temperatur ansteigt, überschreitet die von $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ bei ca. 700 °C ein Maximum.

In früheren Arbeiten wurden mechanistische Konzepte zum Sauerstoffisotopenaustausch an verschiedenen Metalloxiden ausgearbeitet.¹²⁹⁻¹³¹ Die Entstehung von $^{16}\text{O}_2$ als das Hauptprodukt bei fast allen Temperaturen führt zu der Annahme, dass der Sauerstoffisotopenaustausch vorwiegend über die Gleichung (29) erfolgt. Dabei wird nicht markierter Gittersauerstoff ^{16}O vom Katalysator freigesetzt, während gleichzeitig markierter Gasphasensauerstoff $^{18}\text{O}_2$ in den Katalysator eingebaut wird. Die Anwesenheit von $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ wird bei Temperaturen, bei denen

$^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ koexistieren, voraussichtlich durch den Austausch zwischen $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ ohne Beteiligung des Gittersauerstoffs auf der Katalysatoroberfläche verursacht. Nach diesem Mechanismus wechselwirken zwei bi-atomare Oberflächensauerstoffspezies, die aus Gasphasensauerstoff entstehen, miteinander und ergeben $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (Gleichung (30)). Somit sind an der Bildung von $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ bi-atomare Oberflächensauerstoffspezies beteiligt. Eine Entstehung von $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ in der Gasphase ist aufgrund des Aufbrechens der O-O-Bindung bei über $1000\text{ }^\circ\text{C}$ in der Gasphase auszuschließen.¹²⁹ Auch die Bildung aus dem Gittersauerstoff über die Gleichung (31) ist unwahrscheinlich. Diese Annahme folgt daraus, dass $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ im Vergleich zu $^{16}\text{O}_2$ bei höheren Temperaturen entsteht, obgleich die Gittersauerstoffspezies in den Gleichungen (29) und (31) dieselben sind. In diesem Fall müssten $^{16}\text{O}_2$ und $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ bei derselben Temperatur gebildet werden. Das Maximum im Sauerstoffanteil von $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ deutet auf die temperaturinduzierte Umwandlung bi-atomarer Oberflächensauerstoffspezies in Gittersauerstoff oder ihre Freisetzung in die Gasphase hin.

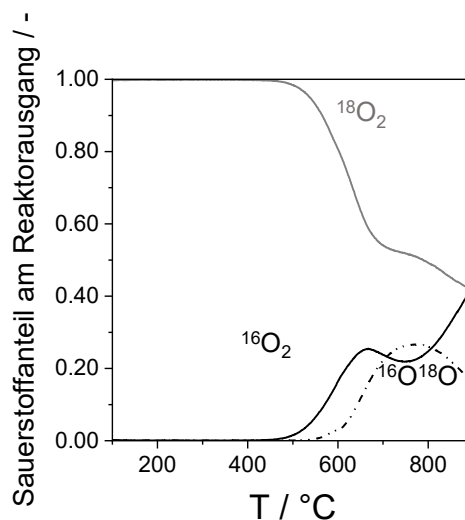


Abbildung 5-2 Anteil unterschiedlich markierter Sauerstoffspezies am Reaktorausgang, die bei der temperaturprogrammierten Behandlung des Katalysators $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ mit einem Gasmisch von 1 vol% $^{18}\text{O}_2$ in Ar entstehen.

5.3 Untersuchung der Sauerstoffspezies mittels EPR

Die EPR-Spektroskopie bietet eine weitere Möglichkeit, die Bildung dieser bi-atomaren Sauerstoffspezies aus dem Gasphasensauerstoff experimentell nachzuweisen. Da der Nachweis kleiner Mengen der EPR-aktiven Sauerstoffspezies durch ein ausgeprägtes Signal des MnO_y -Clusters erschwert wurde, konnte $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ nicht verwendet werden. Wie jedoch bereits in Kapitel 3.2 gezeigt wurde, hat Wasser ebenfalls einen positiven Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die C_2 -Selektivität an dem Mn-freien Katalysator $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$. $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ wurde zuvor für eine Stunde bei 700 °C im Vakuum reduziert und auf die Raumtemperatur abgekühlt. Nach der Dosierung von O_2 bei 20 °C wurde ein für die O_2^- -Spezies charakteristisches Signal beobachtet (Abbildung 5-3). In der Abbildung sind das experimentelle und das simulierte EPR-Spektrum von DMPO-O_2^- gegenübergestellt. Die Verwendung von DMPO (5,5-Dimethyl-1-pyrrolin-N-oxid) dient zum Verhindern des sofortigen Zerfalls der O_2^- -Radikale. Das simulierte Spektrum wurde unter der Nutzung eines Easy-Spin-Programms erhalten.¹³² Aus diesem Ergebnis kann sicher geschlossen werden, dass bi-atomare Sauerstoffspezies aus dem Gasphasensauerstoff gebildet werden.

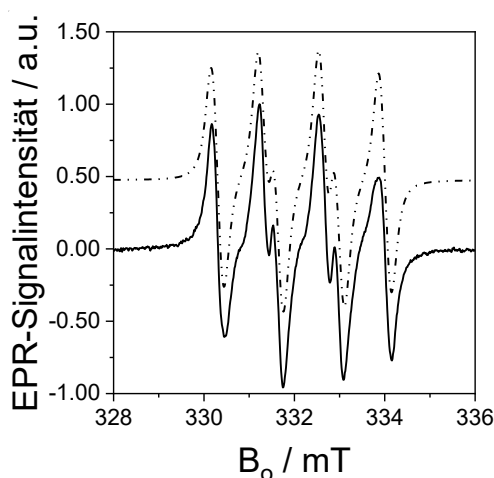


Abbildung 5-3 EPR-Spektrum von DMPO-O_2^- an $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$; experimentelle (durchgezogene Linie) und simulierte Daten (gestrichelte Linie).

5.4 Untersuchung des Redoxmechanismus an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ in der O_2 - und N_2O -OCM-Reaktion mittels *in situ* UV-Vis-Spektroskopie

Um die Auswirkungen des Oxidationsmittelaustausches (O_2 durch N_2O) auf den Redoxmechanismus in der OCM-Reaktion zu analysieren, wurden *in situ* UV-Vis-Messungen

an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ und seinen einzelnen Komponenten $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ bei 750 °C unter Reaktionsbedingungen der O_2 - und N_2O -OCM durchgeführt.

Nach der Oxidation der Proben für eine Stunde in synthetischer Luft wurden sie mit H_2 reduziert. Bei der Behandlung von $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ in H_2 nimmt die Intensität der Bande im gesamten Wellenlängenbereich ab (Abbildung 5-4b). Diese Abnahme resultiert voraussichtlich aus der Reduktion von Mn^{3+} zu Mn^{2+} . Aus dem zeitlichen Verlauf der Intensität bei 420 nm geht hervor, dass dieser Vorgang schnell erfolgt (Abbildung 5-4a). Im Unterschied dazu läuft die Reduktion an $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ langsamer ab (Abbildung 5-4a). Es sei angemerkt, dass die Reduktion von MnO_x zu einer Abnahme der Kubelka-Munk-Funktion führt, die von Na_2WO_4 jedoch zu einer Zunahme der Funktion. Somit wird MnO_x schneller als Na_2WO_4 reduziert. Der Reduktionsvorgang an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ setzt sich aus der schnellen Reduktion von MnO_x und der langsamen Reduktion von Na_2WO_4 zusammen (Abbildung 5-4a,d). Denn zunächst nimmt die Intensität ab und anschließend nimmt sie wieder zu.

Zusätzlich zu den UV-Vis-Spektren der oxidierten und reduzierten Proben sind in Abbildung 5-4b-d die Spektren der Katalysatoren nach 10 Minuten im O_2 - bzw. N_2O -OCM-Reaktionsgemisch bei 750 °C dargestellt. Die Spektren nach verschiedenen Zeiten im O_2 - bzw. N_2O -OCM-Reaktionsgemisch sind in Abbildung A-11 präsentiert. Für alle Katalysatoren wird die Ähnlichkeit zwischen den während der O_2 -OCM-Reaktion aufgenommenen Spektren und jenen der oxidierten Proben deutlich. Somit wird die Oxidationsstufe von Mn und W unter diesen Reaktionsbedingungen nicht verändert. Aus kinetischer Sicht bedeutet dies, dass die Katalysatoroxidation mit O_2 schneller als die Katalysatorreduktion mit Methan abläuft. Im Falle von $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ trifft dies offensichtlich auch für die N_2O -Reaktion zu. Im Unterschied dazu ist die Oxidationsstufe von Mn in $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ und $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ unter N_2O -OCM-Reaktionsbedingungen niedriger als in den oxidierten Proben. Die niedrige Oxidationsstufe von Mn in $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ geht insbesondere aus den Spektren innerhalb von 90 Minuten in der N_2O -OCM-Reaktion hervor (Abbildung A-11f). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Reoxidation der reduzierten Katalysatoren mit N_2O langsamer als mit O_2 ist. Daraus resultiert eine niedrigere Konzentration der Sauerstoffspezies in Anwesenheit von N_2O im Unterschied zu O_2 (Kapitel 4.2.3). Die Zunahme der Intensität der Banden von $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ in der N_2O -OCM-Reaktion ist durch die Koksbildung bedingt (Abbildung A-11d). Dies ist wahrscheinlich mit der geringen Fähigkeit von MnO, seinen Gittersauerstoff für die Koksverbrennung bereitzustellen, zu begründen.

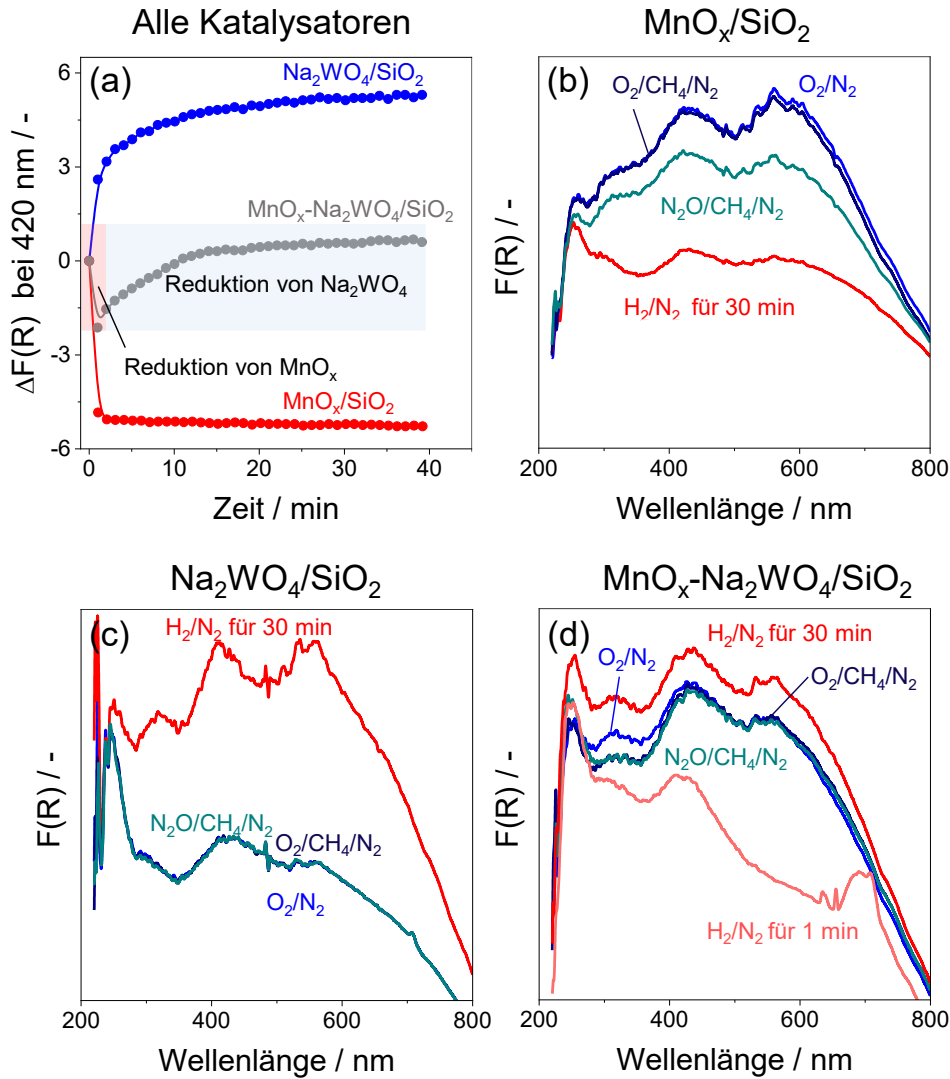


Abbildung 5-4 (a) Differenz-UV-Vis-Spektren der vollständig oxidierten und der reduzierten Proben von $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ bei der Reduktion in 40 vol% H_2 in Abhängigkeit der Zeit. (b-d) UV-Vis-Spektren der oxidierten, reduzierten Katalysatoren und nach 10 Minuten O_2 -OCM-Reaktion ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 40/5/55$) bzw. N_2O -OCM-Reaktion ($\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2 = 40/10/50$) in Abhängigkeit der Wellenlänge; 750 °C.

5.5 Zusammenfassung

Anhand der zeitaufgelösten Produktanalyse an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ konnte die zum Teil heterogene Entstehung von Kohlenmonoxid und -dioxid nachgewiesen werden. Obwohl sowohl der Gittersauerstoff als auch adsorbierter Sauerstoff an ihrer Bildung beteiligt sind, deuten die Ergebnisse auf die Beteiligung jeweils unterschiedlicher Sauerstoffspezies an ihrer Entstehung hin. Dabei weist die Untersuchung zum Sauerstoffisotopenaustausch an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ auf die Bildung bi-atomarer Sauerstoffspezies, die voraussichtlich für die CO_2 -Bildung verantwortlich sind, aus dem Gasphasensauerstoff hin. Die Entstehung dieser Spezies

aus dem Gasphasensauerstoff konnte mithilfe der EPR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Hierbei konnte an $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ das Signal, das charakteristisch für O_2^- -Spezies ist, beobachtet werden. Des Weiteren konnte eine langsamere Reoxidation reduzierter Katalysatoren in der N_2O -OCM-Reaktion im Unterschied zur O_2 -OCM-Reaktion aus den *in situ* UV-Vis-Messungen abgeleitet werden. Dies führt zu der niedrigeren Konzentration der Sauerstoffspezies in der N_2O -OCM-Reaktion.

Die Zunahme der Katalysatoraktivität durch das zugeführte Wasser unter transienten Reaktionsbedingungen verdeutlicht, dass Wasser in heterogene Reaktionsschritte der Produktbildung involviert sein muss.

6 Entwicklung neuer Katalysatoren auf Basis von Kaliummanganoxid

Ausgehend von den katalytischen Ergebnissen zu $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$, $\text{M}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{K}$, Na bzw. Rb) und $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ wurden die beiden neuartigen Katalysatorsysteme $\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ entwickelt. Obgleich Katalysatoren mit $\text{Mn}^{56, 133}$, K^{64} oder den beiden Komponenten¹³⁴ für die OCM-Reaktion existieren, gibt es bislang keine Studien zu solchen auf Basis von K_yMnO_4 ($y = 1$ bzw. 2). Ziel des Kapitels ist zudem die Validierung des positiven Wassereffektes für weitere potenzielle OCM-Katalysatoren sowie die Ausweitung dessen. Die Zusammensetzung dieser Katalysatoren konvergiert mit den Ergebnissen der statistischen Analyse von Zavyalova *et al.*³³ Gemäß dieser Analyse über die Wirkung der Katalysatorzusammensetzung auf die katalytische Performance basieren effiziente OCM-Katalysatoren auf MgO oder La_2O_3 , die mit unterschiedlichen Metalloxidpromotern für die Zunahme der C_2 -Selektivität (Ba , Cs , K , Na oder Sr) und Aktivität (Mn oder W) dotiert werden. Da in der vorliegenden Arbeit überwiegend SiO_2 als Träger verwendet wurde, erfolgte die Entwicklung der neuen Katalysatoren ebenfalls mit SiO_2 .

Aufgrund ihrer Neuheit werden die Katalysatoren sowohl hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften, ihrer Langzeitstabilität als auch ihrer katalytischen Performance in der O_2 -OCM-Reaktion untersucht. Zur Überprüfung der Relevanz von K_2MnO_4 für die hohe C_2 -Selektivität und den positiven Wassereffekt wird zudem der Referenzkatalysator $\text{MnO}_x\text{-K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ mit der gleichen Konzentration von Mn und K analysiert. Dieser wurde durch die sequenzielle Imprägnierung von SiO_2 mit Mn - und K -haltigen Lösungen produziert. Zusätzlich wurden katalytische Tests $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ und SiO_2 (amorph und α -Cristobalit) durchgeführt, um die Rolle der einzelnen Komponenten von $\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ für die katalytische Performance und den Wassereffekt zu identifizieren.

6.1 Physikalisch-chemische Untersuchung der Katalysatoren

Spezifische Oberflächen mittels der BET-Methode

Aufgrund der besten katalytischen Performance (Kapitel 6.2) liegt der Fokus dieses Kapitels auf $\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ mit 10 wt% K_2MnO_4 und $\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ mit 8 wt% KMnO_4 . Hierbei ist die molare Konzentration von K_yMnO_4 ($y = 1$ bzw. 2) in den beiden Katalysatoren identisch. $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ verfügt vor der O_2 -OCM-Reaktion mit $5.34 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ über eine größere spezifische

Oberfläche als $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ mit $0.87 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Tabelle A-3). Dieser Unterschied ist auf die niedrigere Konzentration von K in $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ zurückzuführen. Der Einfluss von Alkalimetallen auf die Phasentransformation von SiO_2 und somit auf die Oberfläche wurde im Kapitel 3.1 diskutiert. Aus demselben Grund nimmt die spezifische Oberfläche der Katalysatoren mit steigender Konzentration von K_yMnO_4 ($y = 1$ bzw. 2) ab (Tabelle A-3). Jedoch lässt sich diese Abnahme nicht nur durch die Konzentration von K in den Proben erklären, da sie in $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ und in $5\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ gleich ist, aber $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ über eine größere Oberfläche als $5\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ verfügt (5.34 vs. $2.92 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Die beiden Katalysatoren $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{MnO}_x\text{-K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (3 wt% Mn und 5 wt% K_2O) mit der gleichen molaren Konzentration von K und Mn weisen eine ähnlich große spezifische Oberfläche im frischen Zustand auf (0.87 vs. $0.63 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Im Falle des frischen Mn-freien Katalysators $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ist sie mit $0.17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ sogar kleiner. $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ bzw. amorphes SiO_2 verfügen mit 158 bzw. $272 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ über eine verhältnismäßig große Oberfläche, während sie für α -Cristobalit $2.39 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ beträgt. Nach der O_2 -OCM-Reaktion in Anwesenheit von Wasser nimmt die spezifische Oberfläche aller Katalysatoren ab (Tabelle A-3).

Oberflächen- und Volumenzusammensetzung mittels XPS und ICP-OES

Eine Übersicht über die Oberflächen- und Volumenzusammensetzung der frischen und gebrauchten Proben von $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ ist in Tabelle 6-1 dargestellt. Die entsprechenden Daten zu den Katalysatoren mit weiteren Konzentrationen von K_yMnO_4 ($y = 1$ bzw. 2) und zu $\text{MnO}_x\text{-K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ sind der Tabelle A-4 zu entnehmen.

Da die Hauptoxidationsstufe von K bzw. Mn in allen untersuchten Proben $+1$ bzw. $+2$ beträgt, wurde die K_yMnO_4 -Struktur ($y = 1$ bzw. 2) aufgrund der Instabilität bei hohen Temperaturen bei der Kalzinierung der Proben bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ zerstört.¹³⁵⁻¹³⁶ Dabei hat Mn in K_2MnO_4 bzw. KMnO_4 vor der Kalzinierung die Oxidationsstufe $+6$ bzw. $+7$, während sie für K unabhängig vom Katalysator $+1$ ist. Ungeachtet vom Reaktionszustand besteht die Oberfläche aller Katalysatoren vornehmlich aus SiO_2 . Die beiden aktiven Komponenten Mn und K bedecken in den frischen Proben von $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ bzw. $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ zusammen 10.5 bzw. $6.7 \text{ wt}\%$ der Oberfläche. Aufgrund der niedrigeren theoretischen Konzentration von K in $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ ist dementsprechend auch die oberflächennahe Konzentration von K in diesem Katalysator um mehr als die Hälfte kleiner als in $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$. Die Konzentration von Mn ist hingegen für beide Katalysatoren ähnlich groß. Während die O_2 -OCM-Reaktion zu einem Anstieg der Mn-Konzentration in beiden Materialien führt, ist der Einfluss der Reaktion auf die Konzentration

von K gegenläufig. Sie nimmt in $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ ab und in $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ zu. Da die O_2 -OCM-Reaktion die Konzentrationen der aktiven Komponenten im Katalysatorvolumen kaum beeinflusst, resultiert die Abnahme der oberflächennahen Konzentration von K in $\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ nicht aus dem Verlust dieses Promotors. Es ist anzunehmen, dass K in den Träger gewandert ist.

Tabelle 6-1 Oberflächennahe Zusammensetzung (wt%) von $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ vor und nach der O_2 -OCM-Reaktion mit 0 vol% H_2O (1. trockener Zyklus nach ca. 6 Stunden) und mit 30 vol% H_2O (im stationären Zustand nach ca. 120 Stunden) bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ mit XPS bestimmt.

Katalysator	Katalysatorzustand	K	Mn	Si	O	C
$10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$	Vor der O_2 -OCM-Reaktion	10.2 (4.1)	2.3 (2.6)	41.0	40.1	5.1
	Nach der O_2 -OCM-Reaktion (trocken)	8.2	2.6	42.6	41.7	3.9
	Nach der O_2 -OCM-Reaktion (nass)	7.7 (4.0)	2.7 (2.5)	41.9	42.5	4.5
$8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$	Vor der O_2 -OCM-Reaktion	4.3 (1.8)	2.4 (3.0)	46.2	43.5	3.0
	Nach der O_2 -OCM-Reaktion (trocken)	6.8	5.8	42.2	40.1	4.0
	Nach der O_2 -OCM-Reaktion (nass)	7.5 (1.7)	5.8 (2.8)	39.4	41.2	5.0

Klammer: Volumenzusammensetzung der Katalysatoren mit ICP-OES

Mit zunehmender theoretischer Konzentration von K_yMnO_4 ($y = 1$ bzw. 2) in den Katalysatoren steigt erwartungsgemäß die Volumenkonzentration von K und Mn an. Ihre oberflächennahe Konzentration nimmt dagegen schwächer als die Volumenkonzentration zu. Die gleichen reaktionsbedingten Effekte gelten ebenfalls für die Katalysatoren mit weiteren Konzentrationen von K_yMnO_4 ($y = 1$ bzw. 2). Somit sind diese unterschiedlichen Einflüsse der Reaktion auf die Oberflächenzusammensetzung von $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ kein Einzelfall. Der Vergleich von $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{MnO}_x\text{-K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ zeigt, dass trotz gleicher molarer Konzentration von K die oberflächennahe Konzentration von K in der frischen $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ -Probe höher als in der frischen $\text{MnO}_x\text{-K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Probe ist. Im Unterschied dazu ist die Konzentration von Mn in beiden Katalysatoren ähnlich. Die Reaktion hat nicht den gleichen Einfluss auf die Oberflächenzusammensetzung des Katalysators wie bei den

$\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren. Nach der Reaktion nimmt sowohl die Oberflächenkonzentration von K als auch jene von Mn in $\text{MnO}_x\text{-K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ zu. Das führt dazu, dass nach der Reaktion in Anwesenheit von Wasser die Oberflächenkonzentration von Mn und K in $\text{MnO}_x\text{-K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ größer als in $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ ist.

Phasenzusammensetzung mittels XRD

In Abbildung 6-1 sind die Röntgendiffraktogramme von $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ vor und nach der Reaktion in Anwesenheit von Wasser dargestellt. Die Daten zu den Katalysatoren mit weiteren Konzentrationen von K_yMnO_4 ($y = 1$ bzw. 2) sind in Abbildung A-12 präsentiert. Zudem wird die Phasenzusammensetzung des $\text{MnO}_x\text{-K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Katalysators (3 wt% Mn und 5 wt% K_2O), der die gleiche Konzentration von K und Mn wie $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ aufweist, und der dazugehörigen einzelnen Komponenten $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ und SiO_2 diskutiert (Abbildung 3-1b, Abbildung A-1 und Abbildung A-13). Folglich wird die Bedeutung der Verwendung von K_2MnO_4 für die Phasenzusammensetzung untersucht.

Die Röntgendiffraktogramme der frischen Proben von $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ enthalten die für die beiden SiO_2 -Phasen α -Cristobalit und Tridymit sowie $\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{SiO}_4)$ charakteristischen Reflexe. Dagegen kann aufgrund der hohen Dispersion von K in den Proben keine K-haltige Phase identifiziert werden, wie die nachfolgenden Ergebnisse der STEM-Untersuchung zeigen (Abbildung 6-2 und Abbildung 6-3). Die O_2 -OCM-Reaktion in Anwesenheit von Wasser hat keinen Einfluss auf die Phasenzusammensetzung der Katalysatoren.

Die Phasenzusammensetzung der Katalysatoren mit weiteren Konzentrationen von K_yMnO_4 ($y = 1$ bzw. 2) ist vergleichbar mit der von $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ (Abbildung A-12). Katalysatoren mit 5 bzw. 20 wt% K_2MnO_4 weisen im frischen Zustand die gleichen Phasen wie der Katalysator mit 10 wt% K_2MnO_4 auf. Dagegen enthalten gebrauchten Proben mit 5 bzw. 20 wt% K_2MnO_4 keine kristalline Mn-Phase. Im Falle von $\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren mit unterschiedlichen Konzentrationen von KMnO_4 kommen die drei Phasen (α -Cristobalit, Tridymit und $\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{SiO}_4)$) in allen frischen Proben vor. Zusätzlich enthält $16\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ im frischen Zustand die Mn_3O_4 -Phase, die nach der Reaktion in Anwesenheit von Wasser verschwindet. Die gebrauchte Probe von $4\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ enthält kein $\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{SiO}_4)$ mehr.

Die Phasenzusammensetzung von $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{MnO}_x\text{-K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ist trotz des unterschiedlichen Herstellungsverfahrens unabhängig vom Katalysatorzustand (frisch oder gebraucht) identisch (Abbildung 6-1 vs. Abbildung A-13a). Daraus folgt, dass die Verwendung

von K_2MnO_4 keine Rolle für die Phasenzusammensetzung spielt. Aus der Untersuchung der einzelnen Komponenten von $\text{MnO}_x\text{-K}_2\text{O/SiO}_2$ geht hervor, dass $\text{MnO}_x\text{/SiO}_2$ im frischen Zustand keine Phasen von SiO_2 und kein $\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{SiO}_4)$ enthält, wie bereits im Kapitel 3.1 diskutiert. Im Unterschied dazu kommen in $\text{K}_2\text{O/SiO}_2$ die gleichen kristallinen Phasen von SiO_2 wie in $\text{K}_y\text{MnO}_4\text{/SiO}_2$ ($y = 1$ bzw. 2) bzw. $\text{MnO}_x\text{-K}_2\text{O/SiO}_2$ vor (Abbildung A-13b).

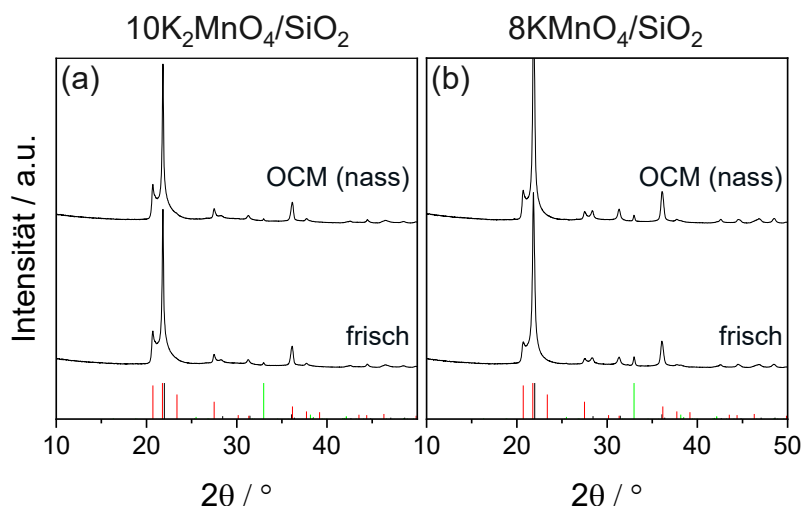


Abbildung 6-1 Röntgendiffraktogramme von $10\text{K}_2\text{MnO}_4\text{/SiO}_2$ und $8\text{KMnO}_4\text{/SiO}_2$ vor und nach der O_2 -OCM-Reaktion mit 30 vol% H_2O (im stationären Zustand nach ca. 120 Stunden) bei 800°C . Phasenzuweisung wie folgt: $\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{SiO}_4)$ (grün) (PDF-No. 01-089-5662), α -Cristobalit (schwarz) (PDF-No. 00-039-1425) und Tridymit (rot) (PDF-No. 00-042-1401).

Morphologische Untersuchung mittels STEM

Darüber hinaus wurde der Einfluss der O_2 -OCM-Reaktion in Anwesenheit von Wasser auf die Verteilung von Mn und K in $10\text{K}_2\text{MnO}_4\text{/SiO}_2$ und $8\text{KMnO}_4\text{/SiO}_2$ und die Unterschiede in ihrer Morphologie untersucht. Die entsprechenden STEM-HAADF- und EDX-Aufnahmen sind in Abbildung 6-2 und Abbildung 6-3 dargestellt. Weitere STEM-HAADF-Aufnahmen und EDX-Spektren zu den beiden Katalysatoren sind in Abbildung A-14 und Abbildung A-15 präsentiert.

Gemäß den STEM-HAADF-Aufnahmen wird die Morphologie von $10\text{K}_2\text{MnO}_4\text{/SiO}_2$ nach der Reaktion kaum verändert (Abbildung A-14). Aus den EDX-Elementaufnahmen geht aber hervor, dass Mn und K vor der Reaktion getrennt voneinander vorliegen (Abbildung 6-2). Dabei liegt Mn in Form großer MnO_x -Partikel vor, während K fein verteilt ist. Nach der Reaktion kommen jedoch Mn und K zusammen vor, wobei MnO_x dispergiert wird.

Mn und K liegen auch in der frischen Probe von $8\text{KMnO}_4\text{/SiO}_2$ getrennt voneinander auf der Oberfläche vor (Abbildung 6-3 und Abbildung A-15). Nach der Reaktion existieren sie wieder

zusammen. Entsprechend den EDX-Elementaufnahmen liegt K auf der Oberfläche verteilt vor. Die vor der Reaktion beobachteten großen MnO_x -Partikel sind nach den katalytischen Tests nicht auffindbar. Somit ähneln sich $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ in ihrer Morphologie und in den reaktionsbedingten Änderungen der Verteilung von Mn und K.

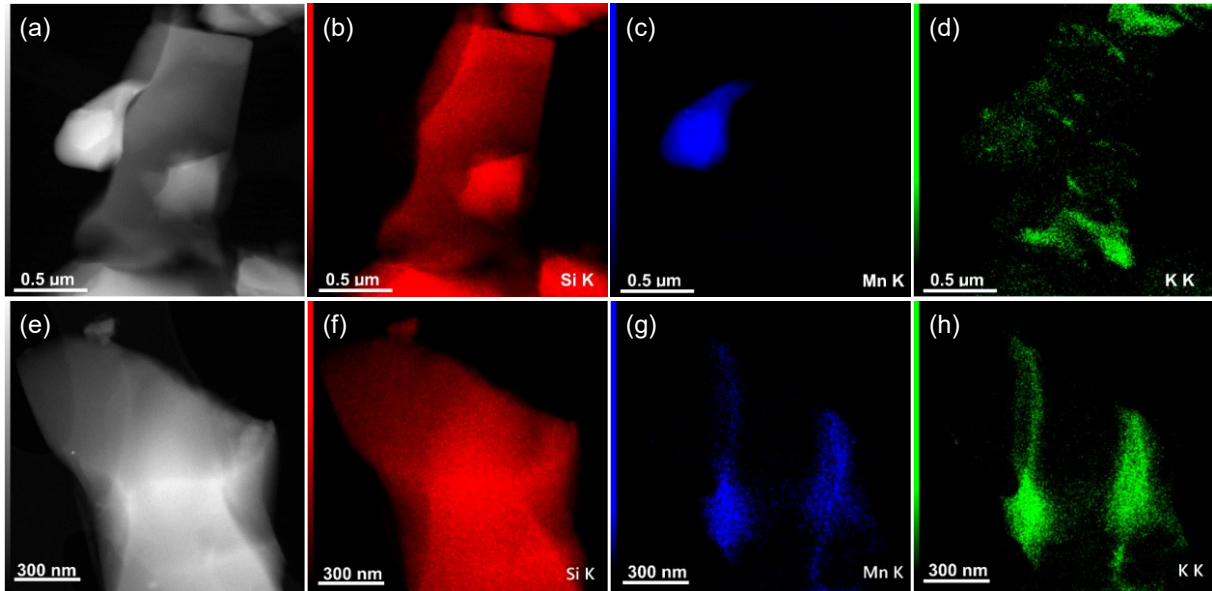


Abbildung 6-2 Repräsentative STEM-HAADF- und entsprechende EDX-Aufnahmen von $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ (a-d) vor der O_2 -OCM-Reaktion und (e-h) nach der O_2 -OCM-Reaktion mit 30 vol% H_2O (im stationären Zustand nach ca. 120 Stunden) bei 800°C . Die EDX-Aufnahmen zeigen Si (rot), Mn (blau) und K (grün).

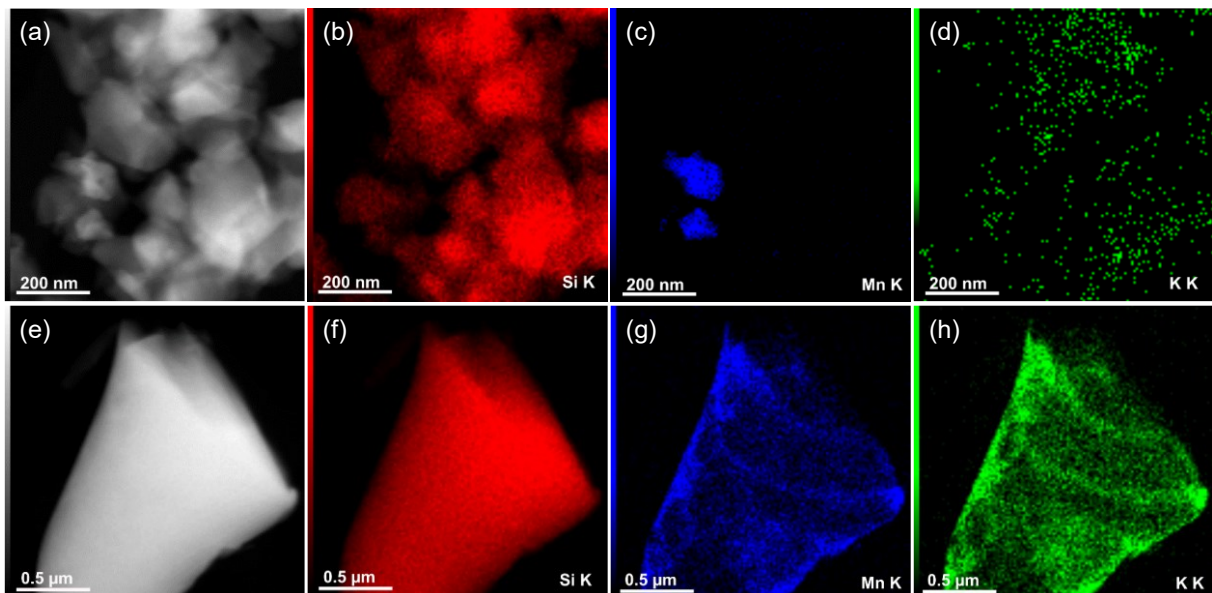


Abbildung 6-3 Repräsentative STEM-HAADF- und entsprechende EDX-Aufnahmen von $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ (a-d) vor der O_2 -OCM-Reaktion und (e-h) nach der O_2 -OCM-Reaktion mit 30 vol% H_2O (im stationären Zustand nach ca. 120 Stunden) bei 800°C . Die EDX-Aufnahmen zeigen Si (rot), Mn (blau) und K (grün).

6.2 Aktivität und C₂-Selektivität an K₂MnO₄/SiO₂ und KMnO₄/SiO₂ in der O₂-OCM-Reaktion in Ab- und Anwesenheit von Wasser

Nachfolgend wird zunächst die Langzeitstabilität der K₂MnO₄/SiO₂- und KMnO₄/SiO₂-Katalysatoren hinsichtlich der Aktivität und der C₂-Selektivität diskutiert. Die zyklischen Verläufe mit abwechselnden trockenen und nassen Reaktionsgemischen sollen aufklären, inwiefern die für das MnO_x-Na₂WO₄/SiO₂-System beobachteten unterschiedlichen Wassereffekte (reversibel bzw. permanent) auch für diese Katalysatoren existieren (Kapitel 3.2).

In Abbildung 6-4 sind die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation und die C₂-Selektivität an 10K₂MnO₄/SiO₂ und 8KMnO₄/SiO₂ als Funktion der Reaktionszeit bei 800 °C dargestellt. Für eine Vergleichbarkeit der Selektivitäten wurden die Daten bei einem Methanumsatz von 0.06 ermittelt. Es handelt sich bei dem ersten Datenpunkt um die O₂-OCM-Reaktion in Abwesenheit von Wasser. Die Ergebnisse für die Katalysatoren mit anderen Konzentrationen von K_yMnO₄ (y = 1 bzw. 2) sind in Abbildung A-16 und Abbildung A-17 im Anhang präsentiert.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation an 10K₂MnO₄/SiO₂ und 8KMnO₄/SiO₂ nimmt unter trockenen Reaktionsbedingungen mit der Reaktionszeit ab (Abbildung 6-4a,b). Dabei wird innerhalb der maximal gemessenen Reaktionszeit kein stationärer Zustand erreicht. Diese Abnahme ist auf die Reduktion der spezifischen Oberfläche zurückzuführen (Tabelle A-3). 8KMnO₄/SiO₂ verfügt im Vergleich zu 10K₂MnO₄/SiO₂ aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche über eine höhere Aktivität. Diese ist für Katalysatoren unter nassen Reaktionsbedingungen höher als unter Trockenem, wobei die Zunahme für 10K₂MnO₄/SiO₂ stärker als für 8KMnO₄/SiO₂ ausgeprägt ist.

Die C₂-Selektivität nimmt an 10K₂MnO₄/SiO₂ und 8KMnO₄/SiO₂ mit der Reaktionszeit zu und erreicht nach ca. 80 Stunden eine Sättigung für die Reaktion in Ab- und Anwesenheit von Wasser (Abbildung 6-4c,d). Somit hat Wasser wie an MnO_x-Na₂WO₄/SiO₂ (Kapitel 3.2) einen positiven permanenten Effekt auf die C₂-Selektivität, der mit den weiteren Ergebnissen zu diesem Effekt in Kapitel 7.3 diskutiert wird. Die höhere C₂-Selektivität an 10K₂MnO₄/SiO₂ im Vergleich zu 8KMnO₄/SiO₂ resultiert voraussichtlich aus der kleineren spezifischen Oberfläche von 10K₂MnO₄/SiO₂, da eine größere Oberfläche die heterogene Oxidation des Methans und der C₂-Kohlenwasserstoffe zu CO_x begünstigt. Die Unterschiede zwischen den nassen und trockenen Reaktionsbedingungen im stationären Zustand verdeutlichen, dass das Wasser zudem einen positiven reversiblen Effekt auf die Selektivität hat.

Der Einfluss der Reaktionszeit und des Wassers auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die C₂-Selektivität ist für die Katalysatoren mit weiteren Konzentrationen von K_yMnO₄ (y = 1 bzw. 2) ähnlich (Abbildung A-16 und Abbildung A-17). Zur Untersuchung von Abkühl- und Aufheizeffekte wurden diese Katalysatoren zusätzlich auf Raumtemperatur abgekühlt und erneut auf 800 °C erhitzt. Diese sind sowohl für die Aktivität als auch für die C₂-Selektivität vernachlässigbar. Zwischen der Aktivität bzw. der C₂-Selektivität und der Konzentration von K_yMnO₄ (y = 1 bzw. 2) ist kein Trend festzustellen. Aufgrund der hohen C₂-Selektivität bei der vergleichsweise hohen Aktivität werden für die nachfolgenden Untersuchungen die Katalysatoren mit 10 wt% K₂MnO₄ und 8 wt% KMnO₄ verwendet.

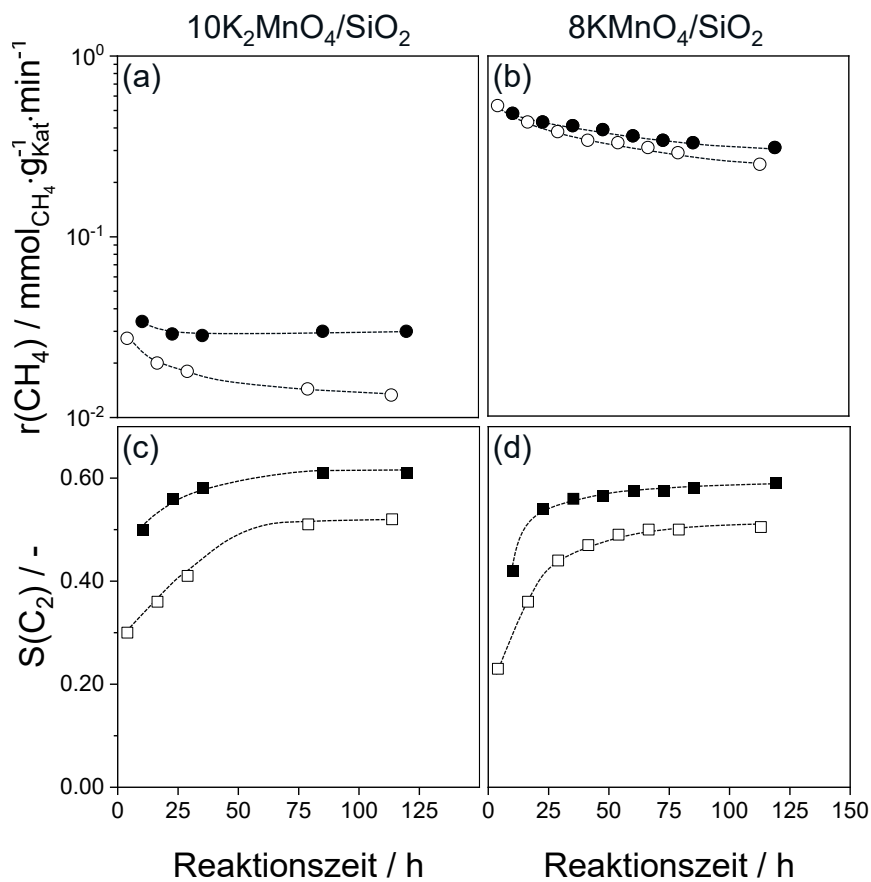


Abbildung 6-4 (a,b) Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation und (c,d) C₂-Selektivität an 10K₂MnO₄/SiO₂ und 8KMnO₄/SiO₂ in Abhängigkeit der Reaktionszeit für die O₂-OCM-Reaktion mit 0 vol% H₂O (weiße Symbole) und 30 vol% H₂O (geschlossene Symbole). 800 °C, CH₄/O₂ = 8, 40 vol% CH₄, X(CH₄) = 0.06, 0.3 ≤ X(O₂) ≤ 0.6.

6.3 Mechanistische und kinetische Analyse von K_2MnO_4/SiO_2 und $KMnO_4/SiO_2$ in der O_2 -OCM-Reaktion in Abwesenheit und Anwesenheit von Wasser

6.3.1 Reaktionsmechanismus an K_2MnO_4/SiO_2 und $KMnO_4/SiO_2$

Im Folgenden werden das Reaktionsschema der Produktbildung sowie die Änderung jenes durch das zugeführte Wasser aus den Selektivitäts-Umsatz-Abhängigkeiten für die O_2 -OCM-Reaktion zu Ethan, Ethylen, CO_2 und CO bei 800 °C bestimmt. Wie aus Abbildung 6-4, Abbildung A-16 und Abbildung A-17 hervorgeht, existieren sowohl der permanente als auch der reversible Wassereffekt auch für die K_2MnO_4/SiO_2 - und $KMnO_4/SiO_2$ -Katalysatoren, so dass diese erneut separat analysiert werden. In Abbildung 6-5 sind die Ergebnisse für $10K_2MnO_4/SiO_2$ und $8KMnO_4/SiO_2$ dargestellt, während die entsprechenden Daten für die Proben mit den weiteren Konzentrationen von K_yMnO_4 ($y = 1$ bzw. 2) in Abbildung A-18 und Abbildung A-19 präsentiert sind. Durch die Variation der Kontaktzeit wurde ein breiter Bereich des Methanumsatzes erreicht.

Für die Untersuchung des permanenten Wassereffektes werden die Selektivitäts-Umsatz-Abhängigkeiten aus dem ersten und sechsten trockenen Zyklus miteinander verglichen (Abbildung 6-5a-d, i-l). Wie aus der Extrapolation der Produktselektivitäten auf einen Methanumsatz von null ersichtlich ist, werden Ethan und CO im ersten trockenen Zyklus an $10K_2MnO_4/SiO_2$ direkt aus Methan gebildet, während es sich bei CO_2 um ein Sekundärprodukt handelt. Die zunehmende CO_2 -Selektivität und die abnehmenden Selektivitäten zu Ethan, Ethylen und CO mit steigendem Methanumsatz deuten auf eine CO_2 -Bildung aus den drei anderen Produkten hin. Obwohl sich die Ethylenselektivität nicht durch den Ursprung extrapolieren lässt, sollte dieses Olefin aus Ethan gebildet werden.⁸¹⁻⁸³ Diese Annahme basiert auf der bereits erwähnten, unwahrscheinlichen Direktoxidation des Methans zu Ethylen (Kapitel 4.2.1). Der Verlauf der Selektivität resultiert voraussichtlich aus der schnellen Ethandehydrierung zu Ethylen, das somit als Primärprodukt des Methans erscheint. Im Fall von $8KMnO_4/SiO_2$ handelt es sich bei Ethan, CO_2 und CO um die Primärprodukte und bei Ethylen um das Sekundärprodukt der Methanoxidation im ersten trockenen Zyklus (Abbildung 6-5i-l). CO_2 wird offensichtlich an beiden Katalysatoren über verschiedene Reaktionswege gebildet. Des Weiteren unterscheiden sich $10K_2MnO_4/SiO_2$ und $8KMnO_4/SiO_2$ darin, dass die Selektivitäten zu Ethan und Ethylen im ersten trockenen Zyklus an $10K_2MnO_4/SiO_2$ mit

steigendem Methanumsatz abnehmen, jedoch an $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ zunehmen. Dieser untypische Anstieg der Ethanselektivität wurde bereits im Kapitel 3.3.1 für das $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ -System diskutiert. Als Ursache wurde das bei der Reaktion gebildete Wasser angenommen, das einen positiven Effekt auf die nachfolgenden Katalysatorschichten hat. Die unterschiedlichen Verläufe der Ethylenselektivität für die beiden Katalysatoren resultieren voraussichtlich daraus, dass mit steigendem Methanumsatz an $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ das Verhältnis der Ethandehydrierung zu Ethylen zu der Ethylenoxidation zu CO_2 abnimmt. Dies gilt nicht für $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$, wie es aus den unterschiedlichen Steigungen der CO_2 -Selektivität für beide Katalysatoren hervorgeht.

Anschließend werden die Daten aus dem sechsten trockenen Zyklus diskutiert, in dem die Selektivitäten bereits den stationären Zustand erreicht haben (Abbildung 6-5a-d, i-l). Die Selektivitäten zu den beiden Kohlenwasserstoffen Ethan und Ethylen nehmen vom ersten zum sechsten trockenen Zyklus an beiden Katalysatoren zu, während die CO_2 -Selektivität abnimmt. Dies ist auf die permanente Unterdrückung der Ethan- und Ethylenoxidation zu CO_2 zurückzuführen. Die Selektivität zu CO ändert sich an $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ nicht nennenswert, nimmt jedoch an $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ ab. An $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ ist der Verlauf der Selektivitäten zu Ethan und CO mit zunehmendem Methanumsatz im ersten und sechsten trockenen Zyklus nahezu identisch (Abbildung 6-5a,d). Die Steigung der Selektivität zu Ethylen wird jedoch positiv, während die zu CO_2 zwar weiterhin positiv bleibt, aber im Unterschied zum ersten trockenen Zyklus kleiner ist (Abbildung 6-5b,c). Demzufolge nimmt mit steigendem Methanumsatz das Verhältnis der Ethandehydrierung zu Ethylen zu der Ethylenoxidation zu CO_2 zu. Im Falle von $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ bleibt der Verlauf der Selektivitäten zu Ethylen, CO_2 und CO mit steigendem Methanumsatz unverändert (Abbildung 6-5j-l).

Der reversible Einfluss des Wassers auf die Produktselektivitäten wird anhand der Gegenüberstellung der Daten aus dem sechsten trockenen und sechsten nassen Zyklus diskutiert (Abbildung 6-5e-h, m-p). Die Selektivitäten zu Ethan und Ethylen werden durch das zugeführte Wasser an beiden Katalysatoren erhöht, während die CO_2 -Selektivität erniedrigt wird. Im Fall von $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ ist die Abnahme der CO_2 -Selektivität auf die gehemmte Ethanoxidation zu CO_2 zurückzuführen, da Wasser den größten Einfluss auf die Selektivitäten zu diesen beiden Produkten hat. Die CO -Selektivität bleibt durch das zugeführte Wasser an $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ unverändert und wird an $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ leicht erhöht. Abgesehen von diesem Unterschied ist die reversible Wirkung von Wasser für beide Katalysatorsysteme ähnlich. Zudem verändern weder Wasser noch die Konzentration von K_2MnO_4 bzw. KMnO_4 das Reaktionsschema der

Produktbildung an den K_2MnO_4/SiO_2 - und $KMnO_4/SiO_2$ -Katalysatoren (Abbildung 6-5, Abbildung A-18 und Abbildung A-19).

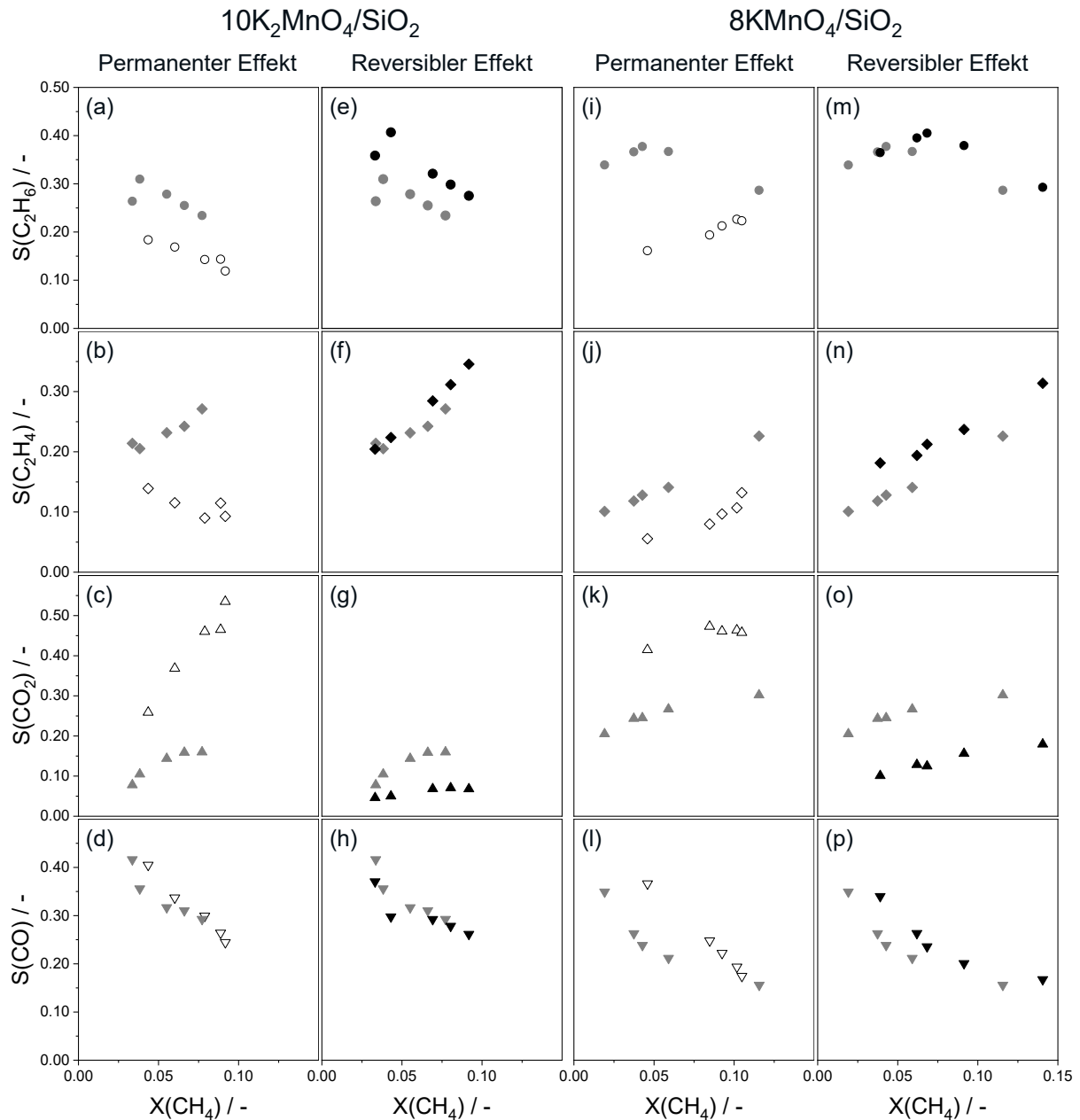


Abbildung 6-5 Selektivitäts-Umsatz-Diagramme für die O_2 -OCM-Reaktion an $10K_2MnO_4/SiO_2$ und $8KMnO_4/SiO_2$ mit 0 und 30 vol% H_2O . (a-d, i-l) Daten aus dem 1. trockenen Zyklus (weiße Symbole) und nach ca. 114 Stunden unter trockenen Reaktionsbedingungen (graue Symbole) zur Veranschaulichung des permanenten Wassereffektes; (e-h, m-p) Daten nach ca. 114 Stunden unter trockenen Reaktionsbedingungen (graue Symbole) und nach ca. 120 Stunden unter nassen Reaktionsbedingungen (schwarze Symbole) zur Veranschaulichung des reversiblen Wassereffektes; 800 °C, $CH_4/O_2 = 8$, 40 vol% CH_4 , $0.15 \leq X(O_2) \leq 1.0$.

6.3.2 Kinetische Analyse von $\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$

Für die kinetische Untersuchung des Wassereffektes an $\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ werden die Reaktionsgeschwindigkeiten der Methanoxidation zu C_2 -Kohlenwasserstoffen und CO_x bei unterschiedlichen Temperaturen und einem Methanumsatz von 0.06 betrachtet (Abbildung 6-6). Hierfür wird das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten unter nassen Reaktionsbedingungen zu denen unter trockenen Reaktionsbedingungen genutzt. CO und CO_2 werden zusammen als CO_x betrachtet, da CO_2 für $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ kein Primärprodukt der Methanoxidation ist (Kapitel 6.5).

Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten für die Bildung der C_2 -Kohlenwasserstoffe ist an beiden Katalysatoren größer als eins. Demzufolge wird die Bildung der C_2 -Kohlenwasserstoffe durch das zugeführte Wasser beschleunigt, wobei der positive Wassereffekt an $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ stärker ausgeprägt ist. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Stärke der Beschleunigung an beiden Katalysatoren ab. So sinkt das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten im Temperaturbereich zwischen 775 und 825 °C für $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ von 3.5 auf 2.4 und für $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ von 2.0 auf 1.1. Der positive Wassereffekt auf die CO_x -Bildung ist an $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ schwächer als der für die C_2 -Kohlenwasserstoffe ausgeprägt, während er an $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ nicht existiert.

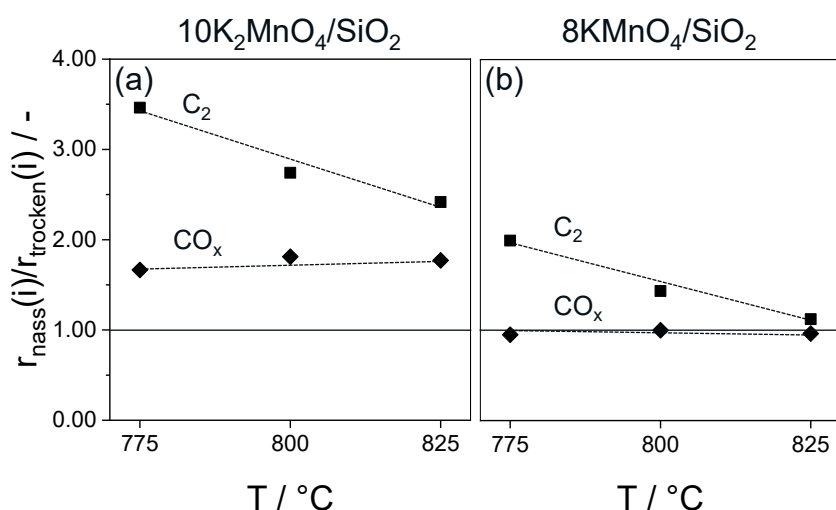


Abbildung 6-6 Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation zu C_2 -Kohlenwasserstoffen (■) und CO_x (◆) in der O_2 -OCM-Reaktion mit 30 vol% H_2O zu der mit 0 vol% H_2O an (a) $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und (b) $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ im stationären Zustand. $X(\text{CH}_4) = 0.06$, $0.3 \leq X(\text{O}_2) \leq 0.6$.

In Abbildung 6-7 sind die scheinbaren Aktivierungsenergien für die Bildung von C_2 -Kohlenwasserstoffen und CO_x an $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ dargestellt. Unter

trockenen Reaktionsbedingungen ist die Aktivierungsenergie für die Bildung von C₂-Kohlenwasserstoffen und CO_x an 10K₂MnO₄/SiO₂ ähnlich groß. Für 8KMnO₄/SiO₂ ist für die Bildung der C₂-Kohlenwasserstoffe eine höhere Aktivierungsenergie als für die CO_x-Bildung erforderlich. Das zugeführte Wasser bewirkt an beiden Katalysatoren eine Abnahme der Aktivierungsenergie für die Bildung der C₂-Kohlenwasserstoffe, während der Effekt auf die CO_x-Bildung nicht ausgeprägt ist. Somit ist der unterschiedliche Wassereffekt auf die Aktivierungsenergien für die Bildung von C₂-Kohlenwasserstoffen und CO_x dafür verantwortlich, dass die Stärke des Wassereffektes auf die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Bildung dieser Produkte unterschiedlich stark abnimmt (Abbildung 6-6).

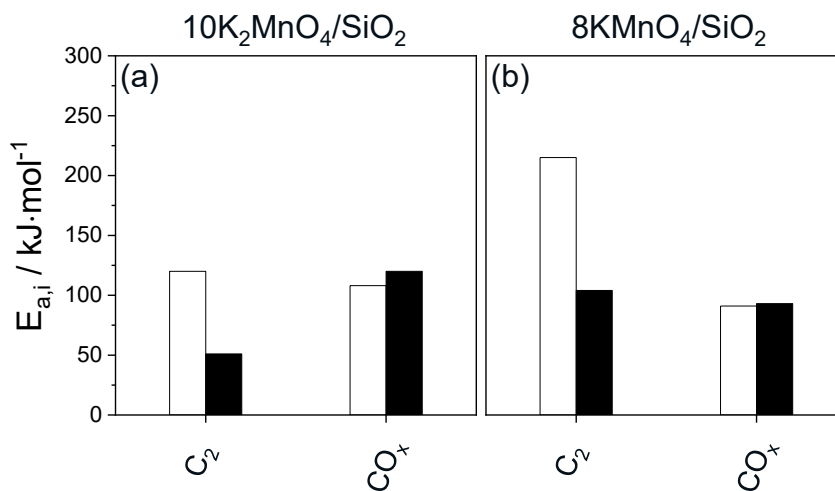


Abbildung 6-7 Scheinbare Aktivierungsenergie für die Bildung von C₂-Kohlenwasserstoffen und CO_x in der O₂-OCM-Reaktion mit 0 vol% H₂O (weiße Balken) und mit 30 vol% H₂O (schwarze Balken) an (a) 10K₂MnO₄/SiO₂ und (b) 8KMnO₄/SiO₂ im stationären Zustand. X(CH₄) = 0.06, 0.3 ≤ X(O₂) ≤ 0.6.

6.4 Rolle der Komponenten des MnO_x-K₂O/SiO₂-Systems für den Wassereffekt

In diesem Unterkapitel wird das Katalysatorsystem K₂MnO₄/SiO₂ mit dem Referenzkatalysator MnO_x-K₂O/SiO₂, der die gleiche Konzentration an K und Mn enthält, verglichen. Die beiden Katalysatoren unterscheiden sich darin, dass K₂MnO₄/SiO₂ durch einen Imprägnierungsschritt hergestellt wurde, während SiO₂ im Falle von MnO_x-K₂O/SiO₂ zuerst mit einer Mn-haltigen Lösung und anschließend mit einer K-haltigen Lösung imprägniert wurde. Des Weiteren werden für die Bestimmung der Rolle der einzelnen Komponenten für den Wassereffekt MnO_x/SiO₂, K₂O/SiO₂ und SiO₂ (amorph und α-Cristobalit) untersucht.

Eine Beurteilung des Wassereffektes auf die Aktivität erfolgt anhand des Verhältnisses der Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation unter nassen Reaktionsbedingungen zu der unter trockenen Reaktionsbedingungen im stationären Zustand (Abbildung 6-8). Durch die Wasserzugabe zum Reaktionsgemisch wird die Aktivität von $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$, $\text{MnO}_x\text{-K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ und α -Cristobalit etwa verdoppelt. In diesen Katalysatoren liegt SiO_2 in Form von α -Cristobalit vor (Kapitel 6.1). Im Unterschied dazu hat das Wasser keinen nennenswerten Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren auf Basis von SiO_2 in amorpher Form (reines SiO_2 in amorpher Form und $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$). Besonders deutlich wird dieser Unterschied am Beispiel des reinen SiO_2 . Während die Reaktionsgeschwindigkeit an dem inerten α -Cristobalit durch das zugeführte Wasser um Faktor 2.3 zunimmt, ist der Wassereffekt an amorphem SiO_2 sogar leicht negativ. Die Materialien mit SiO_2 in kristalliner Form verfügen über eine kleinere spezifische Oberfläche als solche mit amorphem SiO_2 (Tabelle A-3). Diese ist für das amorphe SiO_2 ca. 113-mal größer als für α -Cristobalit. Somit ist die Oberflächengröße für den Wassereffekt auf die Aktivität entscheidend. Eine Verringerung der Oberfläche kann aus dem folgenden Grund den positiven Wassereffekt auf die Aktivität begünstigen. Die an der Katalysatoroberfläche aus Wasser erzeugten OH^\cdot -Radikale bieten zusätzlich zu der herkömmlichen Methanaktivierung über Oberflächensauerstoffspezies eine weitere Möglichkeit für diesen Schritt in der Gasphase.^{104, 107} Diese reaktiven OH^\cdot -Radikale können auf dem Trägermaterial zerfallen. Die Wahrscheinlichkeit für diese Zerfallsreaktion sollte mit zunehmender Oberfläche steigen, wenn nicht alle aktiven Zentren zur Bildung der OH^\cdot -Radikale beitragen. Somit wird bei gleicher Konzentration der aktiven Komponente eine hohe Oberflächendichte durch solche Spezies auf dem Träger mit geringerer Oberfläche erreicht. Das ist für die Radikalerzeugung mit geringer Zerfallswahrscheinlichkeit vorteilhaft.

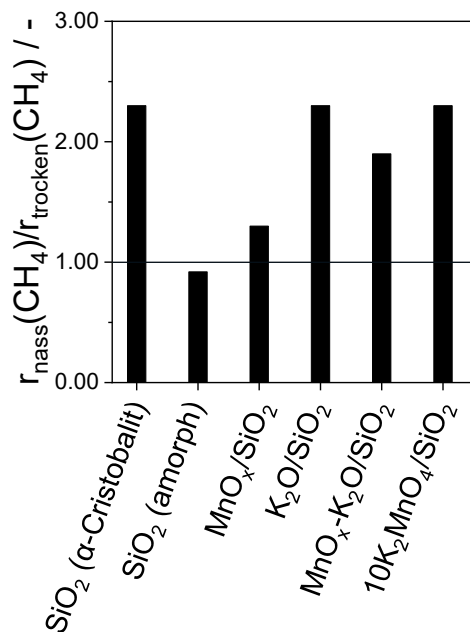


Abbildung 6-8 Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation in der O_2 -OCM-Reaktion mit 30 vol% H_2O zu der mit 0 vol% H_2O an verschiedenen Katalysatoren im stationären Zustand. $800\text{ }^\circ\text{C}$, $0.001 \leq X(\text{CH}_4) \leq 0.003$ für SiO_2 (α -Cristobalit), $0.02 \leq X(\text{CH}_4) \leq 0.04$ für alle weiteren Katalysatoren.

Wie aus den Selektivitäts-Umsatz-Abhängigkeiten für die O_2 -OCM-Reaktion an $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{MnO}_x\text{-K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ hervorgeht, unterscheiden sich die beiden Katalysatoren sowohl vom Reaktionsschema als auch vom reversiblen Wassereffekt auf die Produktselektivitäten wenig voneinander (Abbildung 6-5e-h vs. Abbildung 6-9a-d). Zudem besteht auch quantitativ kein nennenswerter Unterschied in den Produktselektivitäten der beiden Katalysatoren. Während jedoch CO_2 an $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ für beide Reaktionsgemische nicht direkt aus Methan gebildet wird, kann dies für $\text{MnO}_x\text{-K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ unter trockenen Reaktionsbedingungen nicht eindeutig gesagt werden. Unter nassen Reaktionsbedingungen hingegen ist CO_2 eindeutig ein Sekundärprodukt der Methanoxidation. Somit wird im Unterschied zu $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ durch die Anwesenheit von Wasser vermutlich nicht nur die Ethanoxidation zu CO_2 gehemmt, sondern auch die Methanoxidation zu diesem unerwünschten Produkt vollständig unterdrückt. Die Ähnlichkeiten zwischen den Katalysatoren werden durch die vergleichbaren physikalisch-chemischen Eigenschaften beider Materialien unterstützt (Kapitel 6.1). Es existieren keine signifikanten Unterschiede in ihrer Phasenzusammensetzung und in der Oberflächenkonzentration der aktiven Komponenten.

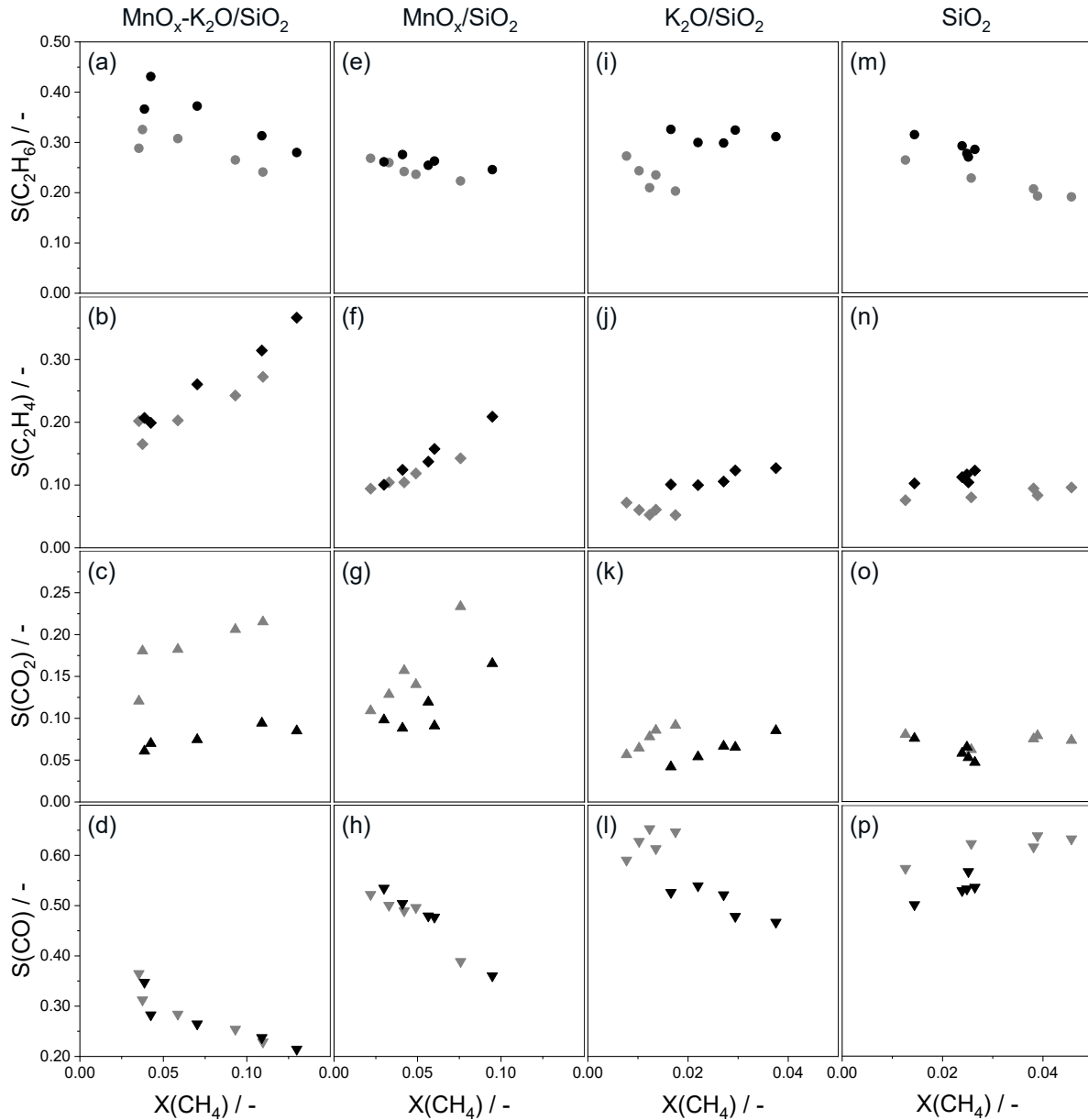


Abbildung 6-9 Selektivitäts-Umsatz-Diagramme für die O₂-OCM-Reaktion an (a-d) MnO_x-K₂O/SiO₂, (e-h) MnO_x/SiO₂, (i-l) K₂O/SiO₂ und (m-p) amorphes SiO₂ mit 0 vol% H₂O (graue Symbole) und mit 30 vol% H₂O (schwarze Symbole) im stationären Zustand. 800 °C, CH₄/O₂ = 8, 40 vol% CH₄.

Die wasserinduzierte Zunahme der C₂-Selektivität an MnO_x/SiO₂, K₂O/SiO₂ und SiO₂ verdeutlicht die Relevanz der einzelnen Komponenten von MnO_x-K₂O/SiO₂ für den positiven Wassereffekt auf die C₂-Selektivität an diesem Katalysator. Dabei ist die C₂-Selektivität sowohl unter nassen als auch trockenen Reaktionsbedingungen an MnO_x-K₂O/SiO₂ höher als an den einzelnen Komponenten. Der Synergieeffekt zwischen den Komponenten führt insbesondere dazu, dass weniger CO an MnO_x-K₂O/SiO₂ gebildet wird, das an den anderen Katalysatoren das Hauptprodukt ist. An MnO_x/SiO₂ wird ebenfalls die direkte Methanoxidation zu CO₂ durch

das zugeführte Wasser gehemmt, während die CO-Selektivität nicht beeinflusst wird. Der kleinere Wassereffekt an $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ in Abbildung 6-9e,f im Unterschied zu Abbildung 3-4e bzw. Abbildung 3-12b resultiert aus den unterschiedlichen Reaktionstemperaturen. Wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben und in Abbildung A-8 gezeigt, nimmt der reversible Wassereffekt auf die C_2 -Selektivität in der O_2 -OCM-Reaktion mit steigender Temperatur ab. Der positive Wassereffekt auf die C_2 -Selektivität an $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ist auf die gehemmte Bildung von CO_2 und CO zurückzuführen. An amorphem SiO_2 wird dagegen nur die direkte Methanoxidation zu CO reduziert, während Wasser keinen Einfluss auf die CO_2 -Selektivität hat.

6.5 Untersuchung der Sauerstoffspezies mittels der zeitaufgelösten Produktanalyse

Die bereits in Kapitel 5.1 thematisierte zeitaufgelöste Produktanalyse wurde ebenfalls für die Untersuchung von $\text{MnO}_x\text{-K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ und $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ verwendet. Ziel war es unter Verwendung des markierten Sauerstoffs ($^{18}\text{O}_2$) zu bestimmen, (i) ob Wasser einen Effekt auf die Sauerstoffaktivierung hat, (ii) ob der Wassereffekt auf die Produktbildung heterogener Natur ist und (iii) welche Art der Sauerstoffspezies (Gitter- oder adsorbierte Sauerstoffspezies) in die Produktbildung involviert sind. Durch den Reaktionsbetrieb im Bereich der Knudsen-Diffusion, in dem die Gasphasenreaktionen weitgehend unterdrückt werden, kann beurteilt werden, inwiefern der Wassereffekt katalytisch erfolgt. Die Tests wurden bei 800 °C mit Gasmischungen durchgeführt, die aus $\text{CH}_4/^{18}\text{O}_2/\text{He} = 8/1/2$ bzw. $\text{CH}_4/^{18}\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 8/1/0.85/2$ bestanden. Dabei wurden die verwendeten frischen Proben zuvor mit $^{16}\text{O}_2$ vorbehandelt.

An allen drei Proben wurden $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ und $^{16}\text{O}_2$ nachgewiesen (Abbildung 6-10a und Abbildung A-20). Dabei nimmt das Verhältnis von $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ zu $^{16}\text{O}_2$ ab, wenn der Test in Anwesenheit von Wasser durchgeführt wird. Die Entstehung von $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ wird auf die Reaktion zwischen biatomaren Oberflächensauerstoffspezies ($^{18}\text{O}_{2s}$) und dem Gittersauerstoff ($^{16}\text{O}_s$) zurückgeführt (Kapitel 5.2). Die Abnahme des Verhältnisses von $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ zu $^{16}\text{O}_2$ unter nassen Reaktionsbedingungen deutet auf eine Zersetzung von $^{18}\text{O}_{2s}$ durch das Wasser hin. Außerdem verlangsamt Wasser die Bildung von $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ an $\text{MnO}_x\text{-K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ und $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$. Denn die Zeit für das maximale Antwortsignal von $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ unter trockenen Reaktionsbedingungen ist kleiner als die unter nassen Reaktionsbedingungen ($t_{max}^{trocken}/t_{max}^{nass} < 1$) (Abbildung 6-10b). Die Zeit des maximalen Antwortsignals eines Produktes spiegelt die Bildungsgeschwindigkeit dieses Produktes wider. Das heißt, je kleiner die Zeit ist, desto schneller ist die

Reaktionsgeschwindigkeit. Das Verhältnis der Zeiten für den $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Katalysator konnte aufgrund des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses der $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ -Antwort nicht eindeutig bestimmt werden. Im Unterschied zu $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ wird die Bildung von $^{16}\text{O}_2$ an allen drei Materialien unter nassen Reaktionsbedingungen beschleunigt ($t_{\max}^{\text{trocken}}/t_{\max}^{\text{nass}} > 1$).

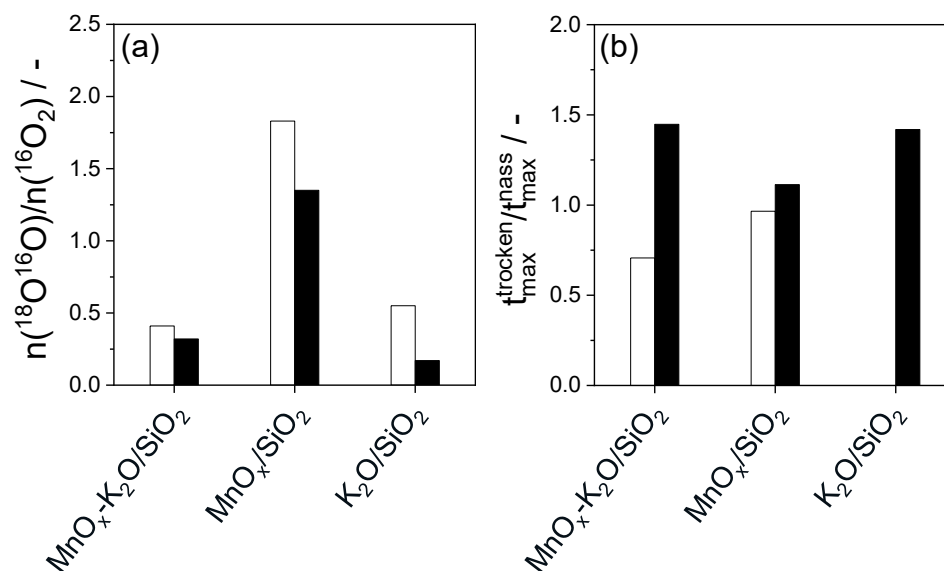


Abbildung 6-10 (a) Verhältnis der transienten Antwortsignale von $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ zu den von $^{16}\text{O}_2$ nach einem Puls von $\text{CH}_4/^{18}\text{O}_2/\text{He} = 8/1/2$ (weiße Balken) bzw. $\text{CH}_4/^{18}\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 8/1/0.85/2$ (schwarze Balken). (b) Verhältnis von $t_{\max}^{\text{trocken}}$ zu t_{\max}^{nass} der transienten Antwortsignale von $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ (weiße Balken) bzw. $^{16}\text{O}_2$ (schwarze Balken) ($t_{\max}^{\text{trocken}}$ bzw. t_{\max}^{nass} : Zeit für die maximale transiente Antwort nach einem Puls von $\text{CH}_4/^{18}\text{O}_2/\text{He} = 8/1/2$ bzw. $\text{CH}_4/^{18}\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 8/1/0.85/2$). 800 °C an verschiedenen Katalysatoren.

Als einzige Produkte der Methanoxidation entstehen Kohlenstoffmonoxid und -dioxid (Abbildung 6-11). Aufgrund des Reaktionsbetriebs im Bereich der Knudsen-Diffusion konnten weder Ethan noch Ethylen nachgewiesen werden, die bekanntermaßen in der Gasphase entstehen. Die Bildung von Kohlenstoffmonoxid und -dioxid deutet auf ihre Entstehung über heterogenem Wege hin. Dabei handelt es sich bei C^{16}O um das Hauptreaktionsprodukt, das unter Beteiligung von Gittersauerstoff aus dem Katalysator gebildet wird. Es entsteht zudem in geringeren Mengen C^{18}O . Somit sind an der Bildung von Kohlenstoffmonoxid vorwiegend Gittersauerstoffspezies und zu einem kleinen Anteil adsorbierte Sauerstoffspezies, die aus den Gasphasensauerstoff $^{18}\text{O}_2$ entstehen, beteiligt. Der Gittersauerstoff ist den Ergebnissen zufolge auch hauptsächlich für die Bildung von Kohlenstoffdioxid verantwortlich. Wie bei stationären Tests existiert auch unter transienten Reaktionsbedingungen ein positiver Wassereffekt auf die Katalysatoraktivität. Dabei ist der niedrigste Wassereffekt wie bereits bei den stationären O_2 -

OCM-Tests für die Aktivität von $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ festzustellen. Im Vergleich dazu wird durch das zugeführte Wasser die Aktivität von $\text{MnO}_x\text{-K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ und $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ sowohl unter stationären als auch transienten Reaktionsbedingungen stärker beeinflusst. Somit ist die positive Wirkung von Wasser auf die Katalysatoraktivität heterogener Natur und sollte mit der Sauerstoffaktivierung zusammenhängen.

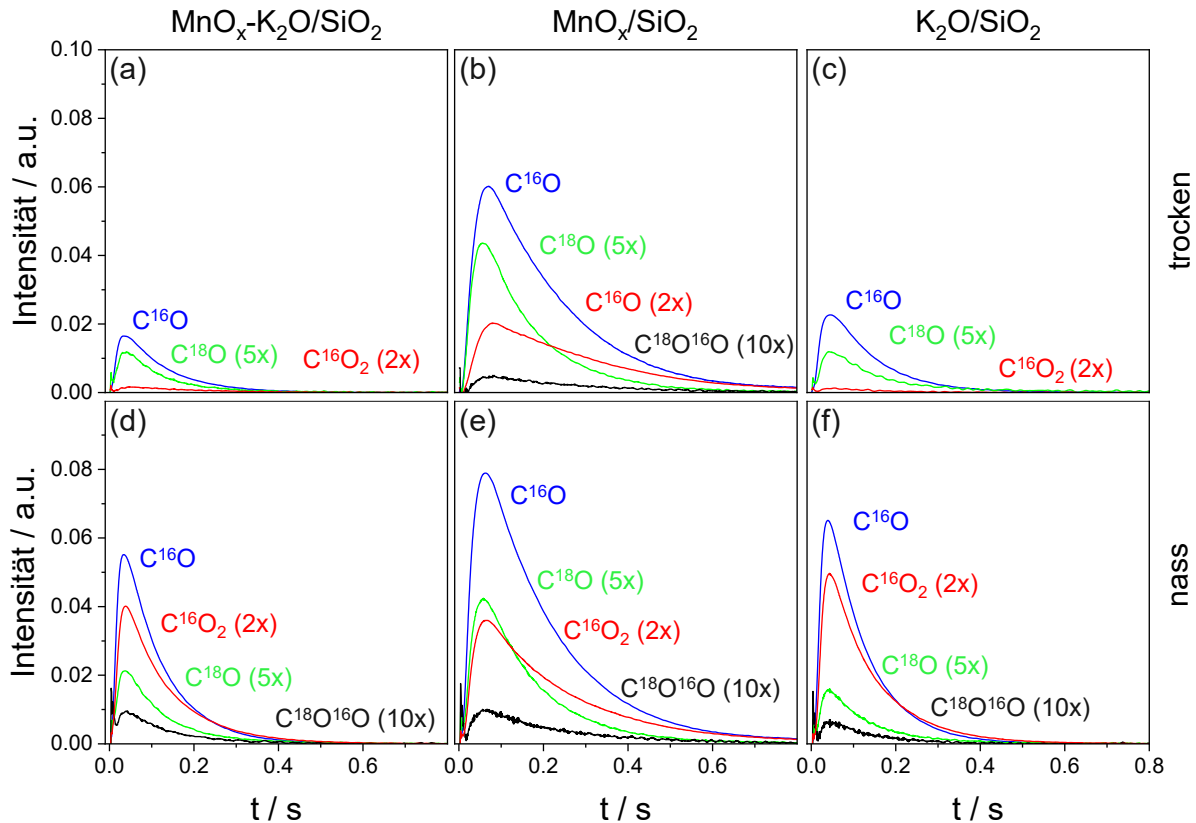


Abbildung 6-11 Transiente Antwortsignale von kohlenstoffhaltigen Produkten nach einem Puls von (a-c) $\text{CH}_4/^{18}\text{O}_2/\text{He} = 8/1/2$ bzw. (d-f) $\text{CH}_4/^{18}\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 8/1/0.85/2$. 800 °C an verschiedenen Katalysatoren.

6.6 Zusammenfassung

Mit $\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ wurden potenzielle OCM-Katalysatoren in Bezug auf eine hohe C_2 -Selektivität entwickelt, die für beiden Katalysatoren ähnlich groß ist. Untersuchungen der O_2 -OCM-Reaktion an $\text{MnO}_x\text{-K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ und $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ zeigen, dass eine hohe C_2 -Selektivität die Koexistenz von Mn und K erfordert. Aufgrund der größeren Katalysatoroberfläche weist $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ eine höhere Aktivität als $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ auf. Ansonsten existieren weder signifikante Unterschiede in den physikalisch-chemischen Eigenschaften noch im Reaktionsmechanismus der beiden Materialien. An beiden Katalysatoren entstehen Ethan und CO direkt aus Methan und Ethylen wird aus Ethan gebildet.

Die Katalysatoren unterscheiden sich darin, dass CO_2 an $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ direkt aus Methan entsteht, an $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ jedoch nicht.

Sowohl der positive reversible Wassereffekt auf die Aktivität und die C_2 -Selektivität als auch der positive permanente Wassereffekt auf die C_2 -Selektivität konnten anhand von $\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ auf weitere potenzielle OCM-Katalysatoren ausgeweitet werden. Wie bereits beim $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ -System hat Wasser keinen Einfluss auf den Reaktionsmechanismus. Die abnehmende CO_2 -Selektivität durch das zugeführte Wasser ist darauf zurückzuführen, dass Wasser im Falle von $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ die Ethanoxidation zu CO_2 und im Falle von $8\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ zusätzlich die direkte Methanoxidation zu CO_2 hemmt. Das Ausmaß des positiven Wassereffektes auf die Bildung der einzelnen Produkte ist wie bei $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ unterschiedlich groß. Dabei wird die Bildung von C_2 -Kohlenwasserstoffen durch das zugeführte Wasser stärker als die Bildung der unerwünschten Produkte CO und CO_2 beschleunigt. Transiente Untersuchungen verdeutlichen, dass die wasserinduzierte Beschleunigung der Aktivität zumindest teilweise auf der Katalysatoroberfläche erfolgt. Dabei ist Wasser an der Aktivierung der Sauerstoffspezies beteiligt, die für die Bildung von Kohlenstoffmonoxid und -dioxid erforderlich sind.

7 Aufklärung des Wassereffektes auf die Katalysatoraktivität und Produktselektivitäten

In diesem Kapitel wird diskutiert, warum die bisherigen Konzepte aus der Literatur^{104-107, 109} zum positiven Wassereffekt auf die Aktivität von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ und auf die Selektivität zu C_2 -Kohlenwasserstoffen diesen nicht vollständig erklären. Darauf basierend wird ein alternatives Konzept zur Beschreibung des reversiblen sowie permanenten Wassereffektes auf die Aktivität und die Produktselektivitäten entwickelt.

7.1 Diskussion der vorliegenden Ergebnisse im Hinblick auf die literaturbasierten Konzepte zum Wassereffekt

Zusätzlich zu $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ konnte im Unterschied zur Literatur^{104, 106-107, 109} eine wasserinduzierte Zunahme der Aktivität und C_2 -Selektivität auch an Katalysatoren auf Basis der einzelnen Komponenten von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ sowie für andere SiO_2 -geträgerte Katalysatoren in der O_2 -OCM-Reaktion gezeigt werden. Dabei ist die Stärke des Effekts von der Natur der katalytisch-aktiven Metalloxide abhängig. Laut Takanabe und Iglesia¹⁰⁴ besteht die Rolle des Wassers an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ in der katalytischen Erzeugung von OH^\cdot -Radikalen (Kapitel 1.7). Diese aktivieren Methan in der Gasphase und die dadurch erhöhte Konzentration der CH_3^\cdot -Radikale begünstigt ihre Kupplung zu Ethan im Vergleich zu ihrer Oxidation zu CO_2 und CO . Zusätzlich wurde die erhöhte C_2 -Selektivität von diesem Forschungsteam damit erklärt, dass die Methanaktivierung durch das zugeführte Wasser schneller als die Ethan- und Ethylenaktivierung beschleunigt wird. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten transienten Untersuchungen, bei denen Gasphasenreaktionen weitgehend unterdrückt werden, sprechen jedoch dafür, dass die wasserinduzierte Zunahme der Methanaktivierung mindestens zum Teil heterogen erfolgt (Kapitel 5.1). Des Weiteren verdeutlichen die Ergebnisse einen größeren positiven Wassereffekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Ethanoxidation als auf die der Methanoxidation (Kapitel 3.3.2 vs. Kapitel 3.3.3). Die genannte Reduktion der Ethylenoxidation unter nassen Reaktionsbedingungen kann ebenfalls nicht bestätigt werden. Wie aus den Selektivitäts-Umsatz-Abhängigkeiten für die oxidative Ethandehydrierung hervorgeht, konnte kein Unterschied für die Ethylenselektivität unter trockenen und nassen Reaktionsbedingungen festgestellt werden.

Nach der Theorie von Lomonosov *et al.*¹⁰⁹ beschleunigt Wasser die Methanaktivität durch einen alternativen Reoxidationsweg, durch den die erforderlichen Oberflächensauerstoffspezies zur Verfügung gestellt werden (Kapitel 1.7). Die Zunahme der C₂-Selektivität wird damit begründet, dass die Bildung bestimmter Oberflächensauerstoffspezies über den wasserinduzierten Reoxidationsprozess unterdrückt wird, die mit CH₃·-Radikalen zu CO und CO₂ reagieren. Die Autoren führen als ein Problem des herkömmlichen Reoxidationsprozesses an, dass die Abwesenheit von Sauerstoffleerstellen in unmittelbarer Nähe diese Reaktion hemmt. Aber für die in der Studie angenommene Reaktion des Wassers sind ebenfalls Leerstellen erforderlich. Außerdem müsste Wasser laut diesem Konzept einen vergleichbaren Effekt auf die Selektivitäten zu CO und CO₂ haben. Jedoch wurde in dieser Arbeit ein unterschiedlicher Wassereffekt auf die Selektivitäten zu CO und CO₂ bestimmt.

7.2 Mechanistisches Konzept zum reversiblen Wassereffekt auf die Katalysatoraktivität und Produktselektivitäten

Bevor ein Konzept zum Wassereffekt auf den Reaktionsmechanismus entwickelt wird, erfolgt auf Basis der Erkenntnisse aus den vorhergehenden Kapiteln eine kurze Beschreibung des grundsätzlichen Reaktionsmechanismus in der O₂-OCM. Da der Reaktionsmechanismus und der Wassereffekt auf die Aktivität und Produktselektivitäten für die verschiedenen Katalysatoren (MnO_x-Na₂WO₄/SiO₂ und K_yMnO₄/SiO₂ mit y = 1 bzw. 2) ähnlich sind, wird das Reaktionsschema der Produktbildung an MnO_x-Na₂WO₄/SiO₂ beschrieben. Wie in Abbildung 7-1 dargestellt, entstehen Ethan, CO₂ und CO direkt aus Methan, während Ethylen durch die Ethandehydrierung anfällt. Dabei wird CO₂ aufgrund der geringeren Aktivierungsenergie für die CO₂-Bildung verglichen mit der für die CO- und C₂-Bildung voraussichtlich nicht ausschließlich aus CH₃·-Radikalen produziert. Es sollte zusätzlich über einen heterogenen Weg direkt aus Methan gebildet werden. Im Unterschied dazu werden Ethan und CO aus CH₃·-Radikalen gebildet. CO und CO₂ entstehen zudem aus Ethylen. Die O₂- und N₂O-OCM-Reaktion unterscheiden sich darin, dass die Methanoxidation zu CO₂ in der N₂O-OCM-Reaktion unterdrückt wird und CO₂ hauptsächlich aus CO entsteht.

Auf der Grundlage dieses Reaktionsmechanismus kann der reversible Wassereffekt auf die C₂-Selektivität und die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung der einzelnen Produkte wie folgt erklärt werden. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation zu den einzelnen Produkten resultiert aus der erhöhten Konzentration der CH₃·-Radikale durch das

zugeführte Wasser. Insbesondere die Zunahme der Ethanbildung kann aufgrund der Entstehung dieses Alkans aus der Kupplung zweier CH_3^\cdot -Radikale in der Gasphase ausschließlich daraus folgen. Wegen der CO -Bildung aus CH_3^\cdot -Radikalen wird auch diese in Anwesenheit von Wasser beschleunigt. Da CO_2 zu einem Großteil direkt aus Methan und lediglich zu einem kleinen Anteil aus CH_3^\cdot -Radikalen gebildet wird, hat Wasser zwar auch einen positiven Effekt auf die CO_2 -Bildung. Jedoch ist das Ausmaß des Wassereffektes im Unterschied zur Bildung von C_2 -Kohlenwasserstoffen und CO kleiner. Somit führt eine erhöhte Konzentration der CH_3^\cdot -Radikale vorwiegend zu einer beschleunigten Bildung von C_2 -Kohlenwasserstoffen und CO .

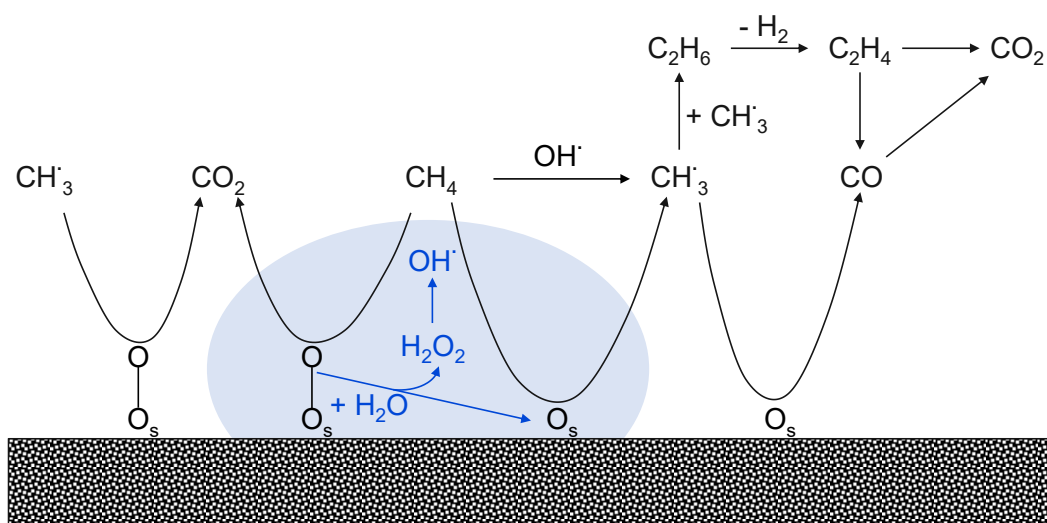


Abbildung 7-1 Reaktionsmechanismus der OCM für den reversiblen Wassereffekt an MnO_x - $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$. O_s beschreibt die Oberflächensauerstoffspezies.

Des Weiteren deuten die Ergebnisse der zeitaufgelösten Produktanalyse darauf hin, dass jeweils verschiedene Oberflächensauerstoffspezies an der Bildung von CO_2 und CO beteiligt sind. Gemäß den Untersuchungen mit N_2O entsteht CO_2 aus bi-atomaren Oberflächensauerstoffspezies und CO aus mono-atomaren Oberflächensauerstoffspezies (Gleichungen (32) - (34)). Demzufolge resultiert der kleinere Wassereffekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von CO_2 im Vergleich zu der für die Bildung von CO und C_2 -Kohlenwasserstoffen voraussichtlich zusätzlich daraus, dass Wasser bi-atomare Oberflächensauerstoffspezies zu mono-atomaren Oberflächensauerstoffspezies transformiert. Somit wird die Konzentration der bi-atomaren Spezies reduziert, während die Konzentration der mono-atomaren Spezies erhöht wird. Daraus folgt, dass die Selektivität zu CO_2 abnimmt, während die zu C_2 -Kohlenwasserstoffen und CO zunimmt. Je höher der Wasserpartialdruck ist, desto stärker ist der Wassereffekt auf die Dissoziation von O_{2s} . Aus diesem Grund wird die Bildung von CO_2

nach einem Wasserpartialdruck von 15 vol% stärker als die von C₂-Kohlenwasserstoffen und CO gehemmt. Der stärkere Effekt auf die Bildung von CO im Vergleich zu der Bildung von C₂-Kohlenwasserstoffen ist damit zu begründen, dass die Entstehung der mono-atomaren Oberflächensauerstoffspezies sich doppelt positiv auf die CO-Bildung auswirkt. Zum einen sind sie wie beschrieben an der CO-Bildung beteiligt und zum anderen können sie die Methanaktivierung beschleunigen und somit die Konzentration der CH₃[·]-Radikale erhöhen. Das bei der wasserinduzierten Transformation von bi-atomaren zu mono-atomaren Sauerstoffspezies entstandene H₂O₂ kann zu OH[·]-Radikalen zerfallen und wiederum Methan aktivieren.^{104, 106}

$$r(CO) = k_1 c(CH_3^{\bullet}) c(O_s) \quad (32)$$

$$r(CO_2) = k_2 c(CH_3^{\bullet}) c(O_{2s}) \quad (33)$$

$$r(CO_2) = k_3 c(CH_4) c(O_{2s}) \quad (34)$$

Der kleinere Wassereffekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation in der N₂O-OCM-Reaktion resultiert daraus, dass die Erzeugung bi-atomarer Oberflächensauerstoffspezies aus N₂O gehemmt wird. Somit wird die wasserinduzierte Transformation dieser Spezies zu mono-atomaren Sauerstoffspezies reduziert. Jedoch sollte die niedrigere Konzentration der bi-atomaren Sauerstoffspezies den Wassereffekt auf die Produktselektivitäten nicht beeinflussen, da es sich bei der Selektivität um eine relative Größe handelt. Aus diesem Grund ist der Wassereffekt auf die Produktselektivitäten in der O₂- und N₂O-OCM-Reaktion vergleichbar. Das Vorherrschen unterschiedlicher Sauerstoffspezies in der O₂- und N₂O-OCM-Reaktion ist vermutlich auch für den unterschiedlichen Temperatureffekt auf die wasserinduzierte Zunahme der C₂-Selektivität verantwortlich (Kapitel 4.2.1).

7.3 Permanenter Wassereffekt auf die Produktselektivitäten

Die Ursache für den permanenten Wassereffekt auf die Produktselektivitäten liegt in der strukturellen Veränderung der Katalysatoren (MnO_x-Na₂WO₄/SiO₂ und K_yMnO₄/SiO₂ (y = 1 bzw. 2)). Dabei lassen sich diese Veränderungen bedingt durch die wasserinduzierte OCM-Reaktion folgendermaßen zusammenfassen:

- (i) Abnahme der spezifischen Oberfläche aller Proben
- (ii) Zunahme der oberflächennahen Konzentration von Mn, Na und W für MnO_x-Na₂WO₄/SiO₂ und kein eindeutiger Trend im Falle von K_yMnO₄/SiO₂ (y = 1 bzw. 2)

- (iii) Phasentransformation von α -Cristobalit zu α -Quarz für $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$, jedoch keine Änderung der Phasenzusammensetzung von $\text{K}_y\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$
- (iv) Dispersion von MnO_x in allen Katalysatoren

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Veränderungen der Oberflächenzusammensetzung und die Phasentransformation von SiO_2 nicht für die permanente Zunahme der C_2 -Selektivität verantwortlich sind. Denn während der permanente Wassereffekt auf die Produktselektivitäten an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{K}_y\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ ähnlich ist, unterscheiden sich die Katalysatoren in der Auswirkung der Reaktion auf die Oberflächenzusammensetzung der Katalysatoren und die Phasentransformation von SiO_2 . Das wird zusätzlich dadurch unterstützt, dass der permanente Wassereffekt auf die Produktselektivitäten an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ in der N_2O -OCM-Reaktion kaum ausgeprägt ist, obwohl die Reaktion die gleiche Phasentransformation von SiO_2 und eine ähnliche Anreicherung der aktiven Komponenten an der Oberfläche bewirkt. Die permanente Zunahme der C_2 -Selektivität wird voraussichtlich durch die abnehmende spezifische Katalysatoroberfläche und die Dispersion von MnO_x verursacht. Je kleiner die spezifische Oberfläche ist, desto niedriger sind die Selektivitäten zu CO und CO_2 zugunsten der C_2 -Selektivität. Dies resultiert aus der heterogenen Bildung von CO und CO_2 . Die Unterschiede zwischen der O_2 - und N_2O -OCM-Reaktion bezüglich des permanenten Wassereffektes sind darauf zurückzuführen, dass sich eine Reduktion der Oberfläche in der N_2O -OCM aufgrund der bereits langsamen N_2O -Zersetzung kaum auf die Bildung der einzelnen Produkte und somit auf die Selektivität auswirkt.

8 Zusammenfassung

Durch die Anwendung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten katalytischen Tests mit zyklischen Verläufen in Ab- und Anwesenheit von Wasser wurden zwei verschiedene Wassereffekte auf die Aktivität und Produktselektivitäten an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ identifiziert. Während sowohl die Aktivität als auch die C_2 -Selektivität durch das zugeführte Wasser reversibel zunehmen, hat Wasser zudem einen positiven permanenten Effekt auf die C_2 -Selektivität. Dieser wurde zum einen mit der Dispersion von MnO_x auf der Katalysatoroberfläche und zum anderen mit der abnehmenden Oberfläche des Katalysators durch die OCM-Reaktion in Anwesenheit von Wasser erklärt. Eine größere Oberfläche begünstigt die heterogene Oxidation des Methans und der C_2 -Kohlenwasserstoffe zu CO und CO_2 . Des Weiteren wurde der positive Wassereffekt auch für die einzelnen Komponenten von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ ($\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$) sowie für andere Katalysatoren auf SiO_2 -Basis festgestellt. Dabei resultiert der positive Wassereffekt an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ aus dem Synergieeffekt zwischen dem Trägermaterial SiO_2 , den Alkalimetallen (Na, K bzw. Rb) und den Oxoanionen (WO_4^{2-} bzw. MoO_4^{2-}).

Die Theorien aus der Literatur, die den positiven Wassereffekt insbesondere in der Beschleunigung der Methanaktivierung begründen, sind inkonsistent mit den Ergebnissen aus dieser Arbeit. Sie können insbesondere den unterschiedlichen Wassereffekt auf die Bildung von CO und CO_2 nicht erklären. Durch das zugeführte Wasser zum OCM-Reaktionsgemisch wird die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung aller Produkte reversibel erhöht. Das Ausmaß des positiven Wassereffekt unterscheidet sich jedoch für die einzelnen Produkte. Dabei wird die höchste Zunahme für die Bildung von CO erreicht, gefolgt von C_2 -Kohlenwasserstoffen und CO_2 . Die Analyse der Messungen mit unterschiedlichen Wasserpartialdrücken deuten darauf hin, dass mindestens ein Reaktionsschritt für die Bildung jedes Produktes auf der Katalysatoroberfläche stattfindet. Hierbei haben heterogene Reaktionen den stärksten Einfluss auf die CO_2 -Bildung. Zudem wurde mithilfe transientscher Untersuchungen, bei denen Gasphasenreaktionen weitgehend unterdrückt werden, ein beschleunigender Effekt des Wassers auf die Bildung von CO und CO_2 gezeigt. Somit hat der Wassereffekt einen heterogenen Ursprung. Dabei sind sowohl der Gittersauerstoff als auch adsorbierter Sauerstoff an ihrer Entstehung beteiligt.

Die Zunahme der C_2 -Selektivität durch das zugeführte Wasser resultiert aus der wasserinduzierten Hemmung der direkten Methanoxidation zu CO_2 . Die Ethylenselektivität wird dagegen nicht durch das Wasser erhöht. Es wurde kein Einfluss des Wassers auf das Gesamtreaktions-

schema festgestellt. Das bedeutet, dass an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ Ethan, CO und CO_2 weiterhin direkt aus Methan gebildet werden, während Ethylen als Folgeprodukt der Ethandehydrierung entsteht. Außerdem deuten die Ergebnisse darauf hin, dass Ethan und CO aus den $\text{CH}_3\cdot$ -Radikalen gebildet werden, während CO_2 überwiegend direkt aus Methan entsteht. Dabei wird die mechanistische Rolle des Wassers damit erklärt, dass es bi-atomare Oberflächensauerstoffspezies zu mono-atomaren Spezies transformiert. Die bi-atomaren Spezies sind voraussichtlich für die CO_2 -Bildung und die mono-atomaren Spezies für die CO-Bildung und Methanaktivierung verantwortlich. Mithilfe von Untersuchungen zum Sauerstoffisotopenaustausch und der EPR-Spektroskopie wurde die Bildung dieser bi-atomaren Sauerstoffspezies nachgewiesen.

Die Identifizierung der bi-atomaren bzw. der mono-atomaren Oberflächensauerstoffspezies für die Bildung von CO_2 bzw. CO resultieren insbesondere aus der kinetischen und mechanistischen Analyse der katalytischen Daten in der OCM-Reaktion in Anwesenheit von N_2O . Mit N_2O wird aufgrund der stark gehemmten Bildung der bi-atomaren Oberflächensauerstoffspezies eine höhere C_2 -Selektivität als mit O_2 erzielt. Die niedrige Konzentration der bi-atomaren Oberflächensauerstoffspezies führt auch zu einem kleineren Wassereffekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation in der N_2O -OCM-Reaktion, da die wasserinduzierte Transformation dieser Spezies weitgehend ausbleibt. Außerdem wurde die höhere C_2 -Selektivität mit N_2O damit begründet, dass die Konzentration der Sauerstoffspezies in Anwesenheit von N_2O niedriger als in Anwesenheit von O_2 ist und somit die Bildung der C_2 -Kohlenwasserstoffe gegenüber der Oxidation des Methans und der C_2 -Kohlenwasserstoffe zu CO und CO_2 begünstigt wird. Diese niedrigere Konzentration der Sauerstoffspezies resultiert aus der langsameren Aktivierung von N_2O im Unterschied zu der von O_2 . In diesem Zusammenhang verdeutlichen *in situ* UV-Vis-Messungen die langsamere Reoxidation der reduzierten Katalysatoren in der N_2O -OCM-Reaktion gegenüber der O_2 -OCM-Reaktion.

Des Weiteren wurden neue OCM-Katalysatoren auf Basis von K_2MnO_4 und KMnO_4 mit einer hohen C_2 -Selektivität entwickelt. Die Untersuchungen der einzelnen Komponenten $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ und SiO_2 zeigen die Relevanz der Koexistenz von Mn und K für eine hohe C_2 -Selektivität. Außerdem wurde mithilfe dieser Katalysatoren der positive Wassereffekt auf die Aktivität und C_2 -Selektivität für weitere potenzielle OCM-Katalysatoren verifiziert. Erwähnenswert ist die Ähnlichkeit zwischen diesen Katalysatoren und $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ im Hinblick auf den Ursprung der unterschiedlichen Wassereffekte auf die Aktivität und die Produktselektivitäten.

9 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein Konzept zum positiven Wassereffekt auf die Aktivität und die C₂-Selektivität entwickelt werden. Es bedarf jedoch weiterer mechanistischer und kinetischer Untersuchungen für das vollständige Verständnis des molekularen Ursprungs des positiven Wassereffektes. Obgleich die Rolle des Wassers in der Transformation von unselektiven zu selektiven Sauerstoffspezies ausgemacht wurde, muss die genaue Natur der Sauerstoffspezies für die Produktbildung weiterhin identifiziert werden. Des Weiteren muss die genaue Funktion der einzelnen Elemente (Mn, Na, W) des MnO_x-Na₂WO₄/SiO₂-Katalysators bei der Transformation der Sauerstoffspezies durch das Wasser bestimmt werden. Dafür bedarf es *in situ* bzw. *operando* Untersuchungen der OCM-Reaktion in Anwesenheit von Wasser. *In situ* XRD-Messungen können helfen den Einfluss des Wassers auf die aktiven Phasen des Katalysators zu bestimmen und Aussagen über die Struktur-Aktivitäts-Zusammenhänge zu tätigen. Des Weiteren sind *operando* Messungen mit O₂ und N₂O erforderlich, um die unterdrückte Bildung der bi-atomaren Oberflächensauerstoffspezies in Anwesenheit von N₂O nachzuweisen und den unterschiedlichen Effekt der Temperatur für die beiden Oxidationsmittel detaillierter zu erklären.

Einen weiteren Untersuchungsgegenstand bildet die kinetische Modellierung der experimentellen Daten aus dieser Arbeit. Das genaue Verständnis des Reaktionsmechanismus der OCM ist die Voraussetzung für eine gezielte Katalysatorentwicklung, um eine hohe Selektivität zu C₂-Kohlenwasserstoffen bei industriell relevanten Methanumsätzen zu erzielen.

Das Potential des Wassereffektes auf die Aktivität und C₂-Selektivität in der OCM-Reaktion konnte für weitere Katalysatoren aufgezeigt werden. Es bedarf jedoch einer systematischen Untersuchung des Wassereffektes für alle bekannte OCM-Katalysatoren. Obgleich MnO_x-Na₂WO₄/SiO₂ aktuell als der beste Katalysator in der OCM-Reaktion hinsichtlich der Aktivität, C₂-Selektivität und der Stabilität gilt, kann in Anwesenheit von Wasser an anderen Materialien eine bessere katalytische Performance erreicht werden. Darüber hinaus sollte das Potential des Wassereffektes für weitere oxidative Reaktionen von Alkanen wie zum Beispiel für die oxidative Propandehydrierung genutzt werden.

Literatur

- (1) *Rohstoffbasis der Chemieindustrie*. <https://www.vci.de/vci/downloads-vci/top-thema/daten-fakten-rohstoffbasis-chemieindustrie.pdf> (Stand 28.10.2021).
- (2) *BP Statistical review of world energy* 68. Ausgabe, BP, London, **2019**.
- (3) D. M. Jarvie, R. J. Hill, T. E. Ruble, R. M. Pollastro, *Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment*. AAPG bulletin **2007**, 91, 475-499.
- (4) J. N. Armor, *Emerging importance of shale gas to both the energy & chemicals landscape*. J. Energy Chem. **2013**, 22, 21-26.
- (5) A. Galadima, O. Muraza, *Revisiting the oxidative coupling of methane to ethylene in the golden period of shale gas: A review*. J. Ind. Eng. Chem. **2016**, 37, 1-13.
- (6) A. Demirbas, *Methane gas hydrate*. Springer-Verlag, London, **2010**.
- (7) P. Weiland, *Biogas production: Current state and perspectives*. Appl. Microbiol. Biotechnol. **2010**, 85, 849-860.
- (8) D. Deublein, A. Steinhauser, *Biogas from waste and renewable resources: An introduction*. Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- (9) C. Mao, Y. Feng, X. Wang, G. Ren, *Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion*. Renew. Sustain. Energy Rev. **2015**, 45, 540-555.
- (10) Z. R. Chong, S. H. B. Yang, P. Babu, P. Linga, X. S. Li, *Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges*. Appl. Energy **2016**, 162, 1633-1652.
- (11) X. S. Li, C. G. Xu, Y. Zhang, X. K. Ruan, G. Li, Y. Wang, *Investigation into gas production from natural gas hydrate: A review*. Appl. Energy **2016**, 172, 286-322.
- (12) R. Horn, R. Schlögl, *Methane activation by heterogeneous catalysis*. Catal. Lett. **2015**, 145, 23-39.
- (13) J. H. Lunsford, *Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: A challenge for the 21st century*. Catal. Today **2000**, 63, 165-174.
- (14) H. Schwarz, *Chemistry with methane: Concepts rather than recipes*. Angew. Chem., Int. Ed. **2011**, 50, 10096-10115.
- (15) P. Schwach, X. Pan, X. Bao, *Direct conversion of methane to value-added chemicals over heterogeneous catalysts: Challenges and prospects*. Chem. Rev. **2017**, 117, 8497-8520.
- (16) W. Taifan, J. Baltrusaitis, *CH₄ conversion to value added products: Potential, limitations and extensions of a single step heterogeneous catalysis*. Appl. Catal. B: Environ. **2016**, 198, 525-547.
- (17) M. H. Mahyuddin, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *Methane selective oxidation to methanol by metal-exchanged zeolites: A review of active sites and their reactivity*. Catal. Sci. Technol. **2019**, 9, 1744-1768.
- (18) B. Vora, J. Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, P. Barger, *Various routes to methane utilization - SAPO-34 catalysis offers the best option*. Catal. Today **2009**, 141, 77-83.

- (19) M. Bilke, P. Losch, O. Vozniuk, A. Bodach, F. Schüth, *Methane to chloromethane by mechanochemical activation: A selective radical pathway*. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 11212-11218.
- (20) E. V. Kondratenko, T. Peppel, D. Seeburg, V. A. Kondratenko, N. Kalevaru, A. Martin, S. Wohlrab, *Methane conversion into different hydrocarbons or oxygenates: Current status and future perspectives in catalyst development and reactor operation*. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7, 366-381.
- (21) D. Kiani, S. Sourav, I. E. Wachs, J. Baltrusaitis, *The oxidative coupling of methane (OCM) by SiO₂-supported tungsten oxide catalysts promoted with Mn and Na*. *ACS Catal.* **2019**, 9, 5912-5928.
- (22) Y. Gambo, A. A. Jalil, S. Triwahyono, A. A. Abdulrasheed, *Recent advances and future prospect in catalysts for oxidative coupling of methane to ethylene: A review*. *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, 59, 218-229.
- (23) B. L. Farrell, V. O. Igenegbai, S. Linic, *A Viewpoint on direct methane conversion to ethane and ethylene using oxidative coupling on solid catalysts*. *ACS Catal.* **2016**, 6, 4340-4346.
- (24) S. Arndt, T. Otremba, U. Simon, M. Yildiz, H. Schubert, R. Schomäcker, *Mn–Na₂WO₄/SiO₂ as catalyst for the oxidative coupling of methane. What is really known?* *Appl. Catal. A: Gen.* **2012**, 425-426, 53-61.
- (25) A. Cruellas, J. J. Bakker, M. van Sint Annaland, J. A. Medrano, F. Gallucci, *Techno-economic analysis of oxidative coupling of methane: Current state of the art and future perspectives*. *Energy Convers. Manag.* **2019**, 198, 111789.
- (26) E. V. Kondratenko, M. Baerns, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, Mannheim, **2008**, S. 3010 - 3023.
- (27) *Production capacity of ethylene worldwide in 2018 and 2030*. <https://www.statista.com/statistics/1067372/global-ethylene-production-capacity/> (Stand 30.11.2021).
- (28) Y. Gao, L. Neal, D. Ding, W. Wu, C. Baroi, A. M. Gaffney, F. Li, *Recent advances in intensified ethylene production - A review*. *ACS Catal.* **2019**, 9, 8592-8621.
- (29) G. E. Keller, M. M. Bhasin, *Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane: I. Determination of active catalysts*. *J. Catal.* **1982**, 73, 9-19.
- (30) W. Hinsin, M. Baerns, *Oxidative coupling of methane to C₂ hydrocarbons in the presence of different catalysts*. *Chem. Ztg.* **1983**, 14, 223-226.
- (31) D. Seeburg, *Katalysatorentwicklung für die katalytische Oxidation von Methan: Direkte Umsetzung zu höheren Kohlenwasserstoffen und Formaldehyd sowie zur Abgasreinigung*. Universität Rostock, **2019**.
- (32) J. S. Lee, S. T. Oyama, *Oxidative coupling of methane to higher hydrocarbons*. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1988**, 30, 249-280.
- (33) U. Zavyalova, M. Holena, R. Schlögl, M. Baerns, *Statistical analysis of past catalytic data on oxidative methane coupling for new insights into the composition of high-performance catalysts*. *ChemCatChem* **2011**, 3, 1935-1947.
- (34) T. Ito, J. X. Wang, C. H. Lin, J. H. Lunsford, *Oxidative dimerization of methane over a lithium-promoted magnesium oxide catalyst*. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5062-5068.

- (35) S. Arndt, G. Laugel, S. Levchenko, R. Horn, M. Baerns, M. Scheffler, R. Schlögl, R. Schomäcker, *A critical assessment of Li/MgO-based catalysts for the oxidative coupling of methane*. Catal. Rev. **2011**, 53, 424-514.
- (36) U. Zavyalova, M. Geske, R. Horn, G. Weinberg, W. Frandsen, M. Schuster, R. Schlögl, *Morphology and microstructure of Li/MgO catalysts for the oxidative coupling of methane*. ChemCatChem **2011**, 3, 949-959.
- (37) K. Kwapien, J. Paier, J. Sauer, M. Geske, U. Zavyalova, R. Horn, P. Schwach, A. Trunschke, R. Schlögl, *Sites for methane activation on lithium-doped magnesium oxide surfaces*. Angew. Chem., Int. Ed. **2014**, 53, 8774-8778.
- (38) R. P. Taylor, G. L. Schrader, *Lanthanum catalysts for methane oxidative coupling: A comparison of the reactivity of phases*. Ind. Eng. Chem. Res. **1991**, 30, 1016-1023.
- (39) C. H. Lin, K. D. Campbell, J. X. Wang, J. H. Lunsford, *Oxidative dimerization of methane over lanthanum oxide*. J. Phys. Chem. **1986**, 90, 534-537.
- (40) V. J. Ferreira, P. Tavares, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, *Ce-Doped La₂O₃ based catalyst for the oxidative coupling of methane*. Catal. Commun. **2013**, 42, 50-53.
- (41) Z. Jiang, C. J. Yu, X. Fang, S. Li, H. Wang, *Oxide/support interaction and surface reconstruction in the sodium tungstate (Na₂WO₄)/silica system*. J. Phys. Chem. **1993**, 97, 12870-12875.
- (42) D. J. Wang, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *Oxidative coupling of methane over oxide-supported sodium-manganese catalysts*. J. Catal. **1995**, 155, 390-402.
- (43) D. J. Driscoll, W. Martir, J. X. Wang, J. H. Lunsford, *Formation of gas-phase methyl radicals over magnesium oxide*. J. Am. Chem. Soc. **1985**, 107, 58-63.
- (44) X. D. Peng, D. A. Richards, P. C. Stair, *Surface composition and reactivity of lithium-doped magnesium oxide catalysts for oxidative coupling of methane*. J. Catal. **1990**, 121, 99-109.
- (45) L. Luo, Y. Jin, H. Pan, X. Zheng, L. Wu, R. You, W. Huang, *Distribution and role of Li in Li-doped MgO catalysts for oxidative coupling of methane*. J. Catal. **2017**, 346, 57-61.
- (46) S. Arndt, U. Simon, S. Heitz, A. Berthold, B. Beck, O. Görke, J. D. Epping, T. Otremba, Y. Aksu, E. Irran, *Li-doped MgO from different preparative routes for the oxidative coupling of methane*. Top. Catal. **2011**, 54, 1266-1285.
- (47) V. R. Choudhary, S. A. Mulla, B. S. Uphade, *Oxidative coupling of methane over supported La₂O₃ and La-promoted MgO catalysts: Influence of catalyst-support interactions*. Ind. Eng. Chem. Res. **1997**, 36, 2096-2100.
- (48) V. R. Choudhary, S. A. Mulla, V. H. Rane, *Surface basicity and acidity of alkaline earth-promoted La₂O₃ catalysts and their performance in oxidative coupling of methane*. J. Chem. Technol. Biotechnol. **1998**, 72, 125-130.
- (49) V. H. Rane, S. T. Chaudhari, V. R. Choudhary, *Oxidative coupling of methane over La-promoted CaO catalysts: Influence of precursors and catalyst preparation method*. J. Nat. Gas Chem. **2010**, 19, 25-30.
- (50) S. Becker, M. Baerns, *Oxidative coupling of methane over La₂O₃-CaO catalysts Effect of bulk and surface properties on catalytic performance*. J. Catal. **1991**, 128, 512-519.

- (51) Z. Stansch, L. Mleczko, M. Baerns, *Comprehensive kinetics of oxidative coupling of methane over the La₂O₃/CaO catalyst*. Ind. Eng. Chem. Res. **1997**, 36, 2568-2579.
- (52) J. M. Deboy, R. F. Hicks, *Kinetics of the oxidative coupling of methane over 1 wt% SrLa₂O₃*. J. Catal. **1988**, 113, 517-524.
- (53) T. Levan, M. Che, J. M. Tatibouet, M. Kermarec, *Infrared study of the formation and stability of La₂O₂CO₃ during the oxidative coupling of methane on La₂O₃*. J. Catal. **1993**, 142, 18-26.
- (54) X. Fang, S. Li, J. Lin, Y. Chu, *Oxidative coupling of methane on W-Mn catalysts*. J. Mol. Catal.(China) **1992**, 6, 427-433.
- (55) X. Fang, S. Li, J. Gu, D. Yang, *Preparation and characterization of W-Mn catalyst for oxidative coupling of methane*. J. Mol. Catal **1992**, 6, 255-262.
- (56) J. A. Sofranko, J. J. Leonard, C. A. Jones, A. M. Gaffney, H. P. Withers, *Catalytic oxidative coupling of methane over sodium-promoted Mn/SiO₂ and Mn/MgO*. Catal. Today **1988**, 3, 127-135.
- (57) C. A. Jones, J. J. Leonard, J. A. Sofranko, *The oxidative conversion of methane to higher hydrocarbons over alkali-promoted MnSiO₂*. J. Catal. **1987**, 103, 311-319.
- (58) J. X. Wang, L. Chou, B. Zhang, H. Song, J. Zhao, J. Yang, S. Li, *Comparative study on oxidation of methane to ethane and ethylene over Na₂WO₄-Mn/SiO₂ catalysts prepared by different methods*. J. Mol. Catal. A: Chem. **2005**, 245, 272-277.
- (59) S. Ji, T. Xiao, S. Li, C. Xu, R. Hou, K. S. Coleman, M. L. H. Green, *The relationship between the structure and the performance of Na-W-Mn/SiO₂ catalysts for the oxidative coupling of methane*. Appl. Catal. A: Gen. **2002**, 225, 271-284.
- (60) J. Lin, J. Gu, D. Yang, C. Zhang, Y. Yang, Y. Chu, S. Li, *Stability test of W-Mn/SiO₂ catalyst for oxidative coupling of methane*. Petrochem. Technol. **1995**, 24, 293-293.
- (61) U. Simon, O. Görke, A. Berthold, S. Arndt, R. Schomäcker, H. Schubert, *Fluidized bed processing of sodium tungsten manganese catalysts for the oxidative coupling of methane*. Chem. Eng. J. **2011**, 168, 1352-1359.
- (62) H. Liu, X. Wang, D. Yang, R. Gao, Z. Wang, J. Yang, *Scale up and stability test for oxidative coupling of methane over Na₂WO₄-Mn/SiO₂ catalyst in a 200 ml fixed-bed reactor*. J. Nat. Gas Chem. **2008**, 17, 59-63.
- (63) A. Palermo, J. P. Holgado Vazquez, A. F. Lee, M. S. Tikhov, R. M. Lambert, *Critical influence of the amorphous silica-to-cristobalite phase transition on the performance of Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalysts for the oxidative coupling of methane*. J. Catal. **1998**, 177, 259-266.
- (64) A. Palermo, J. P. Holgado Vazquez, R. M. Lambert, *New efficient catalysts for the oxidative coupling of methane*. Catal. Lett. **2000**, 68, 191-196.
- (65) S. Li, *Oxidative coupling of methane over W-Mn/SiO₂ Catalyst*. Chin. J. Chem. **2001**, 19, 16-21.
- (66) J. Wu, S. Li, *The role of distorted WO₄ in the oxidative coupling of methane on supported tungsten oxide catalysts*. J. Phys. Chem. **1995**, 99, 4566-4568.
- (67) S. Ji, T. Xiao, S. Li, L. Chou, B. Zhang, C. Xu, R. Hou, A. P. E. York, M. L. H. Green, *Surface WO₄ tetrahedron: The essence of the oxidative coupling of methane over M-W-Mn/SiO₂ catalysts*. J. Catal. **2003**, 220, 47-56.

- (68) J. Wu, S. Li, J. Niu, X. Fang, *Mechanistic study of oxidative coupling of methane over Mn₂O₃-Na₂WO₄/SiO₂ catalyst*. Appl. Catal. A: Gen. **1995**, 124, 9-18.
- (69) Y. Kou, B. Zhang, J. Niu, S. Li, H. Wang, T. Tanaka, S. Yoshida, *Amorphous features of working catalysts: XAFS and XPS characterization of Mn/Na₂WO₄/SiO₂ as used for the oxidative coupling of methane*. J. Catal. **1998**, 173, 399-408.
- (70) V. S. Arutyunov, L. N. Strekova, *The interplay of catalytic and gas-phase stages at oxidative conversion of methane: A review*. J. Mol. Catal. A: Chem. **2017**, 426, 326-342.
- (71) S. C. Reyes, E. Iglesia, C. P. Kelkar, *Kinetic-transport models of bimodal reaction sequences - I. Homogeneous and heterogeneous pathways in oxidative coupling of methane*. Chem. Eng. Sci. **1993**, 48, 2643-2661.
- (72) A. Ishikawa, Y. Tateyama, *A first-principles microkinetics for homogeneous-heterogeneous reactions: Application to oxidative coupling of methane catalyzed by magnesium oxide*. ACS Catal. **2021**, 11, 2691-2700.
- (73) G. A. Martin, C. Mirodatos, *Surface chemistry in the oxidative coupling of methane*. Fuel Process. Technol. **1995**, 42, 179-215.
- (74) J. Sun, J. W. Thybaut, G. B. Marin, *Microkinetics of methane oxidative coupling*. Catal. Today **2008**, 137, 90-102.
- (75) K. D. Campbell, E. Morales, J. H. Lunsford, *Gas-phase coupling of methyl radicals during the catalytic partial oxidation of methane*. J. Am. Chem. Soc. **1987**, 109, 7900-7901.
- (76) K. D. Campbell, J. H. Lunsford, *Contribution of gas-phase radical coupling in the catalytic oxidation of methane*. J. Phys. Chem. **1988**, 92, 5792-5796.
- (77) C. H. Lin, J. X. Wang, J. H. Lunsford, *Oxidative dimerization of methane over sodium-promoted calcium oxide*. J. Catal. **1988**, 111, 302-316.
- (78) K. D. Campbell, H. Zhang, J. H. Lunsford, *Methane activation by the lanthanide oxides*. J. Phys. Chem. **1988**, 92, 750-753.
- (79) P. F. Nelson, C. A. Lukey, N. W. Cant, *Isotopic evidence for direct methyl coupling and ethane to ethylene conversion during partial oxidation of methane over lithium/magnesium oxide*. J. Phys. Chem. **1988**, 92, 6176-6179.
- (80) C. A. Mims, R. B. Hall, K. D. Rose, G. R. Myers, *Oxidative dimerization of CH₄/CD₄ mixtures: Evidence for methyl intermediate*. Catal. Lett. **1989**, 2, 361-368.
- (81) S. Pak, P. Qiu, J. H. Lunsford, *Elementary reactions in the oxidative coupling of methane over Mn/Na₂WO₄/SiO₂ and Mn/Na₂WO₄/MgO catalysts*. J. Catal. **1998**, 179, 222-230.
- (82) V. Fleischer, R. Steuer, S. Parishan, R. Schomäcker, *Investigation of the surface reaction network of the oxidative coupling of methane over Na₂WO₄/Mn/SiO₂ catalyst by temperature programmed and dynamic experiments*. J. Catal. **2016**, 341, 91-103.
- (83) E. Morales, J. H. Lunsford, *Oxidative dehydrogenation of ethane over a lithium-promoted magnesium oxide catalyst*. J. Catal. **1989**, 118, 255-265.
- (84) A. Ekstrom, J. A. Lapszewicz, I. Campbell, *Origin of the low limits in the higher hydrocarbon yields in the oxidative coupling reaction of methane*. Appl. Catal. **1989**, 56, 29-34.
- (85) P. F. Nelson, N. W. Cant, *Oxidation of C₂ hydrocarbon products during the oxidative coupling of methane over a lithium/magnesia catalyst*. J. Phys. Chem. **1990**, 94, 3756-3761.

- (86) V. Fleischer, U. Simon, S. Parishan, M. G. Colmenares, O. Görke, A. Gurlo, W. Riedel, L. Thum, J. Schmidt, T. Risse, *Investigation of the role of the $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ catalyst composition in the oxidative coupling of methane by chemical looping experiments*. *J. Catal.* **2018**, 360, 102-117.
- (87) Y. Cui, X. Shao, M. Baldofski, J. Sauer, N. Nilius, H. J. Freund, *Adsorption, activation, and dissociation of oxygen on doped oxides*. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 11385-11387.
- (88) R. H. Nibbelke, J. Scheerova, M. Decroon, G. B. Marin, *The oxidative coupling of methane over MgO-based catalysts: A steady-state isotope transient kinetic analysis*. *J. Catal.* **1995**, 156, 106-119.
- (89) Y. Osada, S. Koike, T. Fukushima, S. Ogasawara, T. Shikada, T. Ikariya, *Oxidative coupling of methane over $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ catalysts*. *Appl. Catal.* **1990**, 59, 59-74.
- (90) T. L. Yang, L. B. Feng, S. K. Shen, *Oxygen species on the surface of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ and its role in the oxidative coupling of methane*. *J. Catal.* **1994**, 145, 384-389.
- (91) J. H. Lunsford, X. Yang, K. Haller, J. Laane, G. Mestl, H. Knoezinger, *In situ Raman spectroscopy of peroxide ions on barium/magnesium oxide catalysts*. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13810-13813.
- (92) K. Otsuka, Y. Murakami, Y. Wada, A. A. Said, A. Morikawa, *Oxidative couplings of methane, ethane, and propane with sodium peroxide at low temperatures*. *J. Catal.* **1990**, 121, 122-130.
- (93) M. S. Palmer, M. Neurock, M. M. Olken, *Periodic density functional theory study of methane activation over La_2O_3 : Activity of O_2^- , O^- , O_2^{2-} , oxygen point defect, and Sr^{2+} -doped surface sites*. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8452-8461.
- (94) I. Kim, G. Lee, H. B. Na, J.-M. Ha, J. C. Jung, *Selective oxygen species for the oxidative coupling of methane*. *Mol. Catal.* **2017**, 435, 13-23.
- (95) W. Jeon, J. Y. Lee, M. Lee, J. W. Choi, J. M. Ha, D. J. Suh, I. W. Kim, *Oxidative coupling of methane to C_2 hydrocarbons on the Mg-Ti mixed oxide-supported catalysts at the lower reaction temperature: Role of surface oxygen atoms*. *Appl. Catal. A: Gen.* **2013**, 464, 68-77.
- (96) R. Spinicci, P. Marini, S. De Rossi, M. Faticanti, P. Porta, *Oxidative coupling of methane on LaAlO_3 perovskites partially substituted with alkali or alkali-earth ions*. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 176, 253-265.
- (97) V. G. Roguleva, E. V. Kondratenko, N. G. Maksimov, G. E. Selyutin, A. G. Anshits, *The influence of the reaction medium of oxidative methane coupling on the nature of bulk defects of the Li/CaO system*. *Catal. Lett.* **1992**, 16, 165-171.
- (98) E. V. Kondratenko, N. G. Maksimov, G. E. Selyutin, A. G. Anshits, *Oxidative coupling of methane over oxides of alkali earth metals using N_2O as oxidant*. *Catal. Today* **1995**, 24, 273-275.
- (99) E. V. Kondratenko, D. Wolf, M. Baerns, *Influence of electronic properties of $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ catalysts on their catalytic characteristics for the oxidative coupling of methane*. *Catal. Lett.* **1999**, 58, 217-223.
- (100) E. V. Kondratenko, O. V. Buyevskaya, M. Baerns, *Mechanistic insights in the activation of oxygen on oxide catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane from pulse experiments and contact potential difference measurements*. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 158, 199-208.

- (101) B. Beck, V. Fleischer, S. Arndt, M. G. Hevia, A. Urakawa, P. Hugo, R. Schomäcker, *Oxidative coupling of methane - A complex surface/gas phase mechanism with strong impact on the reaction engineering*. Catal. Today **2014**, 228, 212-218.
- (102) S. Sourav, Y. Wang, D. Kiani, J. Baltrusaitis, R. R. Fushimi, I. E. Wachs, *New mechanistic and reaction pathway insights for oxidative coupling of methane (OCM) over supported Na₂WO₄/SiO₂ catalysts*. Angew. Chem., Int. Ed. **2021**, 60, 21502-21511.
- (103) S. Sourav, Y. Wang, D. Kiani, J. Baltrusaitis, R. R. Fushimi, I. E. Wachs, *Resolving the types and origin of active oxygen species present in supported Mn-Na₂WO₄/SiO₂ catalysts for oxidative coupling of methane*. ACS Catal. **2021**, 11, 10288-10293.
- (104) K. Takanabe, E. Iglesia, *Mechanistic aspects and reaction pathways for oxidative coupling of methane on Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalysts*. J. Phys. Chem. C **2009**, 113, 10131-10145.
- (105) K. Takanabe, E. Iglesia, *Rate and selectivity enhancements mediated by OH radicals in the oxidative coupling of methane catalyzed by Mn/Na₂WO₄/SiO₂*. Angew. Chem., Int. Ed. **2008**, 47, 7689-7693.
- (106) Y. Liang, Z. Li, M. Nouridine, S. Shahid, K. Takanabe, *Methane coupling reaction in an oxy-steam stream through an OH radical pathway by using supported alkali metal catalysts*. ChemCatChem **2014**, 6, 1245-1251.
- (107) K. Takanabe, A. M. Khan, Y. Tang, L. Nguyen, A. Ziani, B. W. Jacobs, A. M. Elbaz, S. M. Sarathy, F. Tao, *Integrated in situ characterization of a molten salt catalyst surface: Evidence of sodium peroxide and hydroxyl radical formation*. Angew. Chem., Int. Ed. **2017**, 56, 10403-10407.
- (108) D. Li, W. S. Baslyman, S. M. Sarathy, K. Takanabe, *Impact of OH radical generator involvement in the gas-phase radical reaction network on the oxidative coupling of methane - a simulation study*. Energy Technol. **2019**, 1900563.
- (109) V. I. Lomonosov, Y. A. Gordienko, M. Y. Sinev, *Effect of water on methane and ethane oxidation in the conditions of oxidative coupling of methane over model catalysts*. Top. Catal. **2013**, 56, 1858-1866.
- (110) C. Liu, T. J. Hajagos, D. Chen, Y. Chen, D. Kishpaugh, Q. Pei, *Efficient one-pot synthesis of colloidal zirconium oxide nanoparticles for high-refractive-index nanocomposites*. ACS Appl. Mater. Interfaces **2016**, 8, 4795-4802.
- (111) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*. J. Am. Chem. Soc. **1938**, 60, 309-319.
- (112) J. H. Scofield, *Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV*. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **1976**, 8, 129-137.
- (113) J. T. Gleaves, G. S. Yablonskii, P. Phanawadee, Y. Schuurman, *TAP-2: An interrogative kinetics approach*. Appl. Catal. A: Gen. **1997**, 160, 55-88.
- (114) J. Pérez-Ramírez, E. V. Kondratenko, *Evolution, achievements, and perspectives of the TAP technique*. Catal. Today **2007**, 121, 160-169.
- (115) K. Morgan, N. Maguire, R. Fushimi, J. Gleaves, A. Goguet, M. Harold, E. V. Kondratenko, U. Menon, Y. Schuurman, G. Yablonsky, *Forty years of temporal analysis of products*. Catal. Sci. Technol. **2017**, 7, 2416-2439.
- (116) E. L. Cussler, *Diffusion: Mass transfer in fluid systems*. Cambridge University Press, **2009**.

- (117) A. G. Anshits, E. V. Kondratenko, N. G. Maksimov, *The peculiarities of N_2O activation over oxides of alkali-earth metals in the oxidative coupling of methane*. Catal. Today **1994**, 21, 281-287.
- (118) E. N. Voskresenskaya, L. I. Kurteeva, G. G. Pervyshina, A. G. Anshits, *Comparison of O_2 and N_2O as oxidants for the oxidative coupling of methane over Bi-containing oxide catalysts*. Catal. Today **1995**, 24, 277-279.
- (119) E. V. Kondratenko, O. V. Buyevskaya, M. Soick, M. Baerns, *Transient kinetics and mechanism of oxygen adsorption over oxide catalysts from the TAP-reactor system*. Catal. Lett. **1999**, 63, 153-159.
- (120) A. G. Anshits, E. N. Voskresenskaya, E. V. Kondratenko, N. G. Maksimov, *The role of the defect structure of oxide catalysts for the oxidative coupling of methane. The activation of the oxidant*. Catal. Today **1995**, 24, 217-223.
- (121) C. Karakaya, R. J. Kee, *Progress in the direct catalytic conversion of methane to fuels and chemicals*. Prog. Energy Combust. Sci. **2016**, 55, 60-97.
- (122) J. L. Callahan, R. K. Grasselli, *A selectivity factor in vapor-phase hydrocarbon oxidation catalysis*. AIChE J. **1963**, 9, 755-760.
- (123) Y. Moro-Oka, Y. Morikawa, A. Ozaki, *Regularity in the catalytic properties of metal oxides in hydrocarbon oxidation*. J. Catal. **1967**, 7, 23-32.
- (124) P. J. Andersen, H. H. Kung, *The effect of oxygen binding energy on the selective oxidation of butane over $V/\gamma\text{-}Al_2O_3$* . Stud. Surf. Sci. Catal. **1993**, 75, 205-217.
- (125) E. R. S. Winter, *The decomposition of nitrous oxide on the rare-earth sesquioxides and related oxides*. J. Catal. **1969**, 15, 144-152.
- (126) R. M. Dell, F. S. Stone, P. F. Tiley, *The decomposition of nitrous oxide on cuprous oxide and other oxide catalysts*. Trans. Faraday Soc. **1953**, 49, 201-209.
- (127) C. Fu, V. N. Korchak, W. K. Hall, *Decomposition of nitrous oxide on FeY zeolite*. J. Catal. **1981**, 68, 166-171.
- (128) A. G. Anshits, E. V. Kondratenko, E. N. Voskresenskaya, L. I. Kurteeva, N. I. Pavlenko, *The influence of O_2 on oxidative coupling of methane over oxide catalysts using N_2O as oxidant*. Catal. Today **1998**, 46, 211-216.
- (129) G. K. Boreskov, in *Catalysis*. Springer, Berlin, **1982**, S. 39-137.
- (130) E. R. S. Winter, *Exchange reactions of solid oxides. Part VII. Chromic oxide, nickel oxide, and ferric oxide*. J. Chem. Soc. **1955**, 3824-3834.
- (131) D. Duprez, in *Isotopes in heterogeneous catalysis*. Imperial College Press, London, **2006**, S. 133 - 182.
- (132) S. Stoll, A. Schweiger, *EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR*. J. Magn. Reson. **2006**, 178, 42-55.
- (133) S. Hou, Y. Cao, W. Xiong, H. Liu, Y. Kou, *Site requirements for the oxidative coupling of methane on SiO_2 -supported Mn catalysts*. Ind. Eng. Chem. Res. **2006**, 45, 7077-7083.
- (134) S. Chi Tsang, *Oxidative coupling of methane over manganese oxide catalysts*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. **1990**, 86, 1607-1614.

(135) F. H. Herbststein, G. Ron, A. Weissman, *The thermal decomposition of potassium permanganate and related substances. Part I. Chemical aspects.* J. Chem. Soc. A **1971**, 1821-1826.

(136) F. Herbststein, M. Kapon, A. Weissman, *Old and new studies of the thermal decomposition of potassium permanganate.* J. Therm. Anal. Calorim. **1994**, 41, 303-322.

Anhang

Tabelle A-1 Übersicht über die Synthesebedingungen der verwendeten Katalysatoren.

Katalysator	Chemikalien	Molare Konzentration / $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Kat}}$	Trocknung & Kalzinierung	Partikelgröße / μm
KMnO ₄ /SiO ₂ (4, 8, 16 wt% KMnO ₄)	KMnO ₄ (99 %, Merck)	KMnO ₄ : 0.25, 0.5 und 1	130 °C - 5 h 800 °C - 8 h	355- 450
K ₂ MnO ₄ /SiO ₂ (5, 10, 20 wt% K ₂ MnO ₄)	K ₂ MnO ₄ (95 %, Merck)	K ₂ MnO ₄ : 0.25, 0.5 und 1	130 °C - 5 h 800 °C - 8 h	Pulver
K ₂ O/SiO ₂	KNO ₃ (99 %, Merck)	K ₂ O: 0.5	130 °C - 5 h 800 °C - 8 h	355- 450
K ₂ WO ₄ /SiO ₂	KNO ₃ (99 %, Merck) (NH ₄) ₆ (H ₂ W ₁₂ O ₄₀) (GTP)	K ₂ WO ₄ : 0.15	130 °C - 5 h 800 °C - 8 h	355- 450
La ₂ O ₃ /SiO ₂	La(NO ₃) ₃ (99.99 %, ChemPur)	La: 0.5	130 °C - 5 h 800 °C - 8 h	355- 450
MnO _x /Al ₂ O ₃	Mn(NO ₃) ₂ (98.5 %, Merck)	Mn: 0.5	130 °C - 5 h 800 °C - 8 h	355- 450
MnO _x -K ₂ O/SiO ₂	Mn(NO ₃) ₂ (98.5 %, Merck) KNO ₃ (99 %, Merck)	K ₂ O: 0.5 Mn: 0.5	130 °C - 5 h 800 °C - 8 h	Pulver
MnO _x -Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	Mn(NO ₃) ₂ (98.5 %, Merck) Na ₂ WO ₄ (99 %, Merck)	Mn: 0.5 Na ₂ WO ₄ : 0.15	130 °C - 5 h 800 °C - 8 h	355- 450
MnO _x /SiO ₂	Mn(NO ₃) ₂ (98.5 %, Merck)	Mn: 0.5	130 °C - 5 h 800 °C - 8 h	355- 450
Na ₂ MoO ₄ /SiO ₂	Na ₂ MoO ₄ (99.5 %, Alfa Aesar)	Na ₂ MoO ₄ : 0.15	130 °C - 5 h 800 °C - 8 h	355- 450
Na ₂ SO ₄ /SiO ₂	Na ₂ SO ₄ (99 %, Fisher Chemical)	Na ₂ SO ₄ : 0.15	130 °C - 5 h 800 °C - 8 h	355- 450
Na ₂ WO ₄ /Al ₂ O ₃	Na ₂ WO ₄ (99 %, Merck)	Na ₂ WO ₄ : 0.15	130 °C - 8 h 500 °C - 5 h	355- 450

Anhang

$\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$	Na_2WO_4 (99 %, Merck)	Na_2O_4 : 0.15	130 °C – 5 h 800 °C – 8 h	355- 450
$\text{PbO}_x/\text{SiO}_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (99.5 %, Merck)	Pb: 0.5	130 °C – 5 h 800 °C – 8 h	355- 600
$\text{Rb}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$	RbNO_3 (99.8 %, Alfa Aesar) $(\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})$ (GTP)	Rb_2WO_4 : 0.15	130 °C - 5 h 800 °C - 8 h	355- 450
SiO_2 (amorph)	SiO_2 (99 %, Merck)		130 °C - 5 h 800 °C - 8 h	355- 450
SiO_2 (α -Cristobalit)	SiO_2 (99 %, Merck)		130 °C - 5 h 1600 °C - 50 h	355- 450
$\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$	Probe zur Verfügung gestellt	Zr: 0.15	110 °C - 12 h 550 °C - 4 h	355- 710

Tabelle A-2 Reaktionsbedingungen für die Untersuchung der einzelnen Katalysatoren.

Katalysator	T / °C	x _{H₂O,Feed} / vol%	Fluss pro Reaktor / mL·min ⁻¹	m _{Kat} / mg
KMnO ₄ /SiO ₂ (4, 8, 16 wt% KMnO ₄)	775 – 825	30	30	13 – 500
K ₂ MnO ₄ /SiO ₂ (5, 10, 20 wt% K ₂ MnO ₄)	775 – 825	30	10 (O ₂ -OCM trocken) 15 (O ₂ -OCM nass)	50 – 800
K ₂ O/SiO ₂	800	30	30	50 – 300
K ₂ WO ₄ /SiO ₂	775	30	30	20 -100
La ₂ O ₃ /SiO ₂	775	30	30	50 – 150
MnO _x /Al ₂ O ₃	775	30	30, 40	10
MnO _x -K ₂ O/SiO ₂	775 - 825	30	10 (O ₂ -OCM trocken) 15 (O ₂ -OCM nass)	50 – 700
MnO _x -Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	750 - 825	5, 15, 30	30	7 – 250
MnO _x /SiO ₂	775 - 825	30	30	25 – 150
Na ₂ MoO ₄ /SiO ₂	775	30	30	20 – 200
Na ₂ SO ₄ /SiO ₂	775	30	30	20- 250
Na ₂ WO ₄ /Al ₂ O ₃	775	30	30	25 – 200
Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	775	30	30	10 – 200
PbO _x /SiO ₂	775	30	30	50 – 200
Rb ₂ WO ₄ /SiO ₂	775	30	30	20 – 100
SiO ₂ (amorph)	800	30	30	20 – 125
SiO ₂ (α-Cristobalit)	800	30	30	50
ZrO ₂ /SiO ₂	775	30	30	15

Tabelle A-3 BET-Oberflächen der Katalysatoren vor und nach der O₂-OCM-Reaktion mit 30 vol% H₂O (im stationären Zustand).

Katalysator	Spezifische Oberfläche / m ² ·g ⁻¹	
	Vor der O ₂ -OCM-Reaktion	Nach der O ₂ -OCM-Reaktion (nass)
4KMnO ₄ /SiO ₂	8.95	0.51
8KMnO ₄ /SiO ₂	5.34	0.36
16KMnO ₄ /SiO ₂	4.22	0.38
5K ₂ MnO ₄ /SiO ₂	2.92	0.36
10K ₂ MnO ₄ /SiO ₂	0.87	0.06
20K ₂ MnO ₄ /SiO ₂	0.19	0.15
K ₂ O/SiO ₂	0.17	0.11
K ₂ WO ₄ /SiO ₂	4.54	1.09
La ₂ O ₃ /SiO ₂	222.00	186.00
MnO _x /Al ₂ O ₃	177.00	84.00
MnO _x -K ₂ O/SiO ₂	0.63	0.20
MnO _x -Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	4.00	1.00
MnO _x /SiO ₂	158.00	34.00
Na ₂ MoO ₄ /SiO ₂	4.36	1.35
Na ₂ SO ₄ /SiO ₂		1.27
Na ₂ WO ₄ /Al ₂ O ₃	166.00	78.00
Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	4.00	1.00
PbO _x /SiO ₂	2.00	1.00
Rb ₂ WO ₄ /SiO ₂	4.30	0.86
SiO ₂ (amorph)	272.30	72.60
SiO ₂ (α-Cristobalit)	2.39	

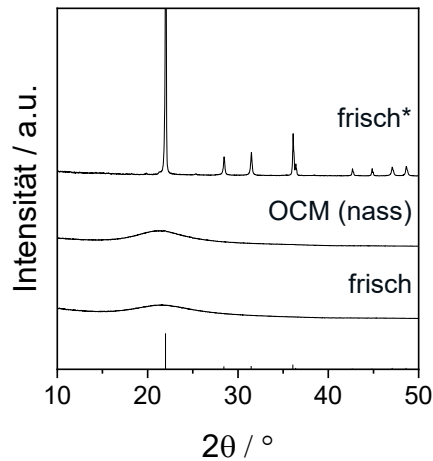


Abbildung A-1 Röntgendiffraktogramme von SiO₂ vor und nach der O₂-OCM-Reaktion mit 30 vol% H₂O (5. nasser Zyklus nach ca. 60 Stunden). Die frische Probe (★) wurde bei 1600 °C kalziniert, während die anderen Proben bei 800 °C kalziniert wurden. Phasenzuweisung wie folgt: α-Cristobalit (schwarz) (PDF-No. 00-039-1425).

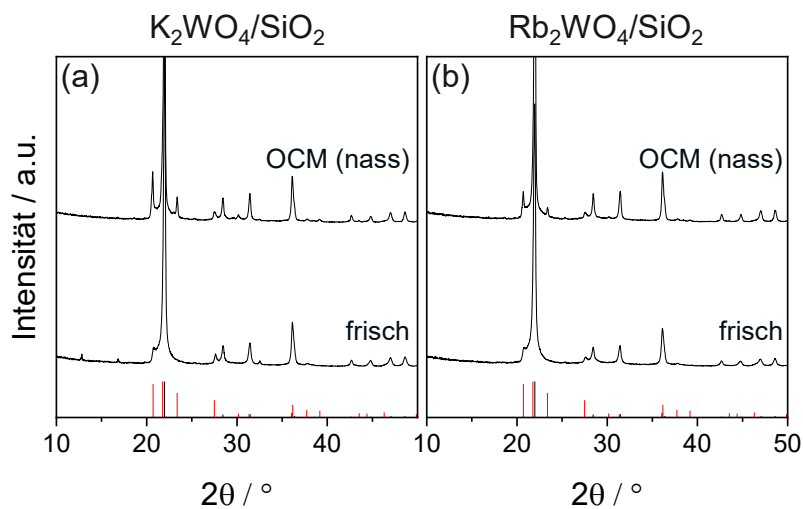


Abbildung A-2 Röntgendiffraktogramme von K₂WO₄/SiO₂ und Rb₂WO₄/SiO₂ vor und nach der O₂-OCM-Reaktion mit 30 vol% H₂O (5. nasser Zyklus nach ca. 60 Stunden). Phasenzuweisung wie folgt: α-Cristobalit (schwarz) (PDF-No. 00-039-1425) und Tridymit (rot) (PDF-No. 00-042-1401).

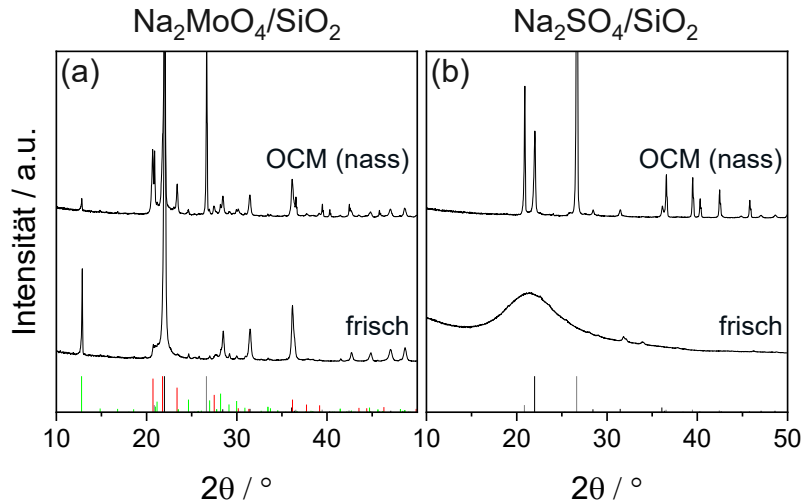


Abbildung A-3 Röntgendiffraktogramme von $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ vor und nach der O_2 -OCM-Reaktion mit 30 vol% H_2O (5. nasser Zyklus nach ca. 60 Stunden). Phasenzuweisung wie folgt: α -Cristobalit (schwarz) (PDF-No. 00-039-1425), α -Quarz (hellgrau) (PDF-No. 00-033-1161), Tridymit (rot) (PDF-No. 00-042-1401) und $\text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (grün) (PDF-No. 01-070-1710).

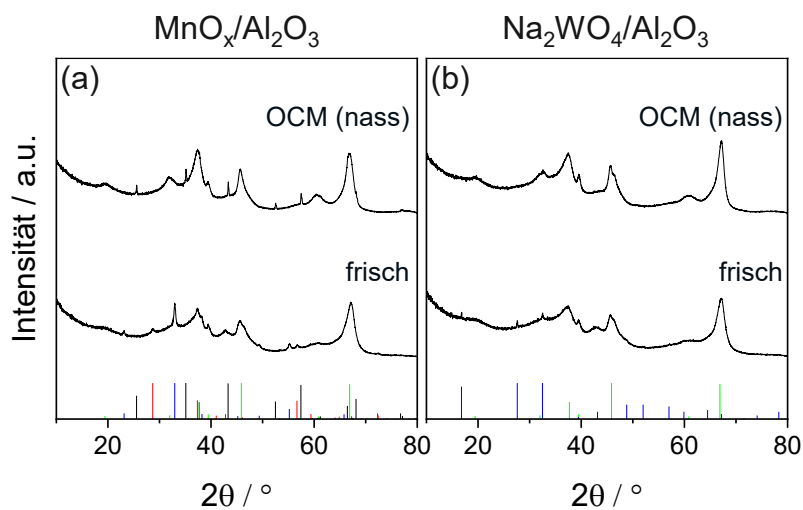


Abbildung A-4 Röntgendiffraktogramme von $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ vor und nach der O_2 -OCM-Reaktion mit 30 vol% H_2O (5. nasser Zyklus nach ca. 60 Stunden). Phasenzuweisung wie folgt: (a) Mn_2O_3 (blau) (PDF-No. 00-041-1442), MnO_2 (rot) (PDF-No. 01-071-0071), Al_2O_3 (schwarz) (PDF-No. 00-056-1186), $\text{Al}_{2.66}\text{O}_4$ (grün) (PDF-No. 01-073-6579), (b) Na_2WO_4 (blau) (PDF-No. 01-070-1040) und $\text{Al}_{2.66}\text{O}_4$ (grün) (PDF-No. 01-073-6579).

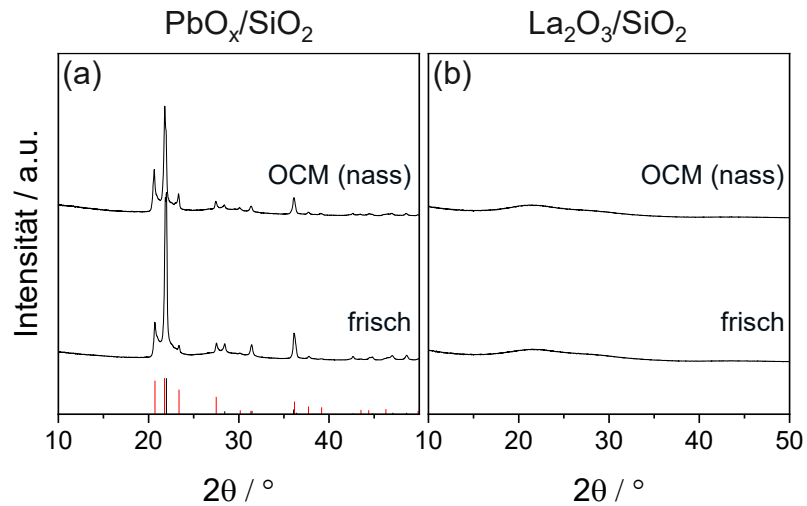


Abbildung A-5 Röntgendiffraktogramme von $\text{PbO}_x/\text{SiO}_2$ und $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ vor und nach der O_2 -OCM-Reaktion mit 30 vol% H_2O (5. nasser Zyklus nach ca. 60 Stunden). Phasenzuweisung wie folgt: α -Cristobalite (schwarz) (PDF-No. 00-039-1425) und Tridymite (rot) (PDF-No. 00-042-1401).

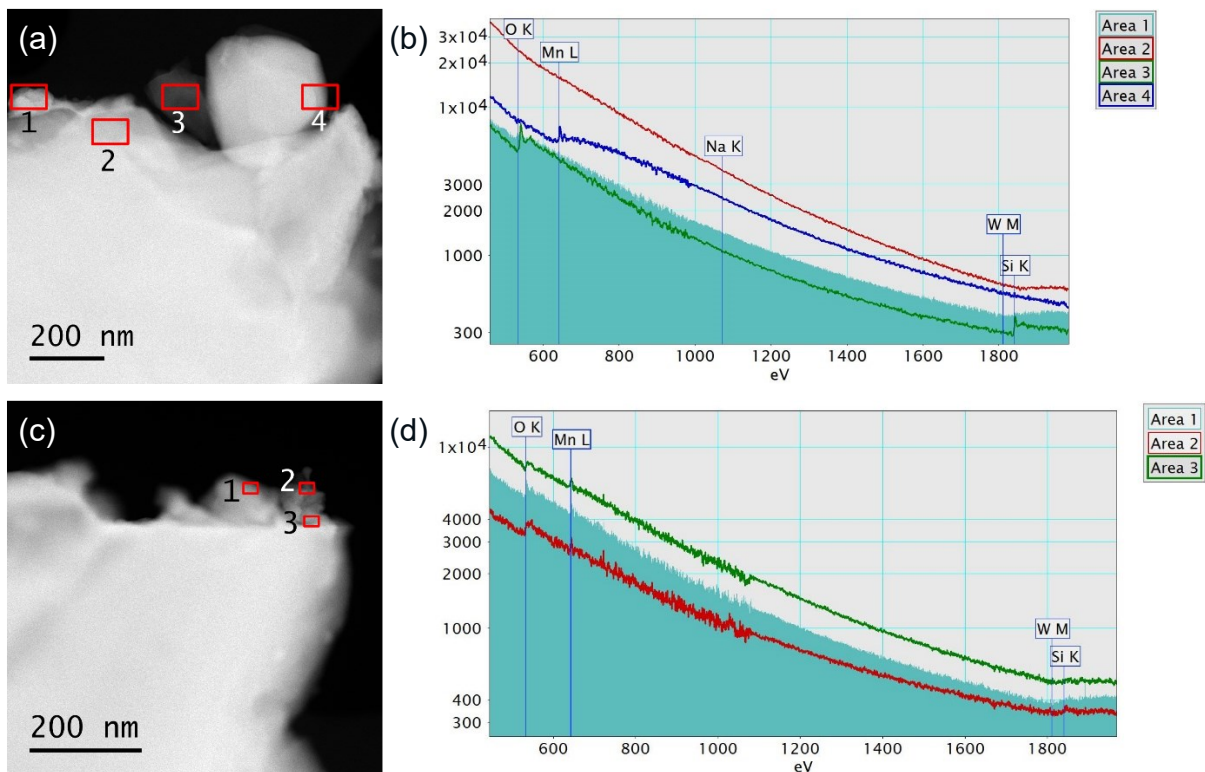


Abbildung A-6 STEM-ADF-Aufnahmen von $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ und EEL-Spektren der markierten Bereiche (a,b) vor der O_2 -OCM-Reaktion und (c,d) nach der O_2 -OCM-Reaktion mit 30 vol% H_2O (5. nasser Zyklus nach ca. 60 Stunden).

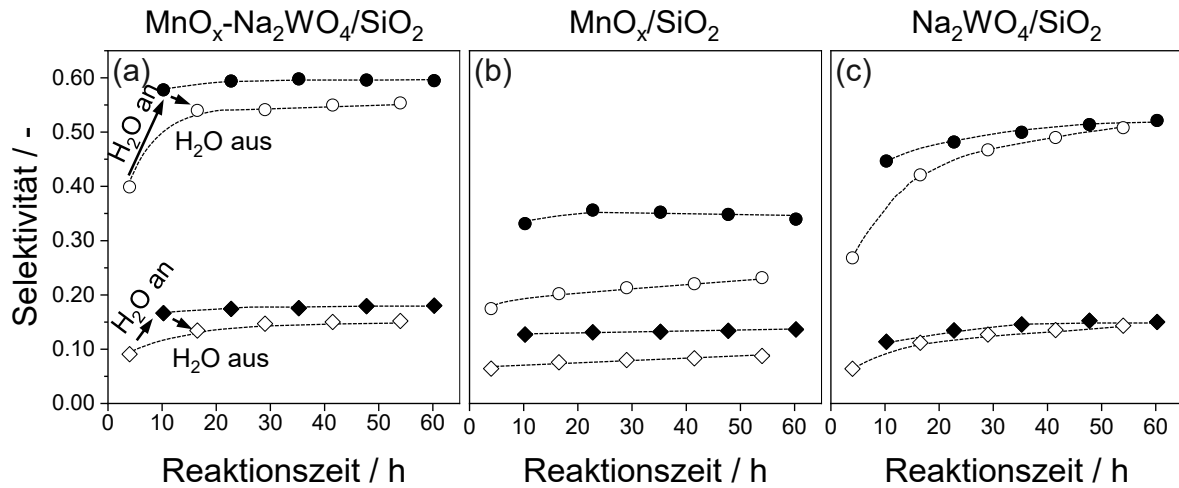


Abbildung A-7 Selektivitäten zu C_2H_6 (○, ●) und C_2H_4 (◇, ◆) an $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$, $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ in Abhängigkeit der Reaktionszeit für die O_2 -OCM-Reaktion mit 0 vol% H_2O (weiße Symbole) und mit 30 vol% H_2O (schwarze Symbole). 775 °C, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 8$, 40 vol% CH_4 , $X(\text{CH}_4) = 0.05$, $0.05 \leq X(\text{O}_2) \leq 0.4$.

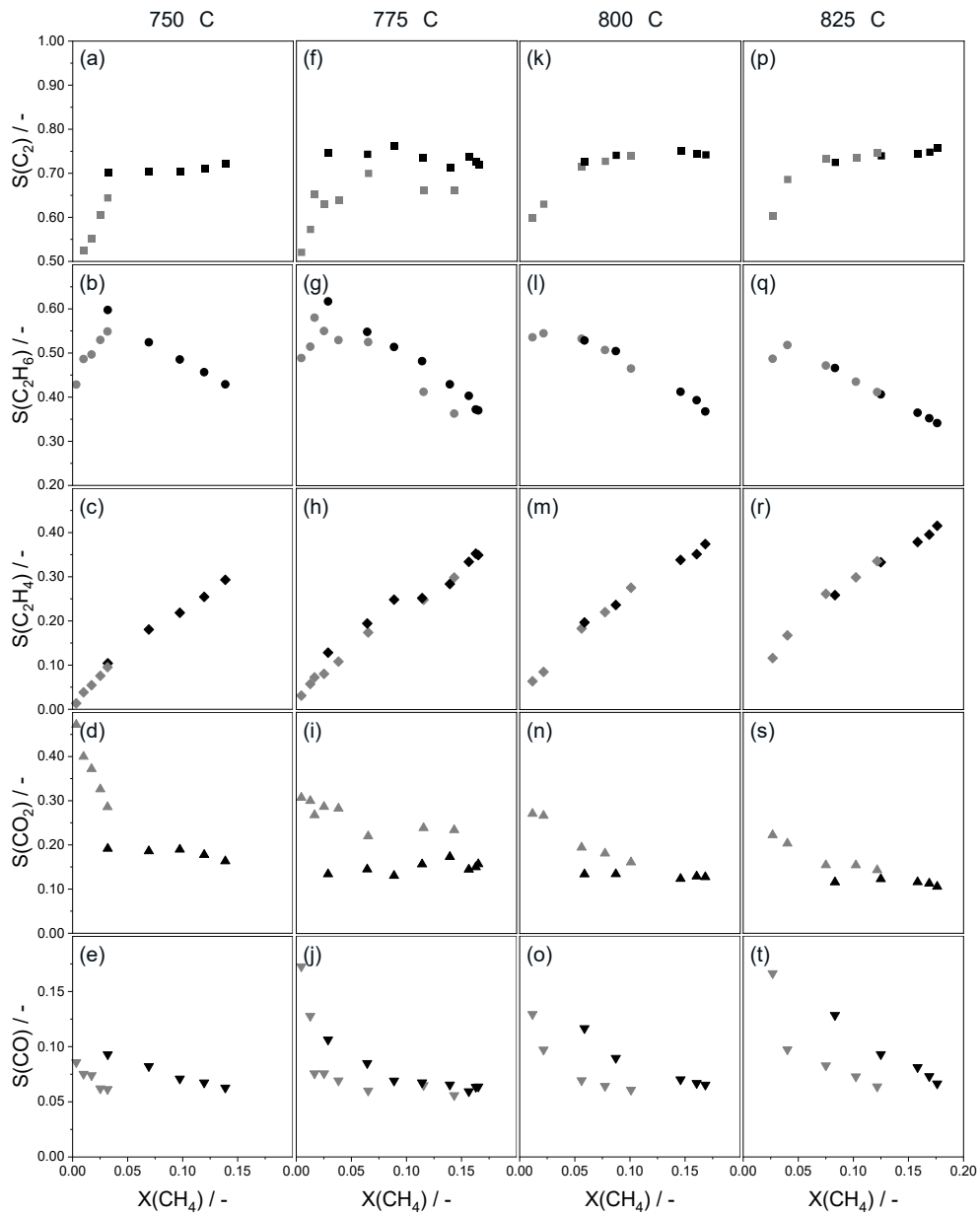


Abbildung A-8 Selektivitäts-Umsatz-Diagramme für die O_2 -OCM-Reaktion an MnO_x - Na_2WO_4/SiO_2 mit 0 vol% H_2O (graue Symbole) und mit 30 vol% H_2O (schwarze Symbole) im stationären Zustand. 750 - 825 °C, $CH_4/O_2 = 8$, 40 vol% CH_4 .

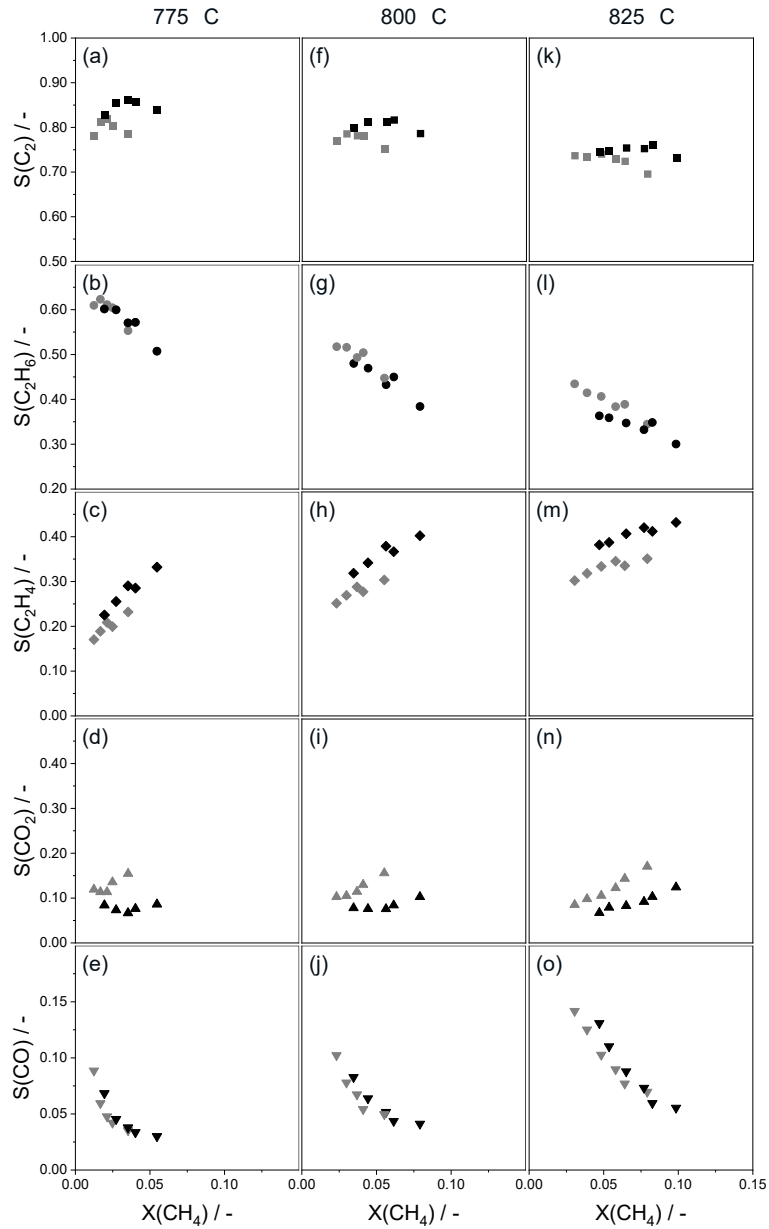


Abbildung A-9 Selektivitäts-Umsatz-Diagramme für die N_2O -OCM-Reaktion an MnO_x - $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ mit 0 vol% H_2O (graue Symbole) und mit 30 vol% H_2O (schwarze Symbole) im stationären Zustand. 775 - 825 °C, $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O} = 4$, 40 vol% CH_4 .

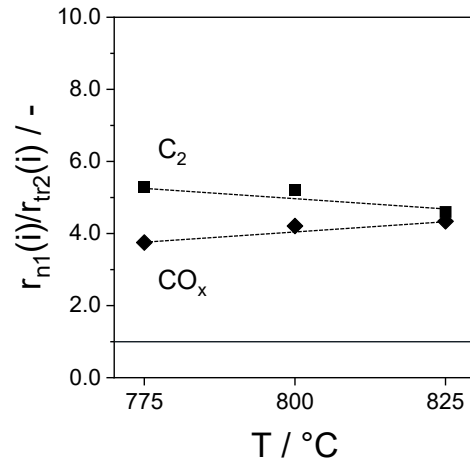


Abbildung A-10 Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation zu C₂-Kohlenwasserstoffen (■) und CO_x (◆) in der O₂-OCM-Reaktion mit 30 vol% H₂O zu der mit 0 vol% H₂O an MnO_x-Na₂WO₄/SiO₂. CH₄/O₂ = 8, 40 vol% CH₄, X(CH₄) = 0.05, 0.05 ≤ X(O₂) ≤ 0.3.

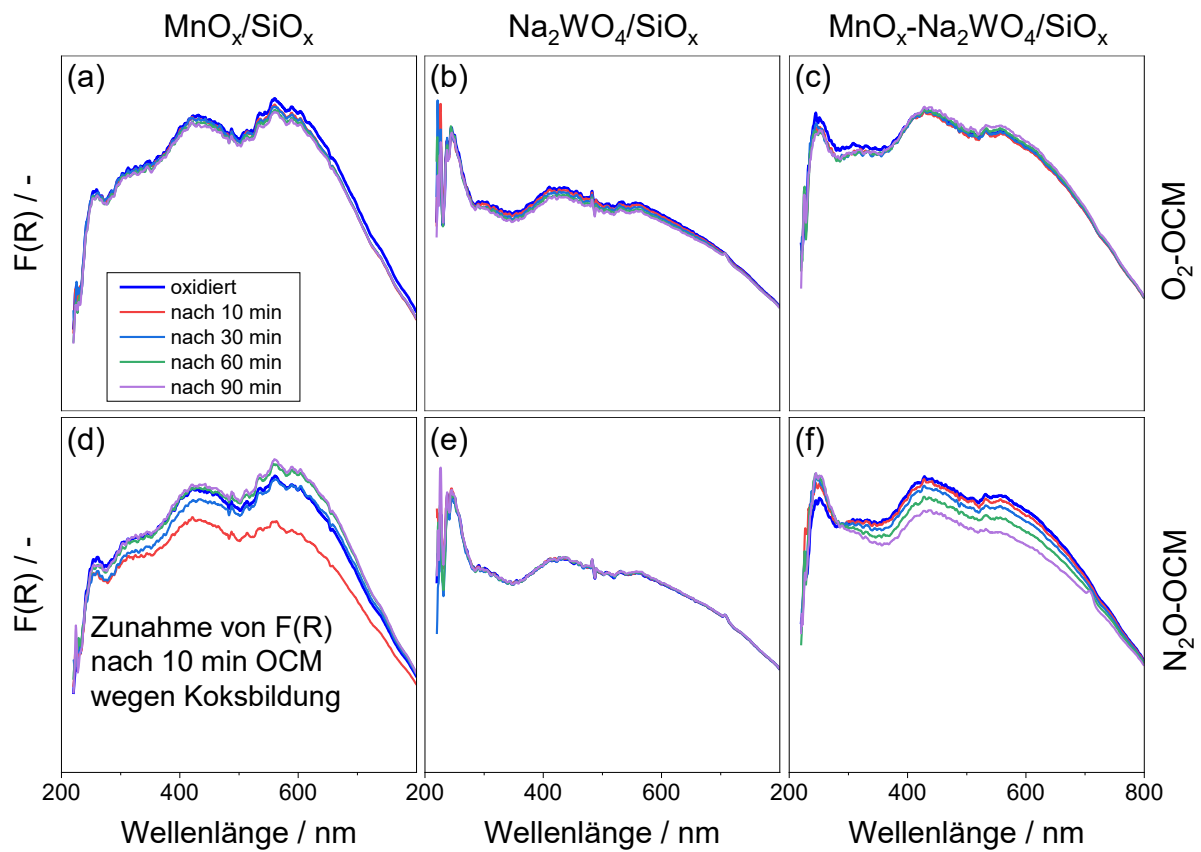


Abbildung A-11 UV-Vis-Spektren der oxidierten $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ -, $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ - und $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren und nach der $\text{O}_2\text{-OCM}$ -Reaktion ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 40/5/55$) bzw. $\text{N}_2\text{O-OCM}$ -Reaktion ($\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2 = 40/10/50$) in Abhängigkeit der Wellenlänge; 750°C

Tabelle A-4 Oberflächennahe Zusammensetzung (wt%) von K_yMnO_4/SiO_2 ($y = 1$ bzw. 2) mit unterschiedlichen Konzentrationen von K_yMnO_4 ($y = 1$ bzw. 2) und von MnO_x-K_2O/SiO_2 vor und nach der O_2 -OCM-Reaktion mit 0 vol% H_2O (1. trockener Zyklus nach ca. 6 Stunden) und mit 30 vol% H_2O (im stationären Zustand) mit XPS bestimmt.

Katalysator	Katalysatorzustand	K	Mn	Si	O
4KMnO ₄ /SiO ₂	Vor der O ₂ -OCM-Reaktion	3.4 (1.1)	2.2 (1.5)	46.7	44.3
	Nach der O ₂ -OCM-Reaktion (trocken)	5.0	4.0	43.6	43.7
	Nach der O ₂ -OCM-Reaktion (nass)	7.7 (1.0)	6.1 (1.3)	39.1	40.7
16KMnO ₄ /SiO ₂	Vor der O ₂ -OCM-Reaktion	5.7 (3.7)	2.6 (4.9)	44.0	44.3
	Nach der O ₂ -OCM-Reaktion (trocken)	8.0	5.0	40.3	41.2
	Nach der O ₂ -OCM-Reaktion (nass)	7.7 (3.4)	6.5 (4.6)	38.9	41.8
5K ₂ MnO ₄ /SiO ₂	Vor der O ₂ -OCM-Reaktion	6.9 (1.8)	1.6 (1.4)	43.4	41.7
	Nach der O ₂ -OCM-Reaktion (trocken)	6.6	1.7	44.6	42.5
	Nach der O ₂ -OCM-Reaktion (nass)	6.2 (1.8)	1.9 (1.4)	44.8	42.2
20K ₂ MnO ₄ /SiO ₂	Vor der O ₂ -OCM-Reaktion	14.6 (8.1)	3.8 (5.7)	36.6	37.7
	Nach der O ₂ -OCM-Reaktion (trocken)	13.2	3.7	35.5	39.6
	Nach der O ₂ -OCM-Reaktion (nass)	13.3 (8.1)	3.9 (5.5)	37.9	38.7
MnO _x -K ₂ O/SiO ₂	Vor der O ₂ -OCM-Reaktion	6.8	2.6	42.3	42.3
	Nach der O ₂ -OCM-Reaktion (trocken)	7.4	2.8	42.2	42.6
	Nach der O ₂ -OCM-Reaktion (nass)	8.6	4.4	38.8	41.2

Klammer: Volumenzusammensetzung der Katalysatoren mit ICP-OES

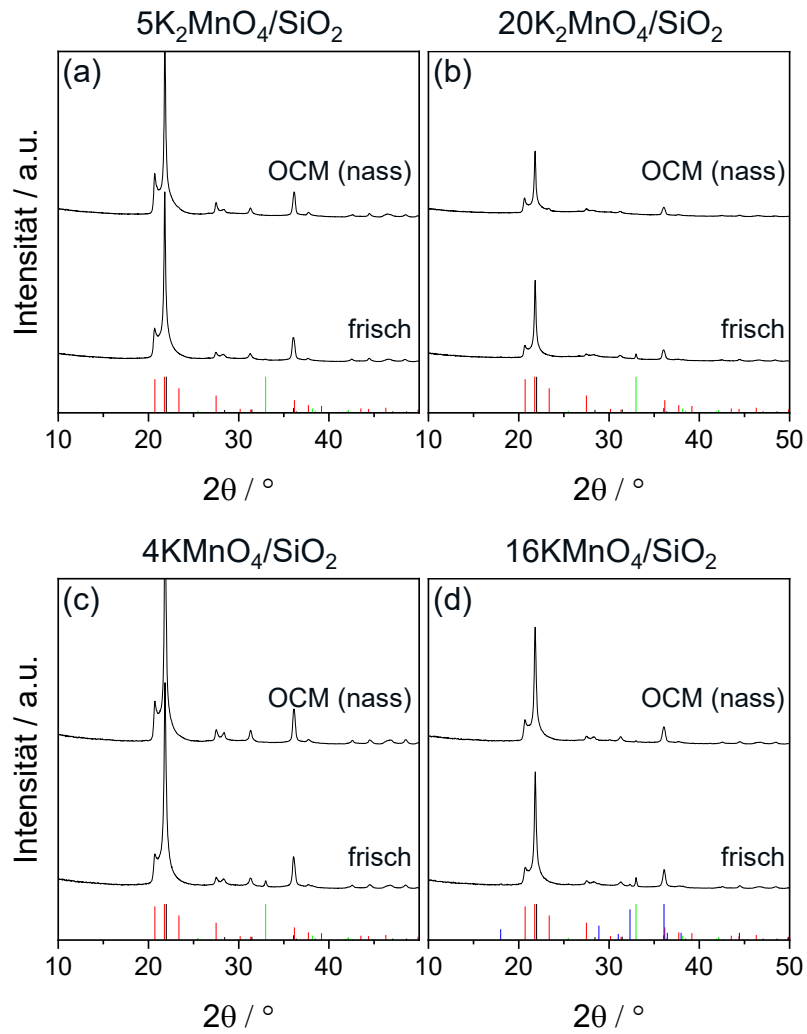


Abbildung A-12 Röntgendiffraktogramme von $5K_2MnO_4/SiO_2$, $20K_2MnO_4/SiO_2$, $4KMnO_4/SiO_2$ und $16KMnO_4/SiO_2$ vor und nach der O_2 -OCM-Reaktion mit 30 vol% H_2O (im stationären Zustand nach ca. 120 Stunden). Phasenzuweisung wie folgt: $Mn_7O_8(SiO_4)$ (grün) (PDF-No. 01-089-5662), Mn_3O_4 (blau) (PDF-No. 01-074-6605), α -Cristobalit (schwarz) (PDF-No. 00-039-1425), Tridymit (rot) (PDF-No. 00-042-1401).

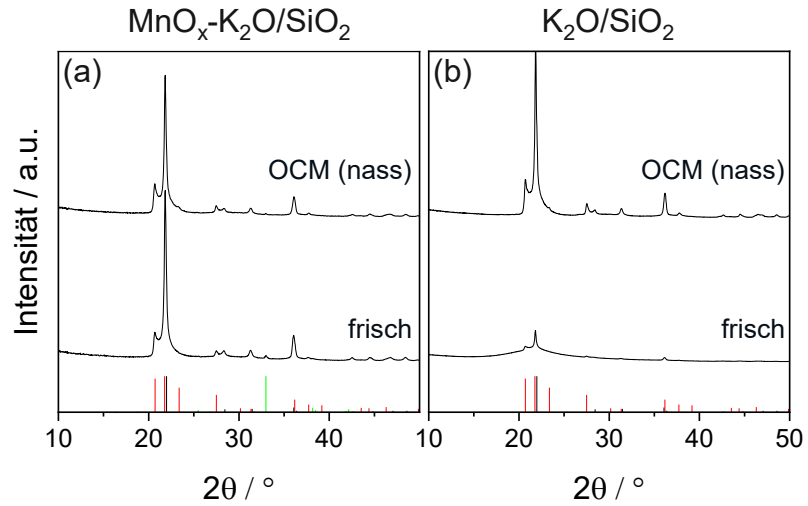


Abbildung A-13 Röntgendiffraktogramme von $\text{MnO}_x\text{-K}_2\text{O/SiO}_2$ und $\text{K}_2\text{O/SiO}_2$ vor und nach der O_2 -OCM-Reaktion mit 30 vol% H_2O (im stationären Zustand nach ca. 120 Stunden). Phasenzuweisung wie folgt: $\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{SiO}_4)$ (grün) (PDF-No. 01-089-5662), α -Cristobalit (schwarz) (PDF-No. 00-039-1425), Tridymit (rot) (PDF-No. 00-042-1401).

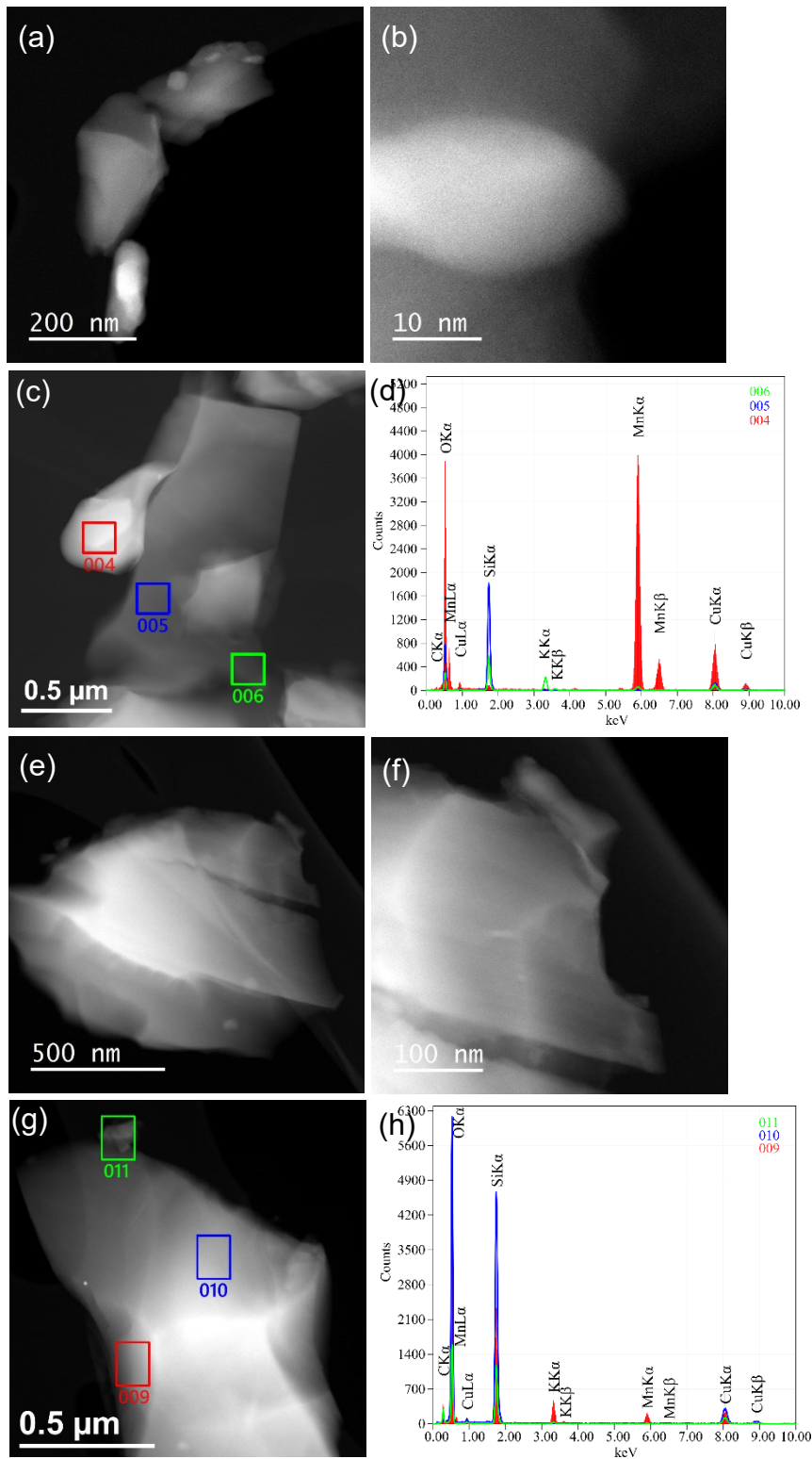


Abbildung A-14 Repräsentative STEM-HAADF-Aufnahmen und entsprechende EDX-Spektren von $10\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ (a-d) vor der O_2 -OCM-Reaktion und (e-h) nach der O_2 -OCM-Reaktion mit 30 vol% H_2O (im stationären Zustand nach ca. 120 Stunden).

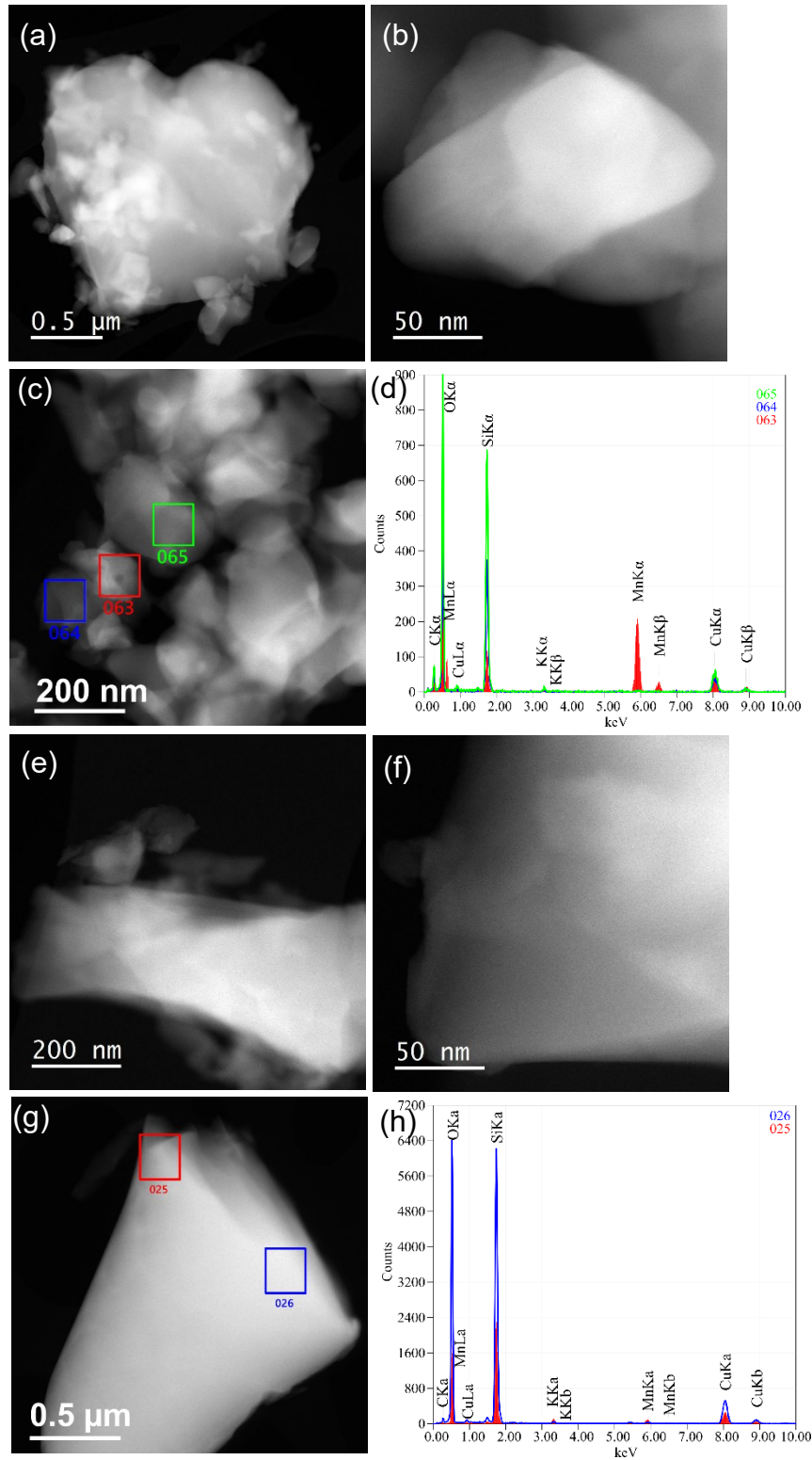


Abbildung A-15 Repräsentative STEM-HAADF-Aufnahmen und entsprechende EDX-Spektren von 8KMnO₄/SiO₂ (a-d) vor der O₂-OCM-Reaktion und (e-h) nach der O₂-OCM-Reaktion mit 30 vol% H₂O (im stationären Zustand nach ca. 120 Stunden).

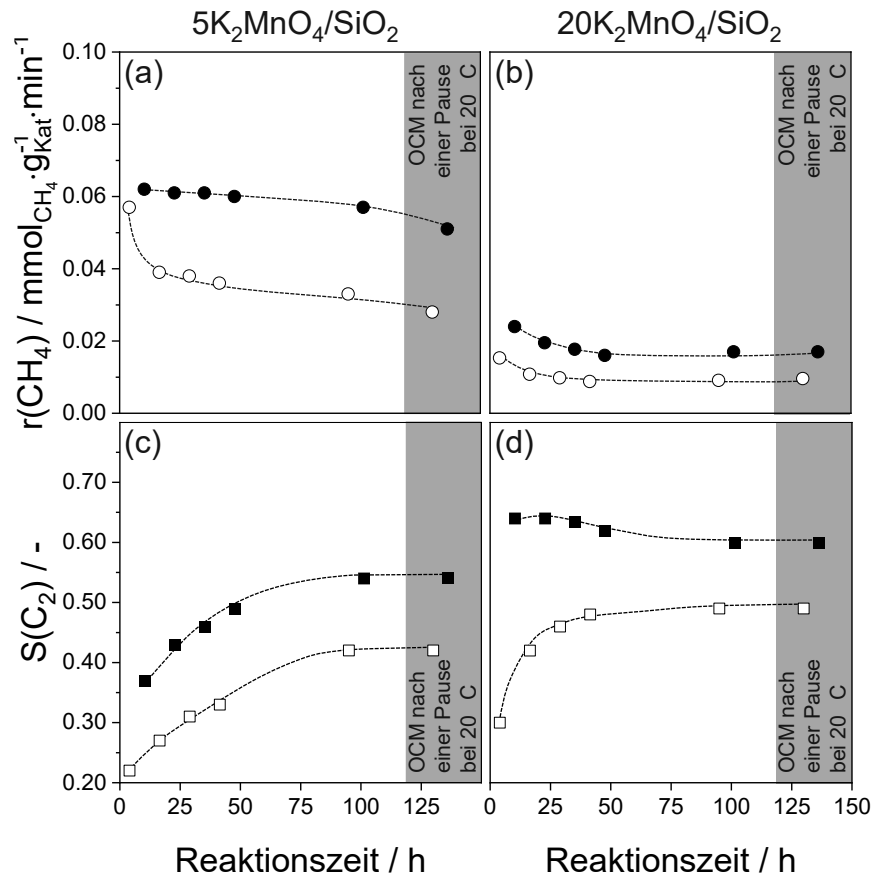


Abbildung A-16 (a,b) Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation und (c,d) C_2 -Selektivität an $5\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ und $20\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{SiO}_2$ in Abhängigkeit der Reaktionszeit für die O_2 -OCM-Reaktion mit 0 vol% H_2O (weiße Symbole) und mit 30 vol% H_2O (schwarze Symbole). 800°C , $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 8$, 40 vol% CH_4 , $X(\text{CH}_4) = 0.06$, $0.3 \leq X(\text{O}_2) \leq 0.6$.

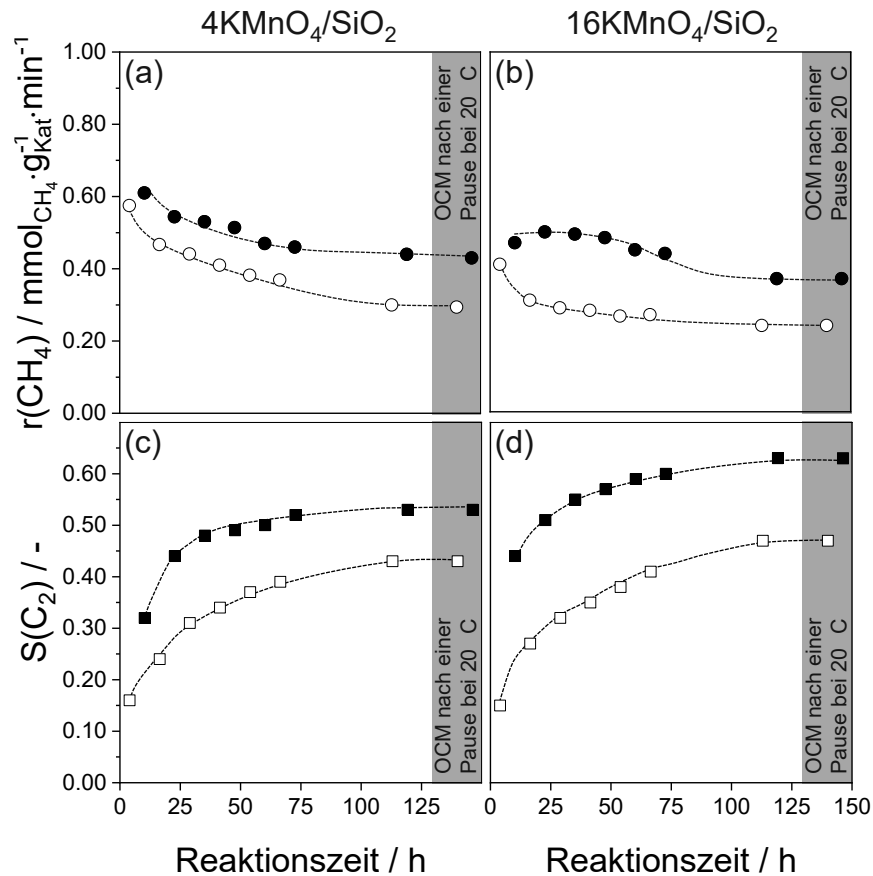


Abbildung A-17 (a,b) Reaktionsgeschwindigkeit der Methanoxidation und (c,d) C_2 -Selektivität an $4\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ und $16\text{KMnO}_4/\text{SiO}_2$ in Abhängigkeit der Reaktionszeit für die O_2 -OCM-Reaktion mit 0 vol% H_2O (weiße Symbole) und mit 30 vol% H_2O (schwarze Symbole). 800°C , $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 8$, 40 vol% CH_4 , $X(\text{CH}_4) = 0.06$, $0.3 \leq X(\text{O}_2) \leq 0.6$.

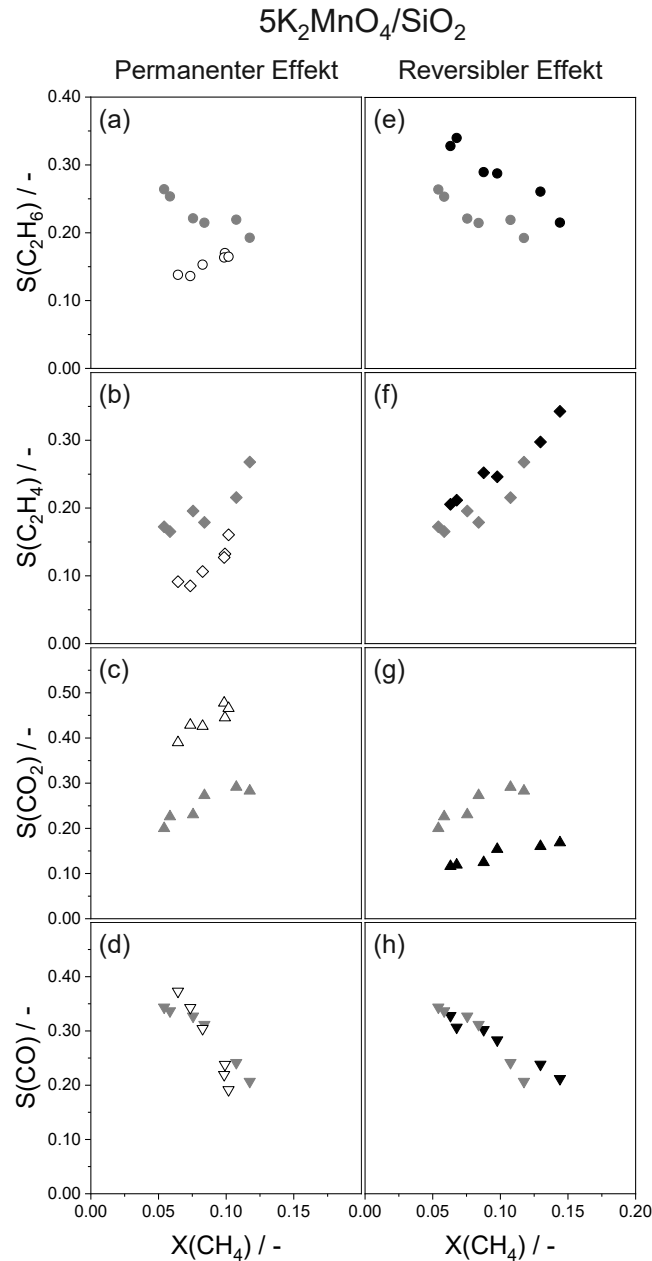


Abbildung A-18 Selektivitäts-Umsatz-Diagramme für die O_2 -OCM-Reaktion an $5K_2MnO_4/SiO_2$ mit 0 und 30 vol% H_2O . (a-d) Daten aus dem 1. trockenem Zyklus (weiße Symbole) und nach ca. 95 Stunden unter trockenem Reaktionsbedingungen (graue Symbole) zur Veranschaulichung des permanenten Wassereffektes; (e-h) Daten nach ca. 95 Stunden unter trockenem Reaktionsbedingungen (graue Symbole) und nach ca. 100 Stunden unter nassen Reaktionsbedingungen (schwarze Symbole) zur Veranschaulichung des reversiblen Wassereffektes; $800\text{ }^\circ\text{C}$, $CH_4/O_2 = 8$, 40 vol% CH_4 , $0.4 \leq X(O_2) \leq 1.0$.

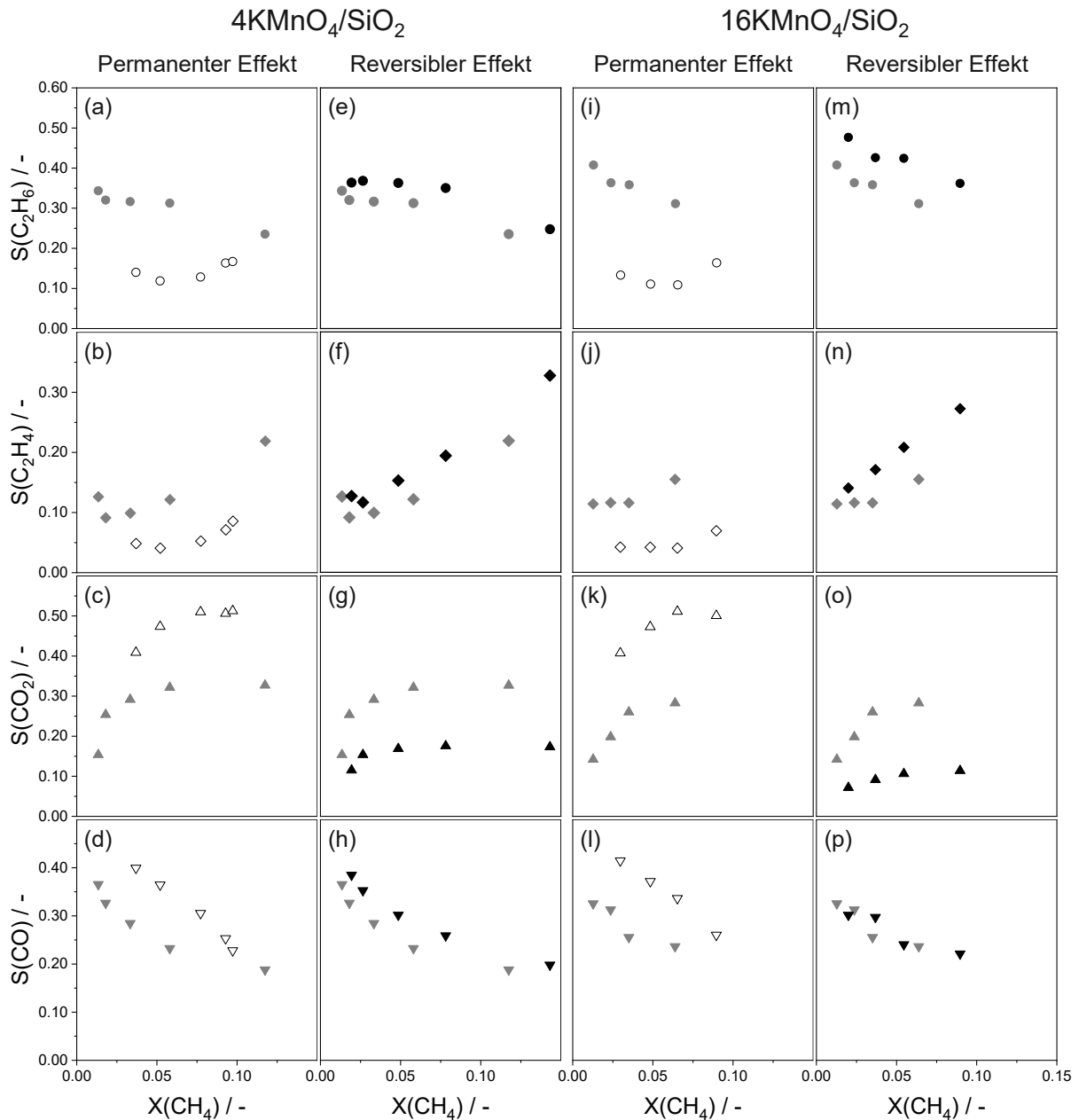


Abbildung A-19 Selektivitäts-Umsatz-Diagramme für die O_2 -OCM-Reaktion an $4KMnO_4/SiO_2$ und $16KMnO_4/SiO_2$ mit 0 und 30 vol% H_2O . (a-d, i-l) Daten aus dem 1. trockenen Zyklus (weiße Symbole) und nach ca. 114 Stunden unter trockenen Reaktionsbedingungen (graue Symbole) zur Veranschaulichung des permanenten Wassereffektes; (e-h, m-p) Daten nach ca. 114 Stunden unter trockenen Reaktionsbedingungen (graue Symbole) und nach ca. 120 Stunden unter nassen Reaktionsbedingungen (schwarze Symbole) zur Veranschaulichung des reversiblen Wassereffektes; $800\text{ }^\circ\text{C}$, $CH_4/O_2 = 8$, 40 vol% CH_4 , $0.1 \leq X(O_2) \leq 1.0$.

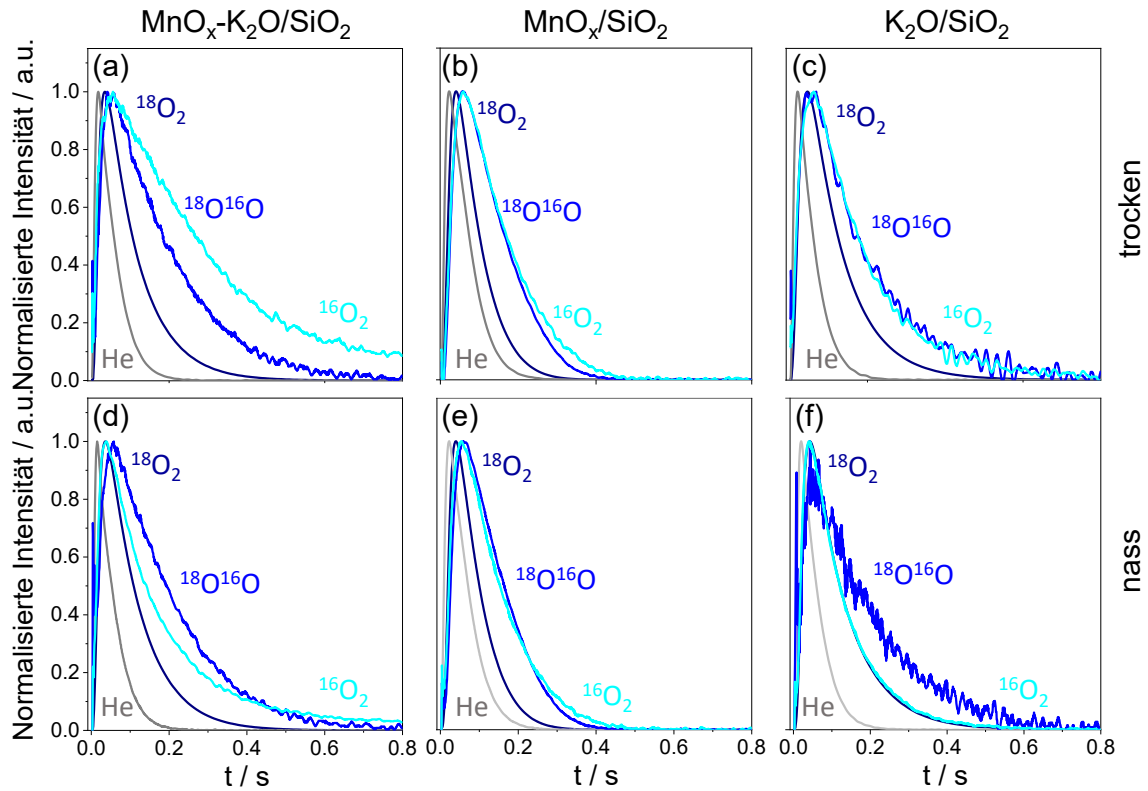


Abbildung A-20 Normalisierte transiente Antwortsignale von kohlenstoffhaltigen Produkten nach einem Puls von (a-c) $\text{CH}_4/^{18}\text{O}_2/\text{He} = 8/1/2$ bzw. (d-f) $\text{CH}_4/^{18}\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 8/1/0.85/2$. 800 °C an verschiedenen Katalysatoren.

Liste der Publikationen und der wissenschaftlichen Beiträge

Publikationen

Z. Aydin, A. Zanina, V. A. Kondratenko, J. Rabeah, J. Li, J. Chen, Y. Li, G. Jiang, H. Lund, S. Bartling, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Effects of N₂O and water on the activity and selectivity in the oxidative coupling of methane over Mn-Na₂WO₄/SiO₂: Role of oxygen species*. ACS Catal. **2022**, 12, 1298-1309.

Z. Aydin, A. Zanina, V. A. Kondratenko, R. Eckelt, S. Bartling, H. Lund, N. Rockstroh, C. R. Kreyenschulte, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Elucidating the effects of individual components in K_xMnO_y/SiO₂ and water on selectivity enhancement in the oxidative coupling of methane*. Catal. Sci. Technol. **2021**, 11, 5827-38.

Z. Aydin, V. A. Kondratenko, H. Lund, S. Bartling, C. R. Kreyenschulte, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Revisiting activity- and selectivity-enhancing effects of water in the oxidative coupling of methane over MnO_x-Na₂WO₄/SiO₂ and proving for other materials*. ACS Catal. **2020**, 10, 8751-8764.

Vorträge

Z. Aydin, D. Linke, V. A. Kondratenko, E. V. Kondratenko, *Mechanistic insights into the role of surface oxygen species in the oxidative coupling of methane*. 17th International Congress on Catalysis in San Diego, USA, 14. - 19. Juni 2020, Corona-bedingt abgesagt.

Z. Aydin, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Catalyst activity and selectivity improvement by water addition in the oxidative coupling of methane over different catalysts*. 14th European Congress on Catalysis – EuroCat-2019, Aachen, 18. - 23. August 2019.

Poster

Z. Aydin, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Investigation of the effects of oxidant and water on the oxidative coupling of methane over MnO_x-Na₂WO₄/SiO₂*. 54. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 16. - 19. März 2021, online-Konferenz.

Z. Aydin, D. Linke, V. A. Kondratenko, E. V. Kondratenko, *Mechanistic insights into surface oxygen species in the course of the oxidative coupling of methane*. 53. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 11. - 13. März 2020, Corona-bedingt abgesagt.

Z. Aydin, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Investigation of the effect of water on catalyst activity and product selectivity in the oxidative coupling of methane*. 52. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 13. - 15. März 2019.

Z. Aydin, D. Linke, E. V. Kondratenko, *The role of water and alkaline dopants in the oxidative coupling of methane over Mn-M₂(Na, K or Rb)WO_x/SiO₂*. 51. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 14. - 16. März 2018.

Lebenslauf

Geburtstag: 11.07.1988
Geburtsort: Varto, Türkei

Promotion

08/2017 – 12/2021 Promotionsstudium, Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock

Betreuer: Herr Prof. Dr. K. Müller

Externer Betreuer: Herr Prof. Dr. E. V. Kondratenko

Studium

04/2014 – 05/2016 Masterstudium der Verfahrenstechnik, RWTH Aachen

Titel der Arbeit: *„Herstellung und Charakterisierung hybrider Microtubes auf CNT-Basis“*

Abschluss: Master of Science

10/2008 – 03/2014 Bachelorstudium des Maschinenbaus, RWTH Aachen

Titel der Arbeit: *„Modellgestützte Optimierung des membran-basierten Biowasserstoff-Upgradings“*

Abschluss: Bachelor of Science

Schule

02/2001 – 12/2008 Allgemeine Hochschulreife, Städtisches Gymnasium Eschweiler

08/1999 – 02/2001 Leibniz-Gymnasium Dortmund