

Synthese von hochoberflächigen Metalloxiden und geträgerten Metalloxid-Katalysatoren für die Oxidative Kupplung von Methan

vorgelegt von

Dipl. Chem. Miriam Klapproth

geb. in Berlin

von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Thomas Friedrich, TU Berlin

Gutachter: Prof. Dr. Arne Thomas, TU Berlin

Gutachter: Prof. Dr. Michael Wark, Universität Oldenburg

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 20.12.2017

Berlin 2018

Für meine Eltern

Danksagung

Ich möchte mich bei allen Menschen herzlich bedanken, die mich während meiner Doktorarbeit begleitet und mich bei der Anfertigung sowie Gelingen dieser maßgeblich unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr. Arne Thomas gilt mein besonderer Dank für die Möglichkeit zur Durchführung meiner Promotion in seinem Arbeitskreis und die stetige Betreuung mit konstruktiven Diskussionen während meiner Doktorarbeit. Es war mir eine Ehre im AK Thomas arbeiten zu dürfen. Ebenso möchte ich mich bei Dr. Frank Rosowski für die produktive Zusammenarbeit und die Möglichkeit ein Teil des BasCat-Teams zu sein bedanken. Bei Herrn Prof. Dr. Michael Wark möchte ich mich für die Übernahme des Zweitgutachters und bei Herrn Prof. Thomas Friedrich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes recht herzlich bedanken. Ebenfalls danke ich Prof. Dr. Reinhard Schomäcker für die zusätzliche Unterstützung im katalytischen Teil der Arbeit.

Ein großer Dank gilt auch Samira Parishan, Julia Bauer und Dr. Michael Geske für die zahlreichen katalytischen Tests und die große Unterstützung in der wissenschaftlichen Diskussion der Ergebnisse. Des Weiteren möchte ich Christoph Fahrenson, Dr. Caren Göbel und Harald Linke für die zahlreichen Messungen danken, die manchmal gefühlt kein Ende gefunden haben.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Thomas und der BasCat-Gruppe danke ich für die unvergessliche Zeit und stets kollegiale Zusammenarbeit. Insbesondere möchte ich meinen Kollegen und Bürotischnachbarn Daniel Hagemeyer, Matthias Trunk, Thomas Langenhahn, Nicolas Chaoui, Amitava Archarjya, Ha Vu Le, Dr. Johannes Schmidt, Dr. Jérôme Roeser, Christina Eichenauer, Maria Unterweger, Dr. Sabrina Fischer, Dr. Kamalakannan Kailasam, Dr. Elham Baktash und Dr. Hefeng Cheng für die super Arbeitsatmosphäre und das immer offene Ohr bei auftretenden Problemstellungen danken. Den AK Thomas- und BasCat-Ladies Sophie Kücken, Michaela König, Viktoria Mainka, Sarah Vogl, Stephanie Linke, Verena Stempel und Julia Bauer danke ich für die vielen amüsanten Abende. Ich bin sehr froh, dass ich euch kennenlernen durfte. Anne Svilarov und Svetlana Barg möchte ich für die große Unterstützung in organisatorischen Angelegenheiten aller Art danken. Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Studenten Aleks Arinchtein, Julian Janke und Benjamin Rudolph, die meine Arbeit an Ergebnissen und Erkenntnissen zusätzlich bereichert haben.

Ein großer Dank gebührt auch meinen Freunden Janina Kopernik, Selina Altenkirch, Elias Bassil, Florian Poppmann, Markus Moritz, Stefan Rudi, Sebastian Bihl, Charlotte Wille, Alexander Stier, Hai Phi

Tang, Dai Quy Phan und vielen Weiteren, mit denen ich viele schöne Momente erleben durfte und die unter anderem meine gesamte Universitätszeit zu etwas Besonderem gemacht haben.

Zum Schluss möchte ich mich ganz herzlich bei meiner Familie bedanken, insbesondere bei meinen Eltern, Sabine und Dieter, die mich immer in jeder Hinsicht unterstützt haben und mir stets zur Seite standen. Ein besonders herzlicher Dank gilt aber auch meinem Freund Marc für seine unendliche Unterstützung und Liebe seit nun bald elf Jahren.

Kurzzusammenfassung

Methan, welches den Hauptbestandteil von Biogas und Erdgas darstellt, wird als einer der zukünftigen alternativen Rohstoffe zu Erdöl gehandelt. Bis heute wird Methan vorwiegend als Brennstoff für die Energieerzeugung verwendet. Eine weitere indirekte Anwendung ist die Synthese von hochwertigen Kohlenwasserstoffen über das aufwendig hergestellte Synthesegas, welches aus Methan hergestellt wird. Direkte Umsetzungen, wie z.B. die oxidative Kupplung von Methan (OCM) zu Ethylen, werden aufgrund von Einsparungen an Produktionsschritten und Energiekosten, im Vergleich zu indirekten Umwandlungen, als wesentlich erfolgsversprechender angesehen. Dennoch hat die OCM bis heute noch keine industrielle Anwendung gefunden. Eine der größten Hürden liegt in der industriellen Anwendbarkeit der benötigten Katalysatoren. Die Herausforderung in der Entwicklung von geeigneten Katalysatoren besteht darin, hochaktive, -selektive und -stabile Materialien zu finden. In den letzten Jahren wurden viele Katalysatoren für den Einsatz in der OCM getestet, wobei sich SiO_2 -geträgertes $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{Na}_2\text{WO}_4$ als einer der erfolgversprechendsten Kandidaten für die Kommerzialisierung hervorgetan hat. Trotz intensiver Forschung erwies sich die Charakterisierung und Lokalisierung der aktiven Spezies, durch das komplexe trimetallische System und die auftretenden Phasenänderungen während der Katalyse, als schwierig.

In der vorliegenden Doktorarbeit wurden verschiedene poröse Metalloxide und geträgerte Metalloxid-Katalysatoren hergestellt und für die OCM getestet. Hierbei lag der Fokus der Arbeit nicht nur auf der Optimierung des vielversprechenden Katalysatorsystems $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$, sondern vor allem auf der Untersuchung des Einflusses der Katalysatorstruktur und einzelner Metallkomponenten auf die katalytische Aktivität. Die Variation des nanostrukturierten SiO_2 -Trägers (KIT-6, SBA-15, Silika-Monolithe) sowie die Veränderung der Metalloxidzusammensetzung zeigte einen direkten Einfluss auf die kristallinen Phasen, Morphologie und Oberfläche des Katalysators. Dies hatte ebenso eine Änderung der Reaktivität in der OCM zur Folge. Um den Einfluss des SiO_2 -Trägermaterials auszuschließen wurden unter anderem reine Metalloxidkatalysatoren synthetisiert, wobei ein geordnetes mesoporöses WO_3 bzw. Mn_2O_3 als Träger verwendet wurde. Durch unterschiedliche Beladungen der Metalloxid-Träger konnte deutlich gezeigt werden, dass Na bzw. Na_2WO_4 einen direkten Einfluss auf die Selektivitäten in der OCM hat und unverzichtbar für eine hohe katalytische Gesamtaktivität ist.

Als weiterer Katalysator für die OCM wurden im Rahmen der Arbeit La_2O_3 -Nanostäbe synthetisiert. Hierbei wurden der Einfluss der Morphologie, Oberfläche und Stabilität unterschiedlich geformter La_2O_3 -Nanostäbe auf die Aktivität in der OCM untersucht und mit kommerziellem La_2O_3 -Pulver sowie dem

SiO₂-geträgerten Mn_xO_y/Na₂WO₄-Katalysator verglichen. Die Untersuchungen zeigten, dass die Nanostabstruktur wichtig ist, um langzeitstabile und -aktive Katalysatoren zu erhalten. Dabei hatte die Form selbst keinen Einfluss auf die Selektivität zu C₂-Produkten bei relevanten Reaktionstemperaturen. Die Nanostabstruktur fungierte demnach nur als „struktureller Präkursor“, um auch unter Reaktionsbedingungen weiterhin eine hohe Oberfläche zu erhalten.

Neben der OCM hat ebenso die Synthesegas-zu-Ethanol (StE) Reaktion in den letzten Jahren vermehrt durch die Nutzung von EtOH als alternativen Kraftstoff an Interesse gewonnen. Für das Verfahren wurden diverse Materialien untersucht, wobei Rh-basierte Katalysatoren mit Mangan als Promotor das größte Potenzial zeigten. Im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit wurde der erste reine Rh/Mn-Katalysator synthetisiert und katalytisch mit einem SiO₂-geträgerten Rh/Mn-Katalysator verglichen. Hierbei erwies sich der SiO₂-freie Katalysator in ersten katalytischen Tests als sehr vielversprechend mit deutlichen Verbesserungen in der Selektivität zu dem Produkt Ethanol.

Inhaltsverzeichnis

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	XI
1. Einleitung.....	1
1.1. Porosität.....	3
1.2. Synthese von porösen Materialien	7
1.2.1. Sol-Gel-Methode.....	7
1.2.2. Hartes Templatieren	9
1.3. Katalytische Reaktionen	12
1.3.1. Oxidative Kupplung von Methan	12
1.3.2. Synthesegas-zu-Ethanol Reaktion.....	21
2. Motivation und Zielsetzung.....	25
3. Ergebnisse und Diskussionen	27
3.1. SiO ₂ -geträgertes Mn _x O _y /Na ₂ WO ₄ für die oxidative Kupplung von Methan.....	27
3.1.1. Synthese und Charakterisierung von porösen SiO ₂ -Materialien	27
3.1.2. Synthese und Anwendung von unterschiedlichen Mn _x O _y /Na ₂ WO ₄ /SiO ₂ -Katalysatoren	32
3.1.2.1. Variation des porösen SiO ₂ -Trägers in Mn _x O _y /Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	32
3.1.2.2. Variation der Na-Komponente in Mn _x O _y /Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	37
3.2. Hochoberflächige Metalloxide für die Katalyse	45
3.2.1. Synthese und Charakterisierung von porösen Wolframoxiden.....	45
3.2.1.1. Porös geordnetes WO ₃ zur Anwendung in der oxidativen Kupplung von Methan	55
3.2.2. Synthese und Charakterisierung von porösen Manganoxiden.....	70
3.2.2.1. Porös geordnetes Mn ₂ O ₃ zur Anwendung in der oxidativen Kupplung von Methan	77
3.2.2.2. Rhodium geträgert auf porösem Mn ₂ O ₃ für die Synthesegas-zu-Ethanol Reaktion	87
3.3. La ₂ O ₃ -Nanostäbe für die oxidative Kupplung von Methan.....	93
4. Zusammenfassung und Ausblick.....	104
5. Experimenteller Teil.....	109
5.1. Synthesen.....	109
5.1.1. Synthesen von porösen SiO ₂ -Materialien.....	109
5.1.2. Synthesen von SiO ₂ -geträgerten Mn _x O _y /Na ₂ WO ₄ -Katalysatoren	109
5.1.3. Synthesen von porösem WO ₃	111
5.1.4. Synthesen zur Beladung von porösen WO ₃ -Trägern mit Mn und Na	112
5.1.5. Synthesen von porösem Mn ₂ O ₃	113
5.1.6. Synthese zur Beladung von porösen Mn ₂ O ₃ -Trägern mit W	114
5.1.7. Synthese zur Beladung eines porösen Mn ₂ O ₃ -Trägers mit Rh.....	115

5.1.8. Synthese von La ₂ O ₃ -Nanostäben	115
5.2. Katalytische Tests	116
5.2.1. Reine Metalloxide und SiO ₂ -geträgerte Mn _x O _y /Na ₂ WO ₄ -Katalysatoren	116
5.2.2. Rh/Mn-Katalysatoren	116
5.2.3. La ₂ O ₃ -Katalysatoren	117
5.2.4. Kalkulierung der Umsätze und Selektivitäten der Katalyse	117
5.3. Charakterisierungsmethoden	118
5.3.1. Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD)	118
5.3.2. In-situ Pulver-Röntgendiffraktometrie (in-situ XRD)	118
5.3.3. N ₂ -Sorptionmessungen	118
5.3.4. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	119
5.3.5. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	119
5.3.6. Optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES)	119
5.3.7. Raman-Spektroskopie	120
5.3.8. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	120
6. Anhang	121
6.1. SiO ₂ -geträgertes Mn _x O _y /Na ₂ WO ₄ für die OCM	121
6.2. Synthese und Charakterisierung von porösen Wolframoxiden	125
6.3. Poröse geordnetes WO ₃ zur Anwendung in der OCM	129
6.4. Synthese und Charakterisierung von porösen Manganoxiden	135
6.5. Porös geordnetes Mn ₂ O ₃ zur Anwendung in der OCM	137
6.6. Rhodium geträgert auf porösem Mn ₂ O ₃ für die StE-Reaktion	141
7. Literaturverzeichnis	142

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

θ	Theta
Abb.	Abbildung
ADF-RTEM	<i>engl. Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy</i> , annulare Dunkelfeld-Rastertransmissionselektronenmikroskopie
atm.	atmosphärisch
a.u.	<i>engl. arbitrary units</i> , willkürliche Einheit
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
cc	cm ³ , Kubikzentimeter
DFT	<i>engl. Density Functional Theory</i>
d _p	Porendurchmesser
DRM	<i>engl. Dry Reforming of Methane</i> , Trockenreformierung von Methan
DSC	<i>engl. Differential Scanning Calorimetry</i> , dynamische Differenzkalorimetrie
d _w	Wanddurchmesser
EDX	<i>engl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> , Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EPR	<i>engl. Electron Paramagnetic Resonance</i> , Elektronenspinresonanz
<i>et al.</i>	<i>lat. et alii</i> , und Andere
Gew.-%	Gewichtsprozent
h	Stunden
HDPE	<i>engl. High Density Polyethylene</i>
HER	<i>engl. Hydrogen Evolution Reaction</i> , Wasserstoffevolutionsreaktion
HTP	<i>engl. hydrated tungsten peroxide</i> , [WO ₂ (O ₂) H ₂ O] · nH ₂ O
ICP-OES	<i>engl. inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i> , optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasma
IUPAC	<i>engl. International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
PWS	Phosphorwolframsäure
Kap.	Kapitel
LDPE	<i>engl. Low Density Polyethylene</i>
LLDPE	<i>engl. Linear Low-Density Polyethylene</i>

LIFS	<i>engl. Laser Induced Fluorescence Spectroscopy</i> , Laser-induzierte Fluoreszenzspektroskopie
O ₂ -TPD	<i>engl. Oxygen-Temperature-Programmed Desorption</i> , temperaturprogrammierte O ₂ -Desorption
OCM	<i>engl. Oxidative Coupling of Methane</i> , Oxidative Kupplung von Methan
s.	siehe
SAXRD	<i>engl. Small Angle X-Ray Diffraction</i> , Pulver-Röntgendiffraktogramm bei kleinen Winkeln
REM	<i>engl. Scanning Electron Microscopy</i> , Rasterelektronenmikroskopie
RTEM	<i>engl. Scanning Transmission Electron Microscopy</i> , Rastertransmissionselektronenmikroskopie
S _{BET}	BET-Oberfläche
SM	Silika-Monolith, SiO ₂ -Monolith
StE	<i>engl. Syngas-to-Ethanol</i> , Synthesegas-zu-Ethanol
Tab.	Tabelle
TAP	<i>engl. Temporal Analysis of Products</i> , zeitliche Analyse von Produkten
TEM	<i>engl. Transmission Electron Microscopy</i> , Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethoxysilan, Tetraethylorthosilikat
TGA	<i>engl. Thermogravimetric Analysis</i> , thermogravimetrische Analyse
TMOS	Tetramethoxysilan, Tetramethylorthosilikat
V _p	Porenvolumen
WAXRD	<i>engl. Wide Angle X-Ray Diffraction</i> , Pulver-Röntgendiffraktogramm bei großen Winkeln
WGS	<i>engl. Water-Gas Shift</i> , Wassergas-Shift, Wassergas-Konvertierung
XPS	<i>engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> , Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	<i>engl. X-Ray Diffraction</i> , Röntgenbeugung, Röntgendiffraktogramm

1. Einleitung

Lag die Bevölkerung der Erde 1984 noch bei 4,8 Milliarden Menschen, so liegt sie heute bereits bei 7,4 Milliarden und wird voraussichtlich bis 2050 auf 9,4 Milliarden steigen.^[1] Die steigende Weltbevölkerung und die damit verbundene wachsende Nachfrage nach fossilen Ressourcen führen dazu, dass erneuerbare Alternativen gefunden oder weitere fossile Quellen genutzt werden müssen, um eine Versorgung der Weltbevölkerung zukünftig gewährleisten zu können.

Eine Alternative zur fossilen Ressource Erdöl bietet z.B. Methan, das in großen Mengen in Erdgas vorkommt. Bis heute wird es vorwiegend als Brennstoff für die Energieerzeugung genutzt. Des Weiteren wird Methan zur Erzeugung von Wasserstoff und Synthesegas für die Synthese von Ammoniak bzw. Methanol, verschiedenen Alkanen, Olefinen und Alkoholen verwendet, wobei das Potenzial für die Herstellung von weiteren Verbindungen, wie z.B. Ethan und flüssigen Kohlenwasserstoffen, bis heute nicht ausgenutzt wurde.^[2] Das liegt überwiegend an der schlechten Effizienz der einzelnen Prozesse, die eine Kommerzialisierung in der Industrie verhindern. Dabei würde Methan eine sehr gute Alternative für die Herstellung von verschiedenen Chemikalien über indirekte oder direkte Methoden bieten. Neben Erdgas gibt es viele weitere Quellen, die Methan als alternative Ressource weiterhin attraktiv machen. Eine zusätzliche natürliche Quelle ist z.B. festes Methanhydrat, welches durch Komprimierung von Methan bei hohem Druck und niedrigen Temperaturen am Meeresboden gebildet wird. Das weltweite Vorkommen wird auf 500 – 2.500 Gigatonnen^[3] geschätzt. Im Vergleich dazu betragen die nachgewiesenen Kohlereserven circa 900 Gigatonnen.^[4] Erste Förderungsversuche des Methanhydrates sind bereits unternommen worden, wobei die Freisetzung von Methan in die Atmosphäre bei der Gewinnung und damit die zusätzliche Belastung der Umwelt ein zu lösendes Problem und Risiko darstellen. Nicht fossil-generiertes Methan kann in Form von Biogas über die Vergärung von z.B. anfallendem Tiermist oder Bioabfall unter anaeroben Bedingungen in Biogasanlagen gewonnen werden.^[5]

Die teilweise schlechte Effizienz bei katalytischen Prozessen zur Umsetzung von Methan führen unter anderem zur Verschwendung des Gases. Erdgas, das als Begleitgas bei der Erdölförderung auftritt, wird in den meisten Fällen wegen zu hoher Aufbereitungskosten von der Erdölindustrie abgefackelt (s. Abb. 1). 2011 lag die Menge an abgefackelten Erdgas laut der Global Gas Flaring Reduction Partnership bei 140 Milliarden m³, was 4,2 % der jährlich geförderten Menge an Erdgas auf der Welt entspricht und zu der starken Luftverschmutzung beiträgt.^[6] Für die Produktion von Verbindungen aus Methan ist es daher

essentiell, aktive Katalysatoren zu finden, um die Reaktionszeit und Effektivität der Prozesse zu erhöhen, den Energieverbrauch zu minimieren und die Nutzung von Methan als alternativen Rohstoff für die Industrie attraktiver zu machen. Vor allem die Produktion von Ethylen durch die oxidative Kupplung von Methan (OCM) bietet eine attraktive direkte Methode zur Umwandlung von Methan in höhere Kohlenwasserstoffe, was die Herstellungsmöglichkeiten von hochwertigen, chemischen Produkten wie z.B. Polymeren erweitern würde. In den letzten Jahren hat zudem die Produktion von Kraftstoffen wie Ethanol erheblich an Aufmerksamkeit gewonnen. Dieses kann über eine indirekte Methode, wie die Synthesegas-zu-Ethanol (StE) Reaktion, aus Methan gewonnen werden kann.



Abb. 1: Abfacklung von Erdgas bei der Erdölförderung im Nigerdelta in Afrika.^[7]

Eine Aktivitätssteigerung der benötigten Katalysatoren kann z.B. über definierte nanoporöse Strukturen mit hoher spezifischer Oberfläche (S_{BET}) oder unter Verwendung eines Trägers, der eine bessere Verteilung der aktiven Komponenten ermöglicht, erreicht werden. Vor allem nanostrukturierte Katalysatoren sind dafür bekannt, dass sie einzigartige physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen können, die im Volumenmaterial nicht zu beobachten sind.^[8] Neben strukturellen Veränderungen, die in den meisten Fällen kostspielig sind, ist es auch wichtig, durch hoch aktive Komponenten in einem Katalysator die Produktausbeute zu verbessern bzw. den Energieverbrauch zu minimieren. Damit kann insgesamt die Effektivität eines Prozesses weiter optimiert werden.

In den folgenden Kapiteln werden verschiedene Methoden zur Synthese und Charakterisierung von porösen Materialien sowie deren Anwendungen in der OCM- und StE-Reaktion vorgestellt.

1.1. Porosität

Unter Porosität versteht man den Gesamthohlraumanteil eines Materials. Die Klassifizierung des Hohlraums bzw. seiner Poren ist ein wichtiges Thema in der Materialforschung. Vor allem das weltweite Interesse an Umweltschutz und Energieeinsparungen hat die Forschung an porösen Materialien in zahlreichen Anwendungen, wie z.B. der Katalyse, Separation, Isolierung, Sensorik und Chromatographie vorangetrieben.^[9] Poröse Materialien können Poren unterschiedlicher Größe und Geometrie aufweisen, die unter gleichen Reaktionsbedingungen auf unterschiedliche Weise in den jeweiligen Anwendungen reagieren.^[10] Daher ist es wichtig, poröse Materialien z.B. auf ihre innere Geometrie und Porengröße zu untersuchen, um die physikalischen Prozesse im Material zu verstehen.^[11] Es wurden zahlreiche Studien durchgeführt aus denen verschiedene Methoden entwickelt wurden, um poröse Materialien zu kategorisieren.^[12–15] Eine Möglichkeit ist die Einstufung der Poren nach ihrer Zugänglichkeit (Abb. 2).^[14] Es gibt offene Poren, die mit der Oberfläche in Verbindung stehen und für mögliche Reaktanten zugänglich sind (b, c, d, e, f), sowie Poren, die nur an einer Seite geöffnet sind und damit als blinde Poren bezeichnet werden (b und f). Ebenso gibt es geschlossene Poren (a), die z.B. durch ein Kollabieren der porösen Struktur entstehen und keine Verbindung zur äußeren Oberfläche besitzen, jedoch zusätzlich die mechanischen Eigenschaften des Materials beeinflussen können. Neben der Porosität kann ebenfalls die Rauheit der Oberfläche (g) betrachtet werden, die jedoch nicht zur Porosität beiträgt.

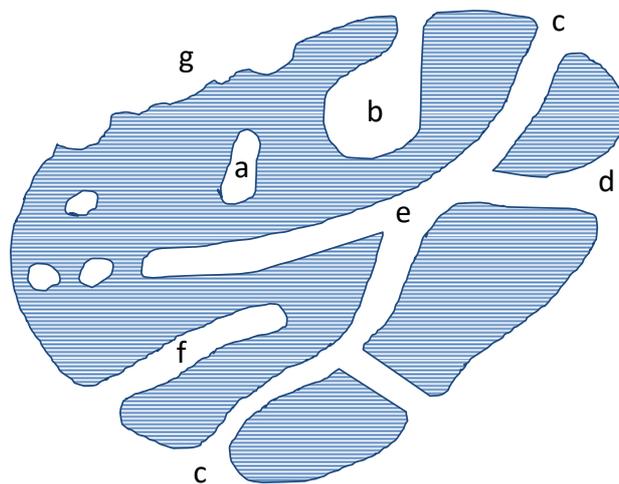


Abb. 2: Porenklassifizierung nach ihrer Zugänglichkeit von der Umgebung nach IUPAC. Reproduziert mit Genehmigung von De Gruyter.^[14]

Neben der Zugänglichkeit können Poren ebenso anhand ihrer Geometrie klassifiziert werden. So gibt es beispielsweise zylindrische, schlitzförmige und kegelförmige Poren. Diese Art der Klassifizierung führt jedoch meist zu starken Vereinfachungen und basiert mit auftretenden Unregelmäßigkeiten in der Geometrie oft auf Modellsysteme.^[10] Eine weitere Möglichkeit ist die Poren nach ihren Größen zu klassifizieren, was 1985 durch die IUPAC eingeführt wurde. Die Porengrößen wurden in Makroporen größer als 50 nm, Mesoporen von 2 - 50 nm und Mikroporen kleiner als 2 nm eingeteilt (Abb. 3).^[16]

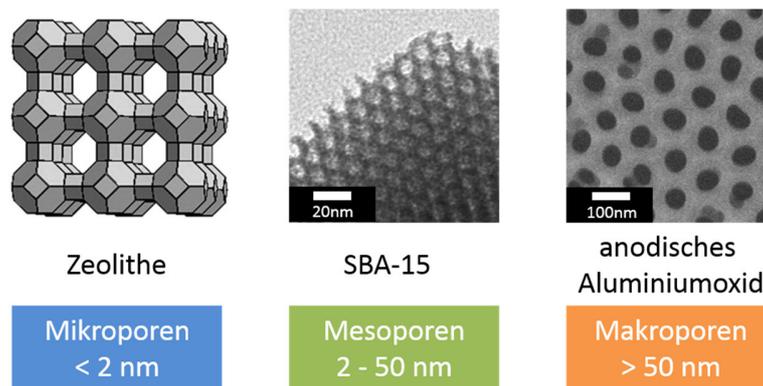


Abb. 3: Einteilung der Porengrößen nach IUPAC mit Beispielen.^[17,18]

Mittels Gasadsorptionsmessungen ist es möglich, eine Vielzahl von porösen Materialien über die Physisorption von Gasen zu untersuchen. Dabei wird die physikalische Adsorption genutzt, um das Porenvolumen, die spezifische Oberfläche und die Porengrößenverteilung zu bestimmen, wobei am häufigsten Stickstoff als Adsorptionsmittel verwendet wird. Bei Porengrößen im mikroporösen Bereich wird neben Stickstoff ebenso Krypton als Adsorptionsmittel eingesetzt. Da die Bestimmung von Makroporen die Sorptionsmessung im hohen Druckbereich an ihre Grenzen führt, wird zur Bestimmung dieser die Quecksilberporosimetrie verwendet.

Um ein poröses Material mittels N_2 -Sorptionsmessungen zu untersuchen, wird dieses zuvor bei erhöhter Temperatur (z.B. 120 °C) unter Vakuum ausgeheizt, um adsorbierte Gasmoleküle auf der Oberfläche zu entfernen. Anschließend wird die Probe in einer Messzelle mit einem flüssigen Stickstoffbad auf eine Temperatur von -196 °C abgekühlt und eine definierte Menge an N_2 -Gas in die Messzelle eingeführt. Die Menge an adsorbiertem Gas auf der Oberfläche des zu untersuchenden Materials wird dabei über die Veränderung des Gasdrucks in der Messzelle kalkuliert. Durch die Auftragung der adsorbierten Gasmenge als Funktion des relativen Gasdrucks p/p_0 ergibt sich eine sogenannte Adsorptionsisotherme. Ist das komplette Volumen in der Messzelle gefüllt, ergibt die folgende stufenweise Abnahme des Drucks eine

Desorptionsisotherme. Die erhaltenen Adsorptions-Desorptions-Isothermen werden nach IUPAC in sechs Typen eingeteilt (Abb. 4a).^[16] Eine Typ I-Isotherme zeigt einen konkaven Verlauf zur p/p_0 -Achse (Porenvolumen bei $p/p_0 < 0,1$ gefüllt) und ist charakteristisch für mikroporöse Feststoffe mit relativ kleinen Außenflächen, wobei die Begrenzungsaufnahme durch das zugängliche Mikroporenvolumen und nicht durch die innere Oberfläche bestimmt wird. Eine Typ II-Isotherme ist charakteristisch für makroporöse oder nicht poröse Materialien. Dabei bezeichnet der Punkt „B“ den Beginn des fast linearen Mittelabschnitts der Isotherme, bei der die Bedeckung mit einer Monoschicht vollständig ist und die mehrschichtige Adsorption der Gasmoleküle beginnt. Charakteristisch für mesoporöse Materialien ist die Typ IV-Isotherme mit ihrer Hystereseschleife, die im mehrschichtigen Bereich der Physisorption auftritt und mit Kapillarkondensation des Gases in den Mesoporen verbunden ist. Ebenso, wie bei der Typ II-Isotherme, wird der niedrige Druckbereich der Typ IV-Isotherme der Monoschicht-Multischicht-Adsorption zugeschrieben (Punkt B). Die Typ III- und V-Isotherme sind ein Sonderfall der Typ II- und IV-Isotherme und kommen durch schwache Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen zustande.

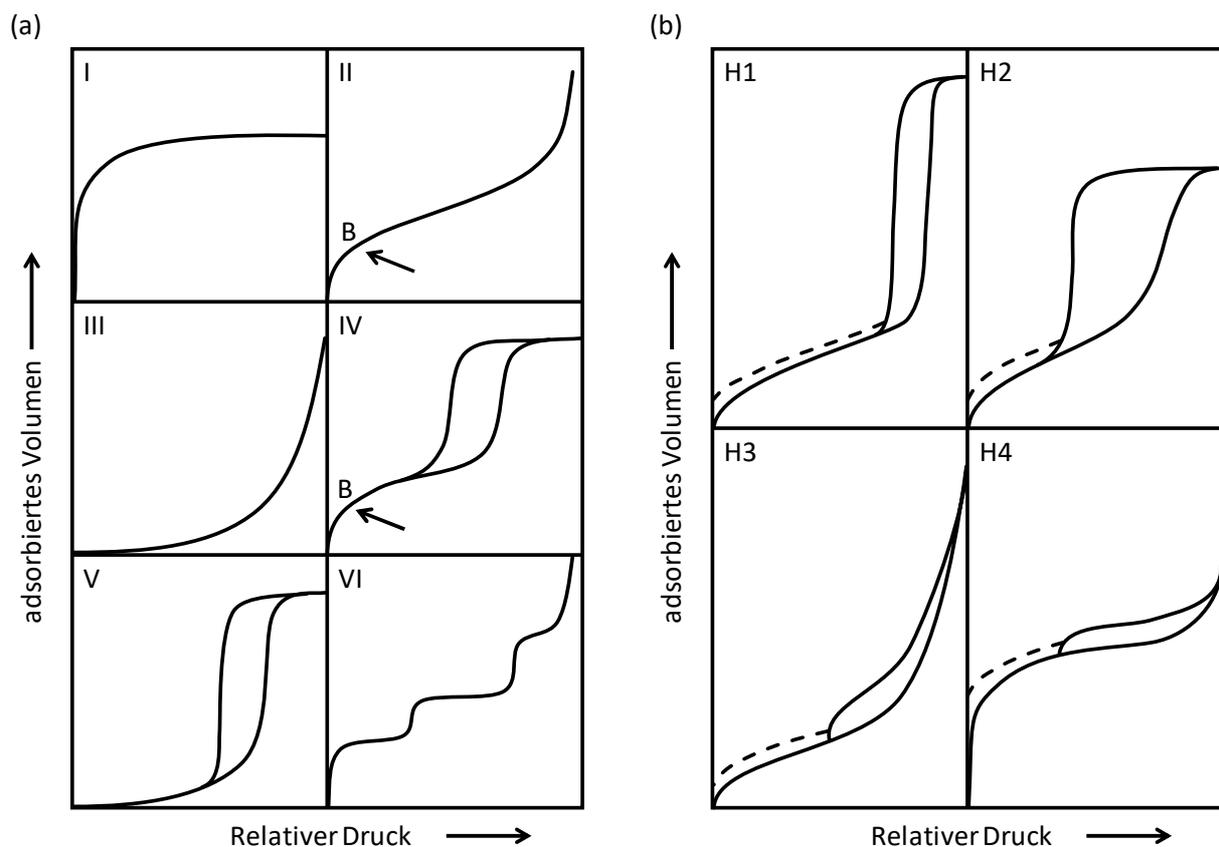


Abb. 4: Charakterisierung von Isothermen (a) und deren Hysteresen (b) nach IUPAC. Reproduziert mit Genehmigung von De Gruyter.^[16]

Die Typ VI-Isotherme ist charakteristisch für eine mehrschichtige stufenweise Adsorption des Adsorptionsmittels auf der Oberfläche eines nicht porösen Materials. Dabei stellt die Stufenhöhe die Monoschichtkapazität für jede adsorbierte Schicht dar und bleibt im einfachsten Fall für zwei oder drei adsorbierte Schichten nahezu konstant. Ebenso wie die Isothermen können die auftretenden Hystereseschleifen eine gewisse Vielfalt an Formen aufweisen (s. Abb. 4b). Dabei werden die Formen oft spezifischen Porenstrukturen zugeordnet. Eine allgemeine Klassifizierung der Hysterese wurde durch IUPAC^[16] eingeführt und basiert auf einer früheren Klassifizierung von de Boer^[19]. Die H1-Hysterese wird mit porösen Materialien assoziiert, die aus gut definierten zylindrischen Porenkanälen oder Agglomeraten aus starr miteinander verbundenen Partikeln mit kompakten gleichförmigen Sphären aufgebaut sind. Eine H2-Schleife ist charakteristisch für Systeme, die eine weniger gut definierte Porengröße und -form aufweisen. Die H3-Schleife mit einer nicht limitierten Adsorption bei hohen relativen Drücken wird bei Aggregaten aus lose zusammenhängenden Partikeln (plattenförmig), die zu schlitzförmigen Poren führen, beobachtet. Eine H4-Schleife wird schmalen und schlitzförmigen Poren zugeordnet.

Zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche von porösen Materialien kann die BET-Methode, entwickelt von Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller^[20], angewendet werden. Die BET-Methode ist eine Erweiterung der Langmuir-Theorie^[21], wobei folgende Annahmen gemacht werden:

- (a) Die gasförmigen Moleküle verhalten sich ideal.
- (b) Die Adsorption findet in mehreren Schichten statt.
- (b) Alle Sorptionsplätze sind gleichwertig.
- (c) Es gibt keine Wechselwirkung zwischen benachbarten adsorbierten Spezies.

Anhand dieser Annahmen gilt folgender Zusammenhang in der BET-Gleichung:

$$\frac{p/p_0}{n(1 - p/p_0)} = \frac{C - 1}{n_m \cdot C} \cdot (p/p_0) + \frac{1}{n_m \cdot C} \quad (1)$$

Dabei bezeichnet n die gesamte Menge des adsorbierten Gases, n_m die Menge der adsorbierten Moleküle in der Monoschicht, p/p_0 den relativen Druck und C die BET-Konstante, die sich über die Adsorptions- und Kondensationsenthalpie definiert. Wird die linke Seite der BET-Gleichung gegen p/p_0 (meistens im Bereich von $0,1 \leq p/p_0 \leq 0,3$) aufgetragen, ergibt sich eine lineare Gerade, mit der der Achsenabschnitt n_m und die Konstante C bestimmt werden können. Durch die Gleichung (2) ist es dann möglich, die spezifische

Oberfläche S_{BET} zu berechnen, wobei N_A die Avogadro-Konstante und σ die mittlere Oberfläche eines einzelnen adsorbierten Moleküls darstellt.

$$S_{BET} = n_m \cdot \sigma \cdot N_A \quad (2)$$

Zur Bestimmung des Porendurchmessers d_p von porösen Materialien werden Verteilungsfunktionen verwendet, wobei das adsorbierte Volumen (V_{ads}) in Abhängigkeit zum Porendurchmesser beschrieben wird. Dabei wird die Porengrößenverteilung über die Auftragung von V_{ads}/d_p gegen den Porendurchmesser d_p erhalten. Die nach Elliott Barret, Leslie Joyner und Paul Halenda benannte BJH-Methode^[22] liefert z.B. einen Algorithmus zur Berechnung dieser Verteilungsfunktion und wird häufig bei N_2 -Sorptionsmessungen als Standardmethode eingesetzt. Sie basiert auf der Annahme, dass die Poren eine zylindrische Form haben und nutzt die Ausgangsdaten der Adsorptionsisotherme. Eine modernere Möglichkeit zur Bestimmung von Porengrößen stellt die Dichtefunktionaltheorie^[23] (DFT) dar, wobei die ungefähre Angabe der Porengeometrie entscheidend ist. Die Berechnungen der DFT-Methode basieren auf den Prinzipien der statistischen Thermodynamik, die die makroskopischen Eigenschaften und das molekulare Verhalten eines Stoffes in Verbindung bringen kann. Dabei gibt sie die thermodynamischen Eigenschaften der Flüssigkeit auf der Oberfläche sowie in den Poren realistisch wieder, da sie sowohl flüssig-flüssig- als auch flüssig-fest-Wechselwirkungen berücksichtigt.

1.2. Synthese von porösen Materialien

1.2.1. Sol-Gel-Methode

1864 wurde der Begriff „Sol-Gel“ erstmals von Graham^[24] durch seine Arbeit mit Kieselsäuren eingeführt. Die Sol-Gel-Methode ist allgemein ein nasschemisches Verfahren zur Herstellung von porösen festen Materialien aus molekularen Präkursoren über die Bildung von kolloidalen Partikeln (Sol) und anschließender Verbindung dieser zu einem Netzwerk (Gel) (s. Abb. 5).^[25] Diese Art der Präparation wird vorwiegend zur Herstellung von reinen anorganischen und hybriden anorganischen-organischen Netzwerken^[26–28] sowie organischen Systemen^[29] eingesetzt. Durch unterschiedliche Weiterverarbeitung der Sole können Pulver (z.B. Nanopartikel), Filme oder Monolithe erhalten werden. Je nach Art des Präkursors kann die Sol-Gel-Methode in zwei Klassen eingeteilt werden, anorganische Präkursoren (Metallsalze) und Alkoxid-Präkursoren. Anwendung findet die Methode unter anderem für die Synthese von porösen SiO_2 -Materialien, wobei die am häufigsten verwendeten Präkursoren die Alkoxysilane

Einleitung

Tetramethoxysilan (TMOS) oder Tetraethoxysilan (TEOS) sind. Nakanishi *et al.*^[30] verwendete z.B. Alkoxysilane zur Herstellung von hierarchisch porösen Silika-Monolithen über das Sol-Gel-Verfahren, die als Säulen in der Flüssigkeitschromatographie verwendet wurden.

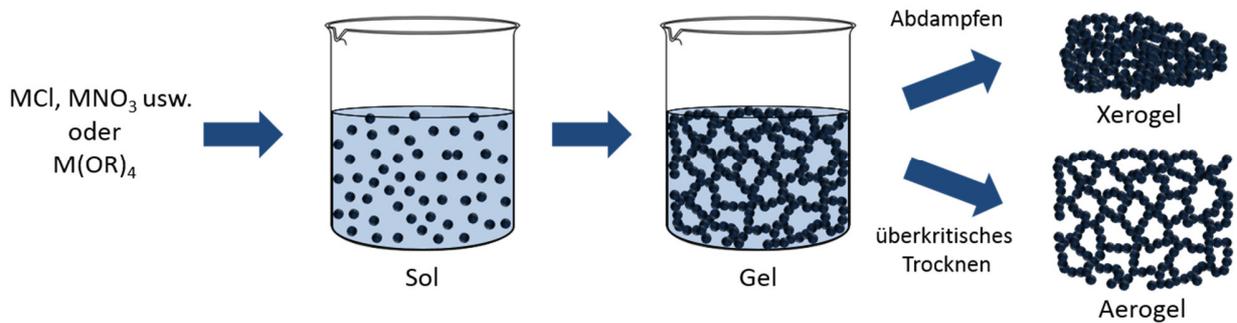
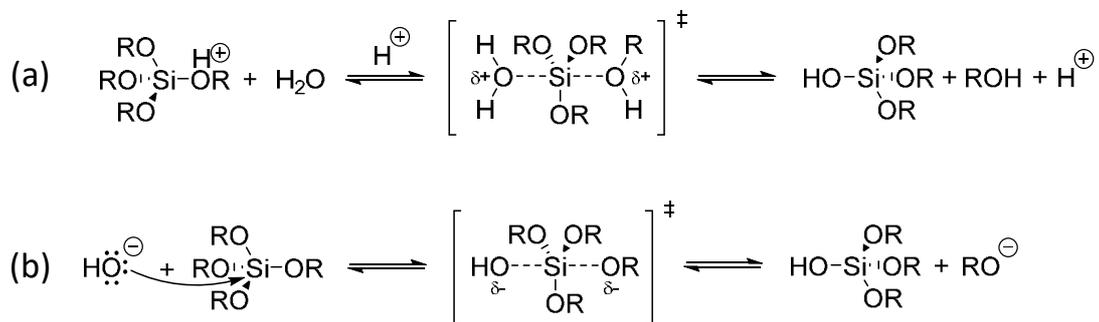


Abb. 5: Schematische Darstellung der verschiedenen Stufen der Sol-Gel-Methode.

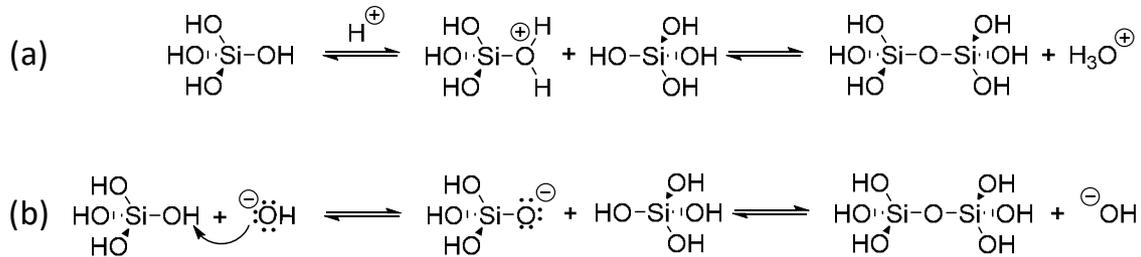
Der Sol-Gel-Prozess kann Base- oder Säure-katalysiert durchgeführt werden, wobei die Art der Katalyse die resultierende Struktur beeinflusst. Der erste Schritt des Verfahrens ist die Hydrolyse der Alkoxid-Präkursoren, wobei Alkoxygruppen durch Hydroxylgruppen substituiert werden (Gelierung, Schema 1).



Schema 1: Mechanismus der ersten Säure- (a) oder Base-katalysierten (b) Hydrolyse am Bsp. von $\text{Si}(\text{OR})_4$.^[31]

Dabei kommt es bei einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion zur Ausbildung eines Übergangszustandes, dessen Stabilität über die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt wird und somit Einfluss auf die Eigenschaften bzw. Bildungsgeschwindigkeit des Gels hat. Im Säure-katalysierten Fall nimmt mit zunehmenden Grad der Hydrolyse die Reaktionsgeschwindigkeit ab, da der zunehmend positiv geladene Übergangszustand aufgrund des Verlustes der Donoreigenschaften der Alkoxygruppen instabiler wird. Im Gegensatz dazu nimmt im Base-katalysierten Fall der Hydrolyse die Reaktionsgeschwindigkeit zu, da der gebildete negativ geladene Übergangszustand durch die Akzeptor-Eigenschaft der Hydroxylgruppe zunehmend stabilisiert

wird. Der nächste Schritt der Polymerisation ist die Kondensationsreaktion der hydratisierten Alkoxid-Präkursoren (Schema 2).



Schema 2: (a) sauer und (b) basisch katalysierte Kondensationsreaktion der hydratisierten Alkoxid-Präkursoren am Bsp. von $\text{Si}(\text{OH})_4$.^[31]

In der sauer bzw. basisch katalysierten Kondensationsreaktion bildet sich durch Reaktion des hydratisierten Alkoxid-Präkursors mit einem Proton bzw. Hydroxidion eine geladene Zwischenstufe, die anschließend langsam mit einem ungeladenen Tetrahydroxysilan, unter Bildung einer verbrückenden Oxid-Bindung, reagiert. Das daraus erhaltene Gel ist ein Polymer mit dreidimensional vernetzten Poren, in denen sich Lösemittel befindet. Nach der Bildung des Gels erfolgt eine Trocknung mit eventueller anschließender Kalzinierung, wodurch ein poröses Oxid erhalten wird. Durch Trocknung bei unterschiedlichen Bedingungen können Materialien mit verschiedenen Eigenschaften erhalten werden. Wird die Trocknung z.B. bei hohen Drücken und Temperaturen, d.h. im überkritischen Zustand, durchgeführt, resultiert ein Aerogel. Wird jedoch bei normalem Druck getrocknet so wird ein Xerogel erhalten. Zeigt das Aerogel weiterhin die beim Sol-Gel-Prozess entstandene poröse Materialstruktur, so kommt es beim Xerogel durch die hohen Kapillarkräfte des Lösemittels in den Poren zu erheblichen Änderungen der Struktur, die mit einer Abnahme der Porosität verbunden ist.

1.2.2. Hartes Templatieren

Seit der Entdeckung der geordneten mesoporösen Silika MCM-41^[32,33] und SBA-15^[34] in den 1990ern, wurden die Synthesen, Charakterisierungen und Anwendungen von mesoporösen Materialien enorm weiter entwickelt.^[35,36] Sie besitzen aufgrund ihrer attraktiven Eigenschaften, wie hohe Oberflächen, einstellbare Porengrößen, verschiedene Morphologien (Hohlkugeln, Nanopartikel, Nanodrähte usw.) und Zusammensetzungen, einen großen potentiellen Anwendungsbereich, unter anderem in der Katalyse, Gasadsorption, als chemische Sensoren und in Lithium-Ionen-Batterien.^[37-41] Vor allem mesoporöse Metalloxide weisen durch ihre hohen Oberflächen, hoch geordneten Strukturen mit kristallinen Wänden und thermischen Stabilität einzigartige optische, magnetische und elektrische Eigenschaften auf.^[42-47]

Die Herstellung von geordneten mesoporösen Silika und Metalloxiden ist über unterschiedliche Templatierungsmethoden möglich. Dabei dienen „harte“ oder „weiche“ Template als sogenannte Formvorlagen. Die Synthese von geordneten mesoporösen Silika-Strukturen wird im Allgemeinen über das weiche Templatieren durchgeführt. Dabei werden spezifische Tenside oder Polymere als „weiche“ Template verwendet, die in Lösung Mizellen bilden und die zu bildende Struktur bei Zugabe eines Silika-Präkursors vorgeben. Bei einer typischen Synthese lagert sich zuerst ein Silika-Präkursor, wie z.B. TEOS, um die gebildeten Mizellen eines „weichen“ Templates in Lösung an. Danach wird durch anschließende Lösemittelextraktion bzw. Kalzinierung unter Luft das „weiche“ Templat entfernt. Die erhaltenen mesoporösen Silika sind durch hohe Oberflächen von bis zu $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, geordneten Nanoporen, einer hohen thermischen Stabilität und geringen katalytischen Aktivität gekennzeichnet, was sie sehr attraktiv für die Anwendung als Träger in der Katalyse macht.^[48] Vor allem in der heterogenen Katalyse ist die Adsorption von Molekülen auf der Katalysatoroberfläche ein elementarer Prozess, bei dem die chemischen Bindungen der Reaktanten aktiviert werden. Da die Geschwindigkeit der Produktbildung eine Funktion der verfügbaren Oberfläche des Katalysators ist, folgt daraus, dass je Größer die Menge an zugänglicher Oberfläche für die Reaktanten, desto höher ist der Durchsatz. Anders als die geordneten mesoporösen Silika können viele Materialien, wie z.B. mesoporöse kristalline Übergangsmetalloxide, nicht über das „weiche“ Templatieren hergestellt werden. Im Vergleich zu den Siliziumalkoxiden ist die Hydrolyse und Kondensation von Übergangsmetallalkoxiden wesentlich schwieriger zu kontrollieren.^[47] Ebenso weisen die erhaltenen Metalloxide nach Entfernung des „weichen“ Templates nur amorphe oder halbkristalline Strukturen vor, die eine geringe thermische Stabilität besitzen und somit bei einer weiteren thermischen Kristallisation kollabieren.^[49,50] Geordnete mesoporöse Metalloxide können über das harte Templatieren unter Verwendung von sogenannten „harten“ Templaten, wie z.B. die mesoporösen Silika KIT-6 oder SBA-15, synthetisiert werden.^[51,52] KIT-6^[53] (3D $Ia3d$ kubische Mesostruktur) und SBA-15^[54] (2D $p6mm$ hexagonale Struktur) besitzen hoch geordnete Strukturen mit einer einheitlichen Porengrößenverteilung und bieten daher ein gut geeignetes „hartes“ Templat für die Synthese von mesoporösen Metalloxiden mit einer definierten Porenstruktur. Die Synthese von porösen Materialien über das harte Templatieren bietet mehrere Vorteile: (a) Die kleinsten Merkmale der replizierten Nanomaterialien haben Durchmesser von weniger als 10 nm; (b) die replizierten Materialien besitzen je nach Templat dreidimensional verbundene Gerüste oder über kleine Säulen verbundene Nanodrähte, die durch Replizieren der Mikro- oder Mesoporen des Templates geformt wurden, was zu einer hohen Oberfläche und gleichmäßigen Porengrößenverteilung der Materialien führt; (c) die Mesostruktur kann über die Wahl des Templates variiert werden; (d) die nanostrukturierten Materialien mit kristallinen

Gerüsten können durch Hochtemperaturbehandlungen erhalten werden, während sie durch das Templat geschützt werden; und (e) das „harte“ Templat umgeht im Vergleich zum weichen Templatieren die Notwendigkeit der Kontrollierung des Hydrolyse- und Kondensationsprozesses der anorganischen Präkursoren und die Anordnung der Tenside bzw. Polymere mit der anorganischen Spezies, wodurch es für eine Vielzahl von Materialien anwendbar ist.^[51] Das Prinzip des harten Templatieren ist in Abb. 6 am Beispiel von SBA-15 und KIT-6 dargestellt. Das geordnet poröse Templat wird über eine Imprägnierung mit einer Präkursorlösung befüllt, gefolgt von einer thermischen Behandlung zur Formung des gewünschten Metalloxids (MOx-Replika) in den Poren und anschließender Entfernung des Templates durch Herauslösen der Silika-Struktur mit einer wässrigen NaOH- oder HF-Lösung.

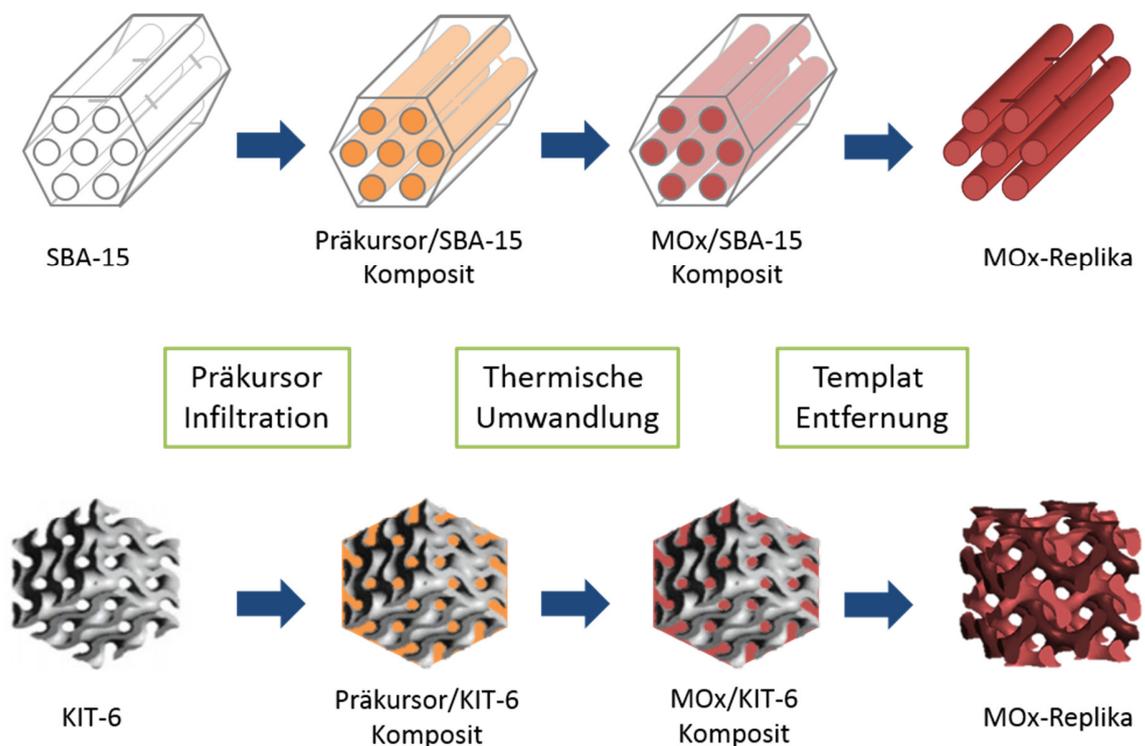


Abb. 6: Hartes Templatieren zur Synthese von geordnet porösen Metalloxiden.

Die Imprägnierung mit der Präkursorlösung kann auf zwei Arten durchgeführt werden: eine Nassimprägnierung (*engl. wet impregnation*) oder Trockenimprägnierung (*engl. dry impregnation* oder *incipient wetness impregnation*) (s. Abb. 7).^[52] Bei der Nassimprägnierung wird das „harte“ Templat in einer verdünnten Lösung des Präkursors dispergiert, wobei die Präkursor-Spezies in die Poren diffundiert und dort an den Porenwänden adsorbiert wird. Anschließend wird das Präkursor/Templat-Komposit abfiltriert und thermisch behandelt. Diese Art der Imprägnierung führt oft zu einer begrenzten Beladung

mit dem jeweiligen Präkursor und benötigt daher meist mehrere Wiederholungsschritte. Bei der Trockenimprägnierung wird eine konzentrierte Präkursorlösung zur direkten Imprägnierung verwendet, wobei das Gesamtvolumen der Lösung auf das Porenvolumen des Templates begrenzt ist.

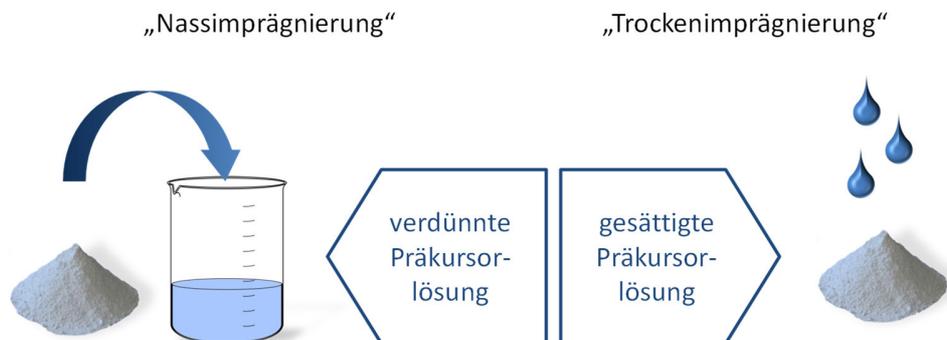


Abb. 7: Schematische Darstellung der Nass- und Trockenimprägnierungs-Methode zur Infiltrierung der Präkursorlösung in die poröse Template-Matrix.

Hierbei werden die Kapillarkräfte genutzt, um die Präkursorlösung vollständig in die Poren eindringen zu lassen und ein Abscheiden des Präkursors auf der äußeren Oberfläche des Templates zu vermeiden. Nach Trocknung und Kalzinierung des Präkursor/Template-Komposits kommt es oft zur Kontraktion der Präkursorart durch Strukturänderungen des Präkursors innerhalb der Poren, wodurch es zu einer unvollständigen Befüllung der gewünschten Replika-Struktur des Metalloxids kommt und somit ein mehrmaliges Imprägnieren ebenso erforderlich ist. Ursprünglich wurde das harte Template zur Herstellung von porösen Kohlenstoffstrukturen verwendet.^[55] Erst später erweiterte sich die Anwendung auf die Synthese von porösen Metalloxiden, wobei mesoporöse Silika oder Kohlenstoffe als harte Templates verwendet wurden^[56].

1.3. Katalytische Reaktionen

1.3.1. Oxidative Kupplung von Methan

Methan (CH_4), das z.B. in Biogas und je nach Quelle zu 75 - 99 %^[57] in Erdgas vorliegt, ist eines der häufigsten fossilen Ressourcen, das unter anderem bei der Erdölförderung anfällt. In indirekten und direkten Methoden kann CH_4 zur weiteren Produktion von hochwertigen Kohlenwasserstoffen verwendet werden (s. Abb. 8).^[2] Bis heute ist die Dampfreformierung der größte kommerzialisierte chemische Prozess für den Erdgasumsatz, wobei das Synthesegas bestehend aus CO und H_2 hergestellt wird.^[58] Synthesegas findet Anwendung in der Synthese von Methanol^[59] und von verschiedenen Alkanen,

Olefinen und Alkoholen über die Fischer-Tropsch-Synthese^[60]. Weitere Möglichkeiten zur Herstellung von Synthesegas ist die partielle Oxidation oder Trockenreformierung von Methan. Der erhaltene Wasserstoff aus der Synthesegas-Produktion findet unter anderem Anwendung in der Herstellung von Ammoniak über das Haber-Bosch-Verfahren.^[2,61] Die hoch endothermen Reaktionen und der teure Synthesegas-Produktionsschritt machen die indirekten Umwandlungen von CH_4 wesentlich unattraktiver im Vergleich zu den direkten Umwandlungen. Direkte Methoden sind unter anderem die Synthese von Methanol und Formaldehyd, von Ethylen über die oxidative Kupplung von Methan (OCM) und von Aromaten sowie Wasserstoff über die Dehydrierung, die jedoch alle bis heute keine industrielle Anwendung aufgrund ihrer geringen Effizienz gefunden haben.^[2]

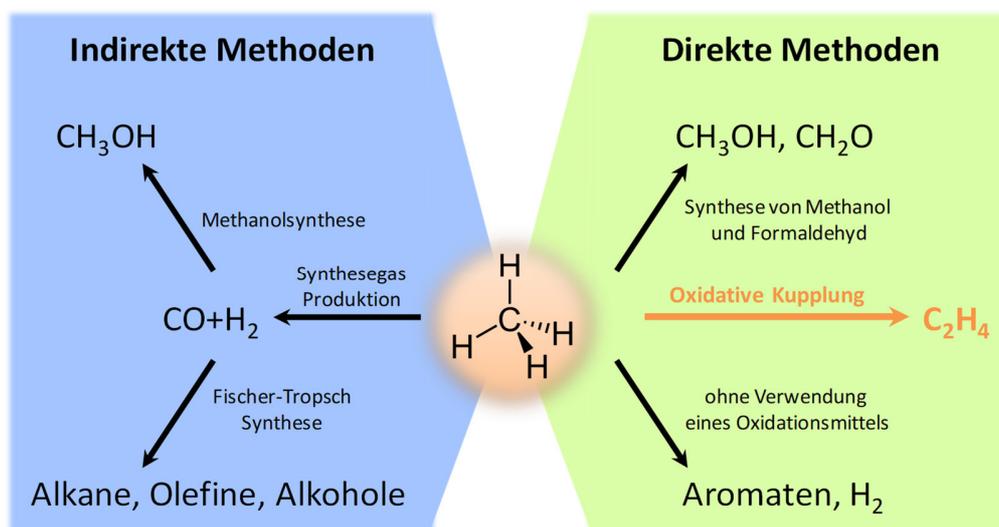
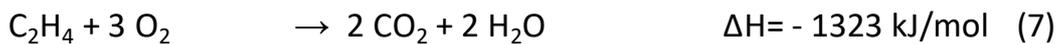


Abb. 8: Indirekte und direkte Methoden zur Weiterverwendung von CH_4 .^[2,62]

Die Produktion von Ethylen über die OCM ist eines der anspruchsvollsten Themen auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse und bietet eine attraktive direkte Methode zur Umwandlung von CH_4 in höhere Kohlenwasserstoffe wie Ethylen und Ethan für die chemische Industrie. Eine industrielle Kommerzialisierung der OCM würde CH_4 als Rohstoff in bestehende Produktionskreisläufe einbinden. Ethylen ist eines der wichtigsten Ausgangsstoffe der petrochemischen Industrie und wird bis heute über das thermische oder katalytische Cracken von Erdöl hergestellt. Weltweit wurden 2016 mehr als 150 Millionen t Ethylen^[63] verbraucht, wobei zu den direkten Anwendungen die Herstellung von Polyethylen-Kunststoffen, wie HDPE, LLDPE und LDPE, sowie petrochemische Zwischenprodukte, die wiederum hauptsächlich zu Kunststoffen weiterverarbeitet werden, zählen.^[64] Die Abnahme an Erdölvorkommen in den nächsten 50 Jahren hat die Aufmerksamkeit vor allem auf alternative Produktionsverfahren gerichtet, die Rohstoffe, wie z.B. CH_4 , verwenden. Daher entwickelte sich die OCM,

die in den 1980igern entdeckt wurde, nach den ersten Pionierarbeiten von Keller und Bhasin^[65], Baerns und Hinsin^[66] sowie Ito und Lunsford^[67] zu einem viel untersuchten Thema in der Forschung.^[68] Neben der Umwandlung von CH₄ in wertschöpfende Produkte wie C₂-Kohlenwasserstoffe (C₂H₆ u. C₂H₄, Schema 3, Reaktionsgleichung 3 u. 4), sind die zu erwartenden Nebenreaktionen die Total- und Partialoxidation von CH₄ und deren C₂-Kopplungsprodukte zu CO₂ und CO (CO_x) (Schema 3, Reaktionsgleichung 5 - 8).



Schema 3: OCM-Reaktionen und mögliche Nebenreaktion zu CO_x-Produkten.^[69]

Weitere Reaktionsprodukte können C₂+ -Kohlenwasserstoffe wie Propan (C₃H₈) und Propylen (C₃H₆) sein. Die Schwierigkeit, einen aktiven, selektiven und stabilen Katalysator für die OCM-Reaktion zu finden, verhindert bis heute eine industrielle Anwendung. Die größte Herausforderung ist die Aktivierung von CH₄, da es das stabilste Kohlenwasserstoff mit den stärksten C-H-Bindungen ist und durch die tetraedrische Form keine Polarität aufweist.^[70] Die niedrige Aktivität der C-H-Bindungen und die thermische Stabilität von CH₄ führen zu hohen Reaktionstemperaturen von über 700 °C in der OCM, was zu unerwünschten Oberflächenreaktionen, Verbrennungsreaktionen, einer Abnahme der Kohlenwasserstoffbildung und einer Erhöhung der partiellen und totalen Oxidation von CH₄ zu CO_x führt. Zudem führen die hohen Reaktionstemperaturen zu Stabilitätsproblemen bei den verwendeten Katalysatoren, da diese in den meisten Fällen bei hohen Temperaturen in ihrer porösen Struktur kollabieren und es dadurch zur Deaktivierung für die weitere Reaktion kommt. Die OCM-Reaktion besitzt ein sehr komplexes Reaktionsnetzwerk, welches eine Vielzahl von Oberflächen- und Gasphasenreaktionen enthält (Abb. 9).^[71,72] Die Ausbeute an Ethan und Ethylen ist stark abhängig von den parallel und aufeinanderfolgenden Reaktionen zu Kohlenstoffoxiden. In Abb. 9 sind die möglichen Reaktionswege auf der Katalysatoroberfläche vereinfacht zusammengefasst. Hierbei zeigen die schwarz dargestellten Wege

die möglichen selektiven Reaktionen und die rot dargestellten Wege die möglichen unselektiven Reaktionen von Methan und deren Kupplungsprodukten mit Sauerstoff.

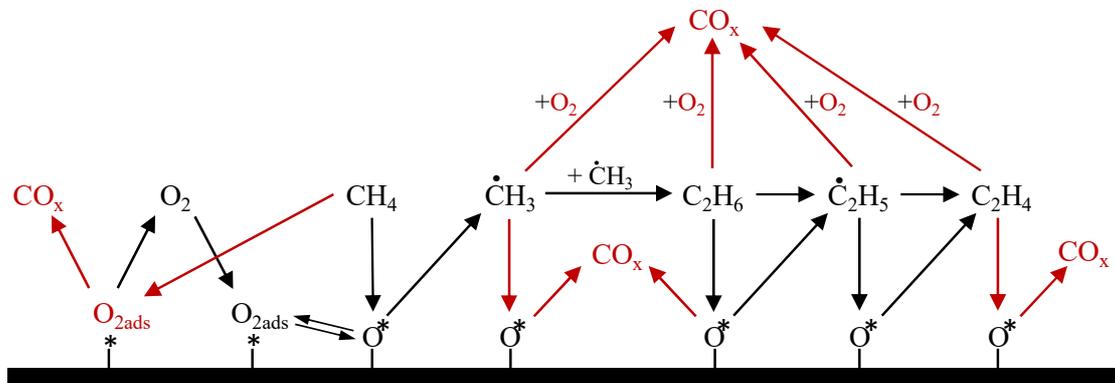


Abb. 9: Vereinfachtes Reaktionsnetzwerk für die oxidative Kupplung von Methan auf Oxiden.^[71,72] Darstellung reproduziert mit Genehmigung von Elsevier.^[71]

Die Reaktionsmechanismen auf der Katalysatoroberfläche und die exakte Zusammensetzung und Funktion der aktiven Zentren in der OCM-Reaktion sind bis heute nicht eindeutig aufgeklärt. Lee *et al.*^[73] und Sun *et al.*^[74] entwickelten kinetische Reaktionsmodelle für die Oberflächenreaktionen an einem $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ bzw. MgO -geträgerten Katalysator. Beide Modelle nehmen, trotz unterschiedlicher Katalysatoren, eine dissoziative Adsorption von Sauerstoff an einer freien Stelle des Katalysators (*) an, der im Gleichgewicht mit dem Sauerstoff in der Gasphase liegt. Die anschließende CH_4 -Aktivierung findet durch eine Oberflächenreaktion mit dem dissoziierten Sauerstoff (O^*) statt, wodurch Methylradikale in die Gasphase freigesetzt werden. Beck *et al.*^[71] konnten durch TAP-Messungen am $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ -Katalysator die Anwesenheit von zwei verschiedenen Sauerstoffspezies beobachten, die parallel auf der Katalysatoroberfläche existieren und unterschiedliche Reaktionswege durchlaufen. Eine der Spezies ist der schwach gebundene Sauerstoff ($\text{O}_{2\text{ads}}$), der zur CO_x Oxidationsprodukten führt. Die zweite Spezies ist ein stärker gebundener Sauerstoff (O^*), der für die selektive CH_4 -Aktivierung zum Methylradikal verantwortlich ist. Ebenso kamen Fleischer *et al.*^[72] zu dem Ergebnis, dass stark adsorbierter Sauerstoff oder integrierter Sauerstoff aus der Gitterstruktur für die selektive CH_4 -Aktivierung verantwortlich ist. Nach der Bildung des Methylradikals auf der Katalysatoroberfläche^[67,75] und dessen Desorption, kommt es zur schrittweisen Gasphasenreaktion zu Ethylen, wobei ebenso Nebenreaktionen mit Sauerstoff aus der Gasphase zu Kohlenstoffoxiden stattfinden können. In den letzten dreißig Jahren wurden viele Katalysatoren mit unterschiedlichen Zusammensetzungen für die katalytische Reaktion der OCM getestet (Abb. 10).^[68,76–79]

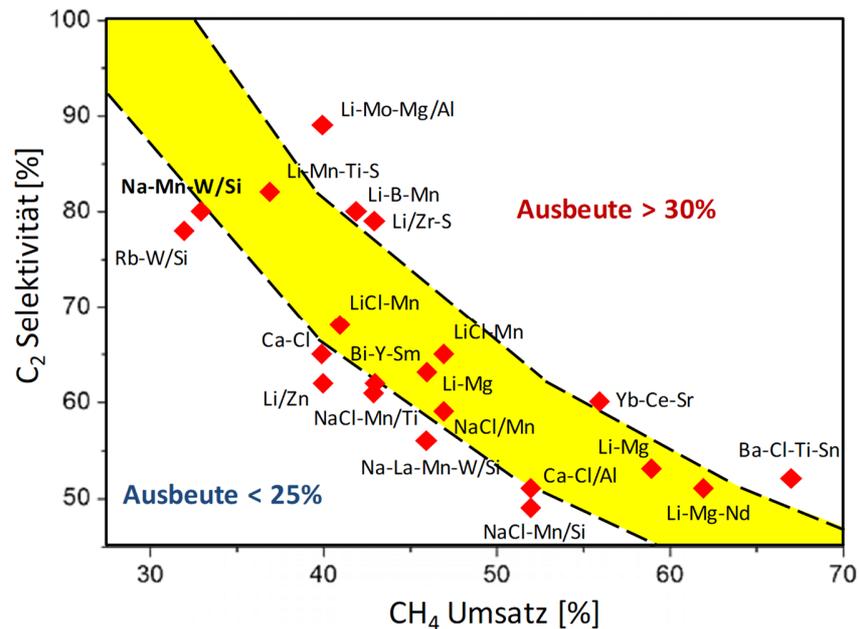


Abb. 10: Zusammensetzung von getesteten OCM-Katalysatoren mit C₂-Ausbeute $\geq 25\%$, die in der Literatur veröffentlicht wurden (getestet im Festbettreaktor, unter atm. Druck, 670 - 950 °C, $p_{CH_4}/p_{O_2} = 1,7 - 9,0$). Reproduziert mit Genehmigung von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.^[68]

Dabei wurde festgestellt, dass nur wenige Katalysatoren eine C₂-Ausbeute von über 20–25 % pro Durchgang^[80] zeigten und die dazu benötigten katalytischen Reaktionsbedingungen für die Industrie nicht anwendbar sind. Für die Entwicklung eines industriellen Prozesses sind mindestens 30 % Ausbeuten erforderlich.^[81] Bhasin *et al.*^[65] gaben an, dass Katalysatoren, die bei einem Temperaturbereich von 400 °C - 600 °C arbeiten können für den industriellen Betrieb von wesentlicher Bedeutung sind, obwohl die Materialien oft schlechte Langzeitstabilitäten bei diesen Reaktionsbedingungen zeigten. Als einer der stabilsten und zugleich leistungsfähigsten aktiven Katalysatoren in der OCM wird Mn_xO_y/Na₂WO₄ geträgert auf SiO₂ beschrieben^[82–88], der als erstes von Li und Mitarbeitern^[89–91] veröffentlicht wurde. Trotz hoher Arbeitstemperaturen von > 750 °C wird der geträgerte Katalysator als vielversprechender Kandidat für die Kommerzialisierung gesehen.^[26–31]

Zur weiteren Optimierung der Aktivität des Mn_xO_y/Na₂WO₄-Katalysators wurden an der TU Berlin von Yildiz *et al.*^[78,88,97–99] verschiedene poröse kommerziell erhältliche Silika und diverse Metalloxide als Träger getestet (Abb. 11). Es wurde festgestellt, dass SiO₂ die beste Trägervariante für den Katalysator darstellt. Allein durch die Verwendung von verschiedenen kommerziell erhältlichen SiO₂-Trägern konnte der CH₄-Umsatz bei gleichbleibender C₂-Selektivität wesentlich verbessert werden.

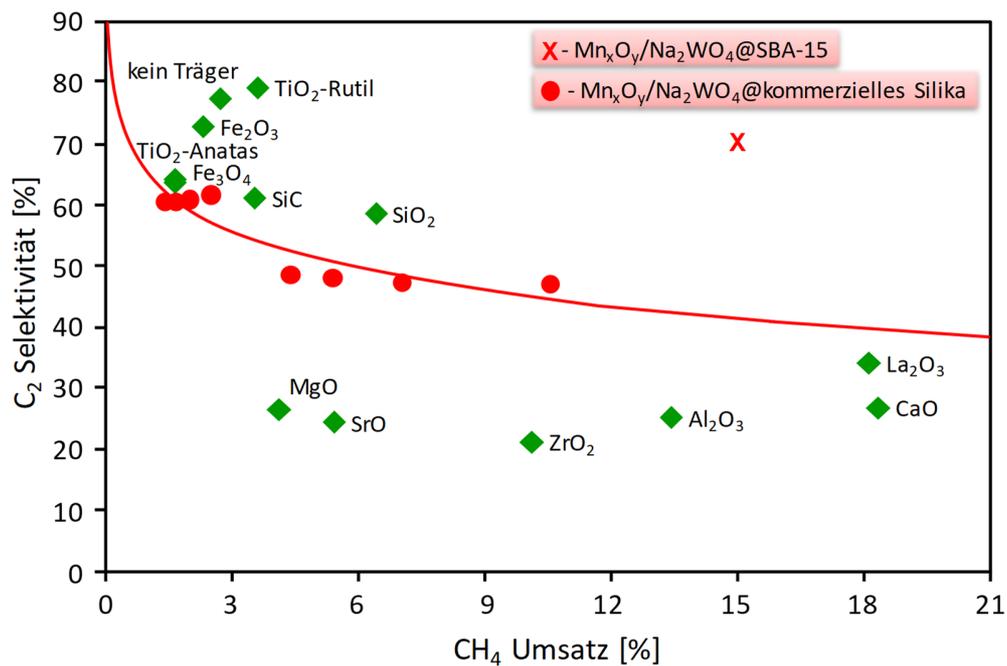


Abb. 11: Vergleich von verschiedenen geträgerten Mn_xO_y/Na_2WO_4 -Katalysatoren nach 16 h Laufzeit in der OCM (getestet im 6-fach Parallelreaktor, 750 °C, 50 mg Katalysator, Durchfluss 60 ml/min, $CH_4 : O_2 : N_2 = 4 : 1 : 4$). Reproduziert mit Genehmigung von Elsevier. ^[98]

Die Verwendung eines synthetisch hergestellten nanoporösen und geordneten SiO_2 -Trägers wie SBA-15, führte zu einer weiteren wesentlichen Verbesserung der Gesamtaktivität (Abb. 11). Die verwendete Standardmethode zur Synthese des Mn_xO_y/Na_2WO_4 -Katalysators mit 2,00 Gew.-% Mn, 3,13 Gew.-% W und 0,78 Gew.-% Na (durch Na_2WO_4 -Präkursor vorgegeben) geträgert auf kommerziellen bzw. nanostrukturierten SiO_2 ist in Abb. 12 dargestellt. Der SiO_2 -Träger wurde zuerst über eine Trockenimprägnierung mit einer wässrigen Manganacetat-Lösung ($Mn(OAc)_2$) beladen und nach Trocknung bei 75 °C in einer zweiten Imprägnierung mit einer wässrigen Lösung von Natriumwolframat Dihydrat ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) versetzt. Nach erneutem Trocknen bei 75 °C, wurde anschließend bei 750 °C für 1 h kalziniert. Die Kalzinierung führt zur Bildung des Mn_xO_y/Na_2WO_4 -Katalysators, wobei es ebenso zur Kristallisation des SiO_2 -Trägers und Kollabieren der porösen Struktur kommt. Besaß das verwendete SBA-15 und ein kommerzielles SiO_2 der BASF (D 11-10) vor der Beladung noch eine hohe BET-Oberfläche von 617 m^2/g bzw. 105 m^2/g , so zeigten die hergestellten Katalysatoren nach der Kalzinierung nur noch eine maximale BET-Oberfläche von 7 m^2/g .^[88] Das Kollabieren der porösen Strukturen wird hierbei durch die Umwandlung des amorphen SiO_2 -Trägers zu kristallinen α -Cristobalit bei 750 °C - 850 °C verursacht.^[84,88,91]

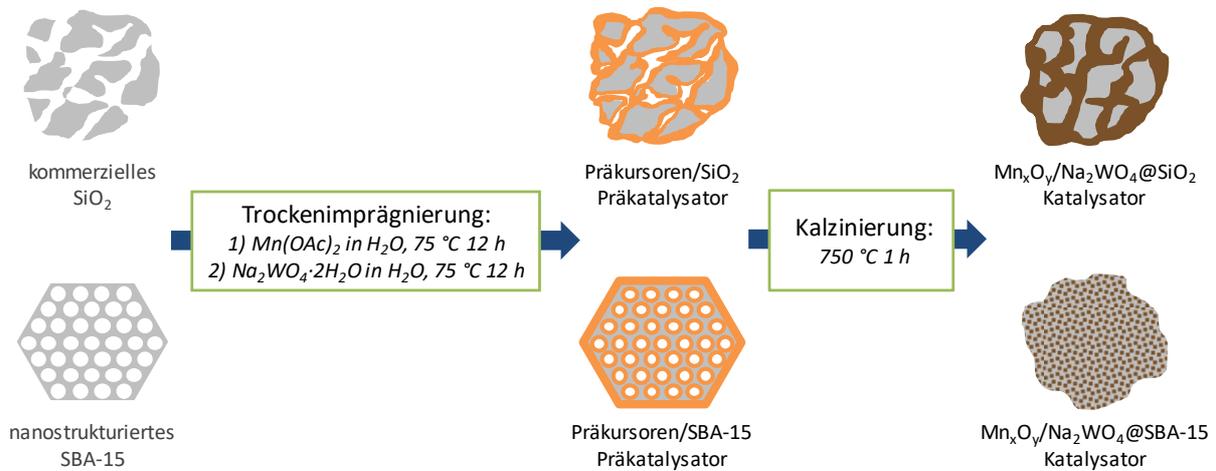


Abb. 12: Standardsynthesemethode von Mn_xO_y/Na₂WO₄-Katalysator geträgert auf verschiedenen SiO₂-Trägern.^[88]

Beim Vergleich der zwei unterschiedlich geträgerten Materialien mittels EDX-Kartierungen im Rasterelektronenmikroskop (REM) zeigte sich, dass die einzelnen Komponenten des Katalysators wesentlich besser auf dem geordneten SBA-15-Träger verteilt wurden (Abb. 13). Beim kommerziellen SiO₂-geträgerten Mn_xO_y/Na₂WO₄-Katalysator waren unregelmäßige kugelförmige Kieselsäurepartikel mit einer inhomogenen Verteilung von W und Mn zu beobachten. Die W-Mn-Elementaufnahme des SBA-15-geträgerten Katalysators zeigte dagegen eine gleichmäßige Verteilung von Mn mit kleineren Partikelgrößen, während auf dem kommerziell geträgerten Material Mn-reiche Phasen als größere Agglomerate auf dem SiO₂-Träger beobachtet werden konnten. Es wurde angenommen, dass allein durch die bessere Verteilung des Mn_xO_y/Na₂WO₄-Katalysators auf der Oberfläche von SBA-15 eine bessere Gesamtaktivität erreicht wurde. Weitere katalytische Tests der einzelnen Metalloxid-Komponenten des Katalysators in der OCM durch Yildiz *et al.* ergaben, dass nur die Kombination von Mn_xO_y und Na₂WO₄ geträgert auf SiO₂ eine hohe Gesamtaktivität in der OCM-Reaktion zeigten.^[98] WO₃ und SiO₂ (kristallin, α-Cristobalit) zeigten eine nur sehr geringe bzw. gar keine Aktivität in der OCM. Wurde ein reines Na₂WO₄ verwendet, kam es zur starken Erhöhung der Selektivität zu C₂-Produkten, wobei der CH₄-Umsatz weiterhin gering blieb. Im Gegensatz dazu bildete Mn_xO_y als starker Oxidationskatalysator, bei hohem CH₄-Umsatz vorwiegend Kohlenstoffoxide. Palermo *et al.* zeigten zudem, dass amorphes SiO₂ als Katalysatorträger unselektive Reaktionen zu Kohlenstoffoxiden zusätzlich katalysiert.^[84]

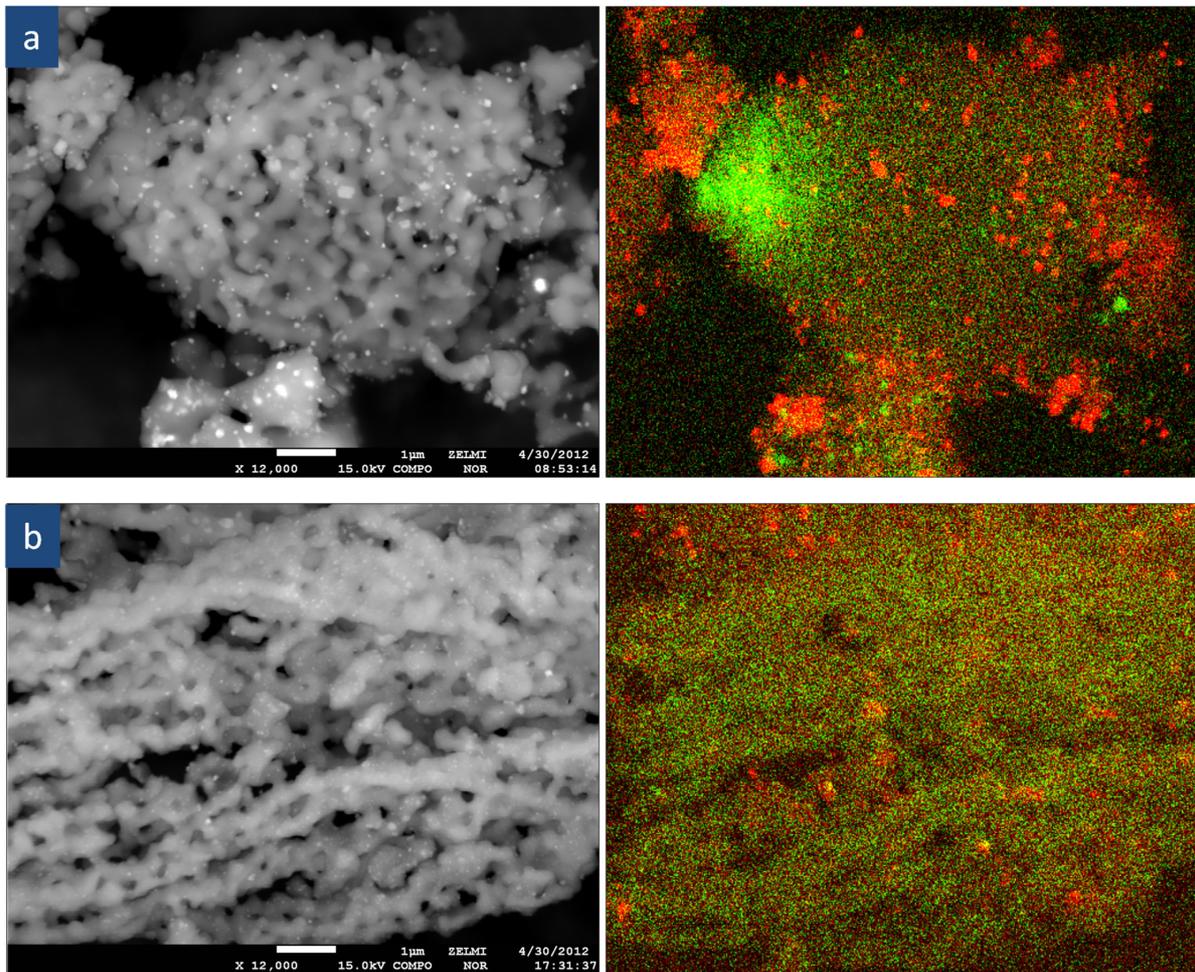


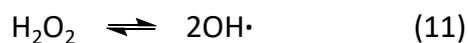
Abb. 13: REM-Bilder und W-Mn-Elementaufnahmen von Mn_xO_y/Na_2WO_4 geträgert auf a) kommerziellen SiO_2 (BASF) und b) nanostrukturierten SBA-15 (rot - Mn (K-Linie), grün - W (L-Linie)). Publiziert von The Royal Society of Chemistry.^[88]

Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus und der Wirkungsweise der einzelnen Komponenten in der OCM im $Mn_xO_y/Na_2WO_4/SiO_2$ -Katalysator führten in der Literatur zu mehreren Annahmen. Jiang *et al.* beschrieben, dass die gebildete tetraedrische WO_4 -Oberflächenspezies mit einer $W=O$ Bindung und drei $W-O-Si$ Bindungen, die aktive Spezies darstellt, wobei Manganoxid den Austausch zwischen gasförmigen Sauerstoff und Gittersauerstoff verstärkte.^[91] Dabei beobachteten sie ebenso eine starke Wechselwirkung von Na_2WO_4 mit dem SiO_2 -Träger, gefolgt von einer Phasenänderung des amorphen SiO_2 zu kristallinem α -Cristobalit. Wu *et al.* nahmen gemäß in-situ Raman- und EPR-Spektren am $Mn_xO_y/Na_2WO_4/SiO_2$ -Katalysator an, dass die OCM-Reaktion über einen W^{6+}/W^{4+} -Redoxmechanismus erfolgt, wobei der Gittersauerstoff der Katalysatoroberfläche die aktive Sauerstoffspezies darstellt und Mn die Mobilität des Gittersauerstoffs erhöht.^[100] Jiang *et al.* schlugen später einen weiteren Redoxmechanismus für die selektive Umwandlung von CH_4 vor, indem die CH_4 -Aktivierung an einem

W^{6+} -Spezies und die Aktivierung von Gasphasensauerstoff an einer Mn^{3+} -Spezies stattfindet.^[101] Zudem nahmen sie an, dass vor allem durch die Sauerstoffübertragung von Mn_2O_3 zu Na_2WO_4 die Aktivität des Katalysators wesentlich verbessert wurde. Palermo *et al.* kamen bei der Untersuchung von Mn, Na, und W geträgert auf SiO_2 zu dem Ergebnis, dass Na-Ionen sowohl als struktureller als auch chemischer Promotor aktiv sind.^[84,102] Es wurde davon ausgegangen, dass durch die Diffusion der Na-Ionen nicht nur die Kristallisationstemperatur von SiO_2 von 1500 °C auf 750 °C erniedrigt und die Strukturänderung von unselektiven amorphen SiO_2 zu inertem kristallinen α -Cristobalit beeinflusst wird, sondern ebenso die Na-Ionen die aktive WO_4^{2-} -Oberflächenspezies stabilisieren. Wu *et al.*^[103] verwendeten die Raman-Spektroskopie zur Charakterisierung von W-O-Tetraedern eines SiO_2 -geträgerten WO_3 -Katalysators bei Raumtemperatur. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass die W-O-Bindungen eines verzerrten WO_4 -Tetraeders die aktive Spezies bilden, da sich bei Zugabe von Na-Ionen zum WO_3 -Katalysator zusätzlich verzerrte WO_4 -Tetraeder bildeten und die Selektivität gegenüber C_2 -Kohlenstoffen in der OCM stark zunahm. Ji *et al.*^[104] machten ebenso die Beobachtung das bei Mn_xO_y/Na_2WO_4 -Materialien mit einem geringen Anteil von W zuerst das tetraedrische WO_4 an der Katalysatoroberfläche und mit einem höheren W-Anteil zusätzlich das oktaedrische WO_6 gebildet wurde, wobei das WO_4 als aktiver und selektiver in der OCM identifiziert wurde. Des Weiteren wurde bei Anwesenheit von Na eine begünstigte Migration von Mn und W in die Katalysatoroberfläche beobachtet, was zu einer Verbesserung der Aktivität und Selektivität führte.

Trotz vieler Untersuchungen ist bis heute eine eindeutige Aussage, welche Komponente des Katalysators für die Ausbildung einer selektiven O-Spezies und damit CH_4 -Aktivierung zuständig ist, weiterhin schwierig. Das resultiert aus den hohen Reaktionstemperaturen, die zu Struktur- und Phasenänderungen im Katalysator führen, die wiederum neue aktive Spezies bilden. Zum Beispiel verflüssigt sich das im Katalysator vorhandene Na_2WO_4 bei über 698°C und kann damit neue Verbindungen wie z.B. Na_2O und WO_3 bilden. G. D. Nipan führte theoretische Analysen der möglichen Phasenzustände von $Mn_xO_y/Na_2WO_4/SiO_2$ durch, wobei von $Na_2O-WO_3-MnO-Mn_2O_3$ - und $Na_2O-WO_3-Mn_2O_3-SiO_2$ -Systemen bei katalytischen Temperaturen in der OCM ausgegangen wurde.^[105] Nipan kam zu dem Ergebnis, dass es durch die hohen Reaktionstemperaturen und Drücke zur Bildung einer Natriumwolframat-Silikat-Schmelze kommt, die die Bildung von Tridymit ($t-SiO_2$) auf einer Oberfläche einer Cristobalit-Matrix und Mn_2O_3 begünstigt. Wong *et al.* machten die Beobachtung, dass durch die Zugabe von Na_2O zu einem $La_2O_3/BaCO_3$ -Katalysator der CH_4 -Umsatz, die C_2 -Selektivität und das C_2H_4/C_2H_6 -Produktverhältnis weiter verbessert wurde.^[106] Neueste in-situ Charakterisierungen mittels XRD-, RTEM- und XPS-Messungen eines Na_2WO_4/TiO_2 -Katalysators bei 800 °C durch Takanabe *et al.*^[107] zeigten, dass durch die Ausbildung einer

Salzschmelze während der Katalyse ein katalytisch aktives Natriumperoxid (Na_2O_2) gebildet wurde. Untersuchungen mittels in-situ Laser-induzierter Fluoreszenzspektroskopie (LIFS) zeigten zudem, dass der Katalysator bei Zugabe einer Mischung aus O_2 und H_2O selektive OH-Radikale bildete. Dabei wurde angenommen, dass sich über die Reaktion von in der Salzschmelze entstandenem Na_2O mit O_2 ein Na_2O_2 bildete (9), das wiederum aus H_2O über H_2O_2 (10) OH-Radikale hervorbrachte (11), die CH_4 selektiv aktivierten (Schema 4).

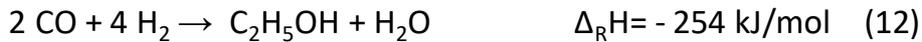


Schema 4: Katalytische OH-Radikalbildung über Na-basierten Katalysator.^[107]

Durch die mögliche Bildung von Salzschmelzen auf den Katalysatoren unter OCM-Bedingungen können viele weitere mögliche Spezies im Vielphasensystem des $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Katalysators auftreten, die eine selektive oder unselektive Aktivierung von CH_4 in der OCM ermöglichen, was die Aufklärung des Reaktionsmechanismus und der aktiven Spezies zusätzlich erschwert.

1.3.2. Synthesegas-zu-Ethanol Reaktion

Der steigende Energiebedarf und die Limitierung fossiler Brennstoffe wie Erdöl haben zu einer intensiven Suche nach alternativen Energiequellen geführt. Daher wurde in der Forschung vermehrt an der Herstellung von Kraftstoffen wie Ethanol gearbeitet, insbesondere für den Einsatz als Brennstoff in Kraftfahrzeugen und als potentielle Wasserstoffquelle für Brennstoffzellen.^[108,109] Ethanol wird bis heute hauptsächlich durch Fermentierung von Biomasse hergestellt und gilt daher als „grüner“ Treibstoff.^[110,111] Die Herstellung von Ethanol aus nachwachsenden kostengünstigen Rohstoffen hat den Vorteil, dass die Produktion aus erneuerbaren Quellen die Abhängigkeit von fossilen Ressourcen verringert.^[112] Ein weiterer vielversprechender Weg zur Produktion von Ethanol ist die direkte katalytische Umsetzung von Synthesegas (Syngas, $\text{CO} + \text{H}_2$), das durch eine thermochemisch durchgeführte Vergasung von Biomasse oder Dampfreformierung von Methan erhalten werden kann.^[113] Die StE-Reaktion ermöglicht zudem das Nebenprodukt CO , das z.B. in der Industrie anfällt, mit Zusatz von Wasserstoff weiter zu nutzen. Neben der direkten Umsetzung von Synthesegas zu Ethanol (Schema 5, Reaktionsgleichung 12) können je nach Katalysator Nebenreaktionen z.B. zu Methan (CH_4), Acetaldehyd ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), Essigsäure (CH_3COOH), höheren Alkanen ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, $n \geq 2$), Alkenen (C_nH_{2n}) und Alkoholen ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$) stattfinden.



Schema 5: StE-Reaktion und WGS-Reaktion.^[114]

Zudem tritt neben den verschiedenen Nebenreaktionen die sogenannte Wassergas-Shift (WGS) Reaktion auf, die von den meisten verwendeten Katalysatoren zusätzlich katalysiert wird (Schema 5, Reaktionsgleichung 13). Seit den 1930iger Jahren wird angenommen, dass der Reaktionsmechanismus der StE-Reaktion eine Kombination aus zwei Synthesemechanismen, der Fischer-Tropsch- und Methanol-Synthese, ist (Abb. 14).^[115] Die Fischer-Tropsch-Synthese kann dabei als Oberflächenpolymerisationsreaktion betrachtet werden (Abb. 14a). Durch die dissoziative Adsorption von CO werden C-Spezies gebildet und daraus über eine anschließende Hydrierung Alkylmonomere erhalten, die durch eine folgende Kupplung höhere Kohlenwasserstoffe bilden. In der Methanol-Synthese wird CO adsorbiert und über mehrere Schritte zu Methanol hydriert (Abb. 14b).

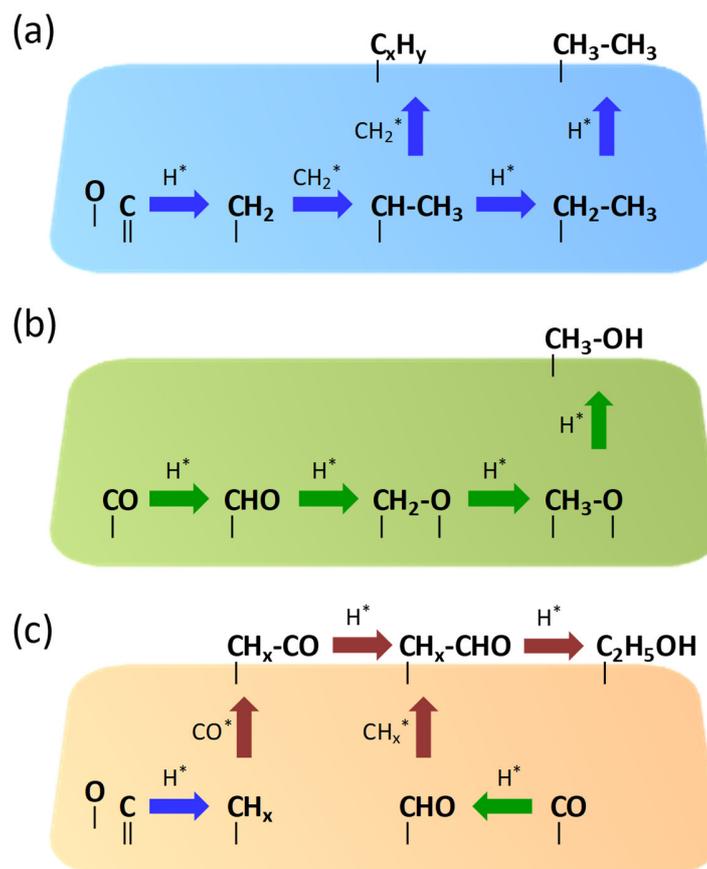


Abb. 14: Vereinfachte Oberflächenreaktionen der (a) Fischer-Tropsch-Synthese, (b) Methanol-Synthese und (c) Syngas-zu-Ethanol-Synthese. Reproduziert mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.^[115]

Für die Synthese von höheren Alkoholen, wie Ethanol, ist es erforderlich, dass beide Reaktionen gleichzeitig ablaufen, wobei je nach Katalysator zwei unterschiedliche Reaktionswege möglich sind (Abb. 14c). Der erste Reaktionsweg führt über eine direkte Kupplung einer gebildeten Alkylspezies mit einem adsorbierten CO, wobei CH_xCO gebildet wird, das anschließend zum Alkohol hydriert wird. Der zweite alternative Reaktionsweg führt als erstes über eine einfache Hydrierung von CO zu CHO. Anschließend reagiert das erhaltene CHO mit einer zuvor gebildeten Alkylspezies zum Zwischenprodukt CH_xCHO , das weiter durch Hydrierung den Alkohol bildet. Anhand des ablaufenden Reaktionsmechanismus werden somit Katalysatoren mit C-C-Kupplungs- und CO-Hydrierungsfunktionalitäten benötigt. Durch die erforderliche Bifunktionalität zeigen daher Katalysatoren, die nur ein Metall enthalten, selten eine gute Aktivität in der StE-Reaktion. Erst mit der Verwendung von Promotoren und/oder Trägern konnte ein günstigeres Verhältnis von adsorbierten CO-Molekülen und gebildeten Alkyl-Spezies erreicht werden. Obwohl seit circa 90 Jahren auf dem Gebiet der katalytischen Umwandlung von Synthesegas zu Ethanol geforscht wird, wurde bis heute kein geeigneter Katalysator für die Kommerzialisierung des Prozesses gefunden.^[114,116] Für das Verfahren wurden mehrere Katalysatortypen untersucht, darunter Rhodium- und Molybdän-basierte Materialien sowie modifizierte Fischer-Tropsch- und Methanol-Synthese-Katalysatoren.^[114,115] Dabei zeigte sich, dass Rh-basierte Materialien ein großes Potenzial für die StE-Reaktion besitzen, da sie eine hohe Selektivität insbesondere zu C_2 -Oxygenaten wie Ethanol besitzen.^[117,118] Das beruht darauf, dass Rh-basierte Katalysatoren CO gleichzeitig im molekularen und dissoziiertem Zustand adsorbieren können.^[118,119] Wegen der geringen Produktivität und des hohen Rh-Preises haben jedoch Rh-haltige Katalysatoren bis heute keine praktische Anwendung in der Industrie gefunden. Um den Verbrauch vom kostspieligen Rh zu minimieren und die katalytische Effizienz des Katalysators zu erhöhen, wurden verschiedene Varianten getestet, wobei hauptsächlich drei Strategien getestet wurden: 1.) Kontrolle der Rh-Partikelgröße durch die Herstellung hochdispergierter Rh-Katalysatoren^[120], 2.) Aufbringung der Rh-Partikel auf verschiedene poröse Träger (z.B. SBA-15)^[121–123] und 3.) Zugabe eines oder mehrerer Promotoren^[124–128] wie z.B. Li, V, La, Fe, Co, Mn, um die elektronischen Eigenschaften von Rh zu modifizieren.^[116] Die Untersuchungen zeigten, dass durch die Einführung von Mn als Promotor die Aktivität und Selektivität zu C_2 -Oxygenaten des Katalysators signifikant verbessert werden konnte.^[129–133] Li *et al.* begründeten diese Beobachtung damit, dass mit Einführung von Mn die CO-Dissoziationsbarriere wesentlich verringert wird.^[113] Ojeda *et al.* beobachteten bei der Untersuchung von Al_2O_3 -geträgerten Mn/Rh-Katalysatoren mit verschiedenen Mn/Rh-Verhältnissen, dass die Zugabe von Mn die CO-Umwandlung erhöhte und die relative Kohlenstoff-Bedeckung auf der Oberfläche der Rh-Teilchen verringert wurde, wodurch die Aktivität des Katalysators verbessert wurde.^[131]

Ebenso beobachteten Chen *et al.* bei der Untersuchung von SiO₂-geträgerten Mn/Rh-Katalysatoren, dass sich durch die Zugabe von Mn nicht nur die Selektivität zu Ethanol erhöhte, sondern auch die CH₄-Bildung unterdrückt wurde.^[123]

Trotz umfangreichen experimentellen und theoretischen Studien an der StE-Reaktion, ist eine kommerzielle Anwendung durch hohe Betriebsdrücke, langwierige Aufbereitungsverfahren und teure Katalysatoren weiterhin unattraktiv.^[114] Zudem zeigen die bisher entwickelten heterogenen Katalysatoren zu geringe Aktivitäten und Selektivitäten für eine hohe Ausbeute in der Reaktion.^[115] Damit besteht weiterhin die größte Herausforderung darin, eine signifikante Verbesserung der Katalysatoren und des Prozesses zu erreichen, um eine industrielle Anwendung möglich zu machen.

2. Motivation und Zielsetzung

Die begrenzte Verfügbarkeit an fossilen Ressourcen und der steigende Rohstoffbedarf führte in den letzten Jahren dazu, dass zunehmend an der Optimierung von katalytischen Prozessen gearbeitet wurde, die alternative Rohstoffe, wie z.B. CH_4 , in bestehende Produktionskreisläufe mit einbinden und somit die Abhängigkeit von fossilen Ressourcen wie Erdöl verringern. Dabei ist es vor allem wichtig, mit einem hoch aktiven Katalysator die Produktausbeute der Prozesse zu erhöhen und den Energieverbrauch zu minimieren, um somit die Nutzung der alternativen Rohstoffe für die Industrie attraktiver zu machen. Die Verbesserung der katalytischen Aktivität kann z.B. durch die Synthese von hochoberflächigen nanostrukturierten Materialien, die verbesserte physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen, oder von geträgerten Materialien, die eine bessere Verteilung der aktiven Komponenten auf dem jeweiligen porösen Träger vorweisen, erreicht werden.

Eine attraktive Alternative zur petrochemischen Synthese von z.B. Ethylen aus Erdöl bietet die direkte Synthese über die OCM. Untersuchungen zahlreicher Materialien ergaben, dass SiO_2 -geträgertes $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{Na}_2\text{WO}_4$ einen der stabilsten und zugleich aktivsten Katalysatoren für die OCM-Reaktion darstellt.^[26–31] Yildiz *et al.*^[78,88,97–99] konnten zudem zeigen, dass die Verwendung eines nanostrukturierten SiO_2 -Trägers für den $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Katalysator zu einer wesentlichen Verbesserung der Katalysatorverteilung auf dem Träger führte und dadurch der CH_4 -Umsatz und die Selektivität zu C_2 -Produkten erhöht wurde. Trotz intensiver Forschung stellt sich bis heute dennoch die Frage welche Komponente im trimetallischen System direkt für die selektive Aktivierung von CH_4 und somit Reaktion zu Ethylen verantwortlich ist.

Daher soll im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit durch Variation und Optimierung der Standardsynthesemethode des $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ -Katalysators, neben der weiteren Verbesserung, der direkte Einfluss der Metalle auf die Struktur und die damit verbundenen katalytischen Aktivitäten in der OCM-Reaktion weiter untersucht werden. Hierbei sollen die Annahmen von Jiang *et al.*^[91] und Takanabe *et al.*^[107], dass durch Na bzw. Na_2WO_4 die selektive Aktivierung von CH_4 stark beeinflusst wird, mit den erhaltenen strukturellen und katalytischen Ergebnissen verglichen werden. Zur Entwicklung neuer Synthesemöglichkeiten des SiO_2 -geträgerten $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Katalysators, wurde das Material in seine vier Einzelteile zerlegt (Abb. 15). Die vier Puzzleteile stellen dabei die einzelnen Oxidkomponenten des Katalysators, Mn, W, Na und Si, dar. Wird der Anteil von Mn, W und Si im Katalysator konstant gehalten, so kann z.B. durch Variation oder Ausschluss der Na-Komponente deren Einfluss auf die Aktivität und

Selektivität des Katalysators in der OCM-Reaktion untersucht werden. Mit Ausschluss der Si-Komponente und Synthese von reinen Metalloxid-Katalysatoren ist es möglich den direkten Einfluss von Na in Abwesenheit von SiO_2 zu untersuchen. Dafür sollen anstatt des geordnet porösen SiO_2 -Trägers geordnete poröse Metalloxide von Mn bzw. W als Träger dienen und mit den jeweils anderen Metalloxiden beladen werden.

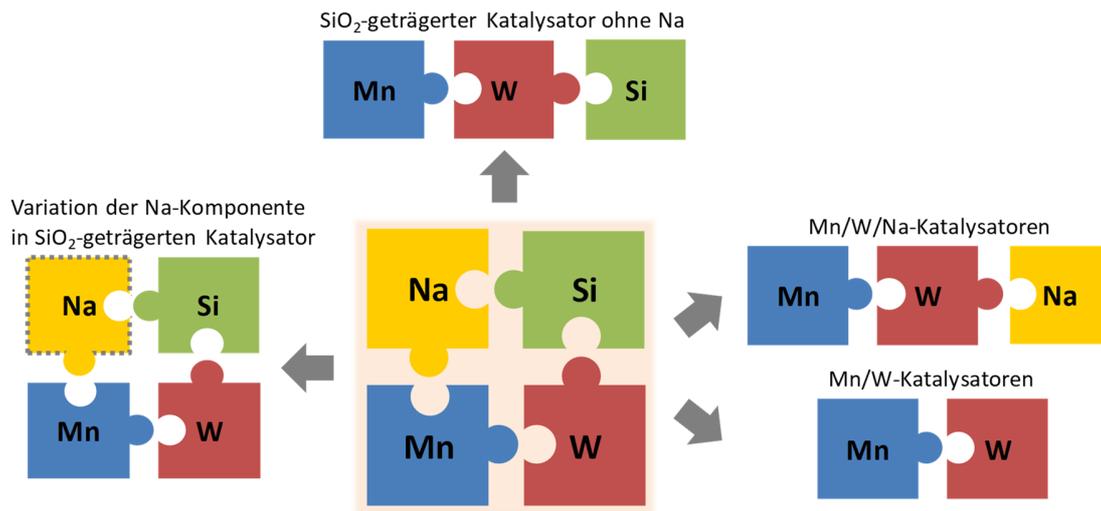


Abb. 15: Variationsmöglichkeiten der vier Oxid-Hauptkomponenten des $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ -Katalysators.

Ebenso wie der $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ -Katalysator zeigt reines La_2O_3 eine hohe Aktivität in der OCM-Reaktion, wobei die Morphologie, trotz hoher katalytischer Reaktionstemperaturen, einen starken Einfluss auf die Aktivität des Katalysators hat.^[134–136] Um die Einflüsse der Morphologie, zugänglichen Oberflächen und Stabilität von La_2O_3 weiter zu untersuchen, sollen im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit La_2O_3 -Nanostäbe hergestellt und unter verschiedenen Bedingungen mit kommerziell erhältlichem La_2O_3 -Pulver verglichen werden.

Ebenso wie die OCM-Reaktion ist die lange bekannte StE-Reaktion in den letzten Jahren intensiv untersucht wurden. Auf der Suche nach einem optimalen Katalysator zeigte sich, dass Rh-basierte Katalysatoren mit Mn als Promotor, aufgrund ihrer hohen Selektivitäten zu C_2 -Oxygenaten in der StE-Reaktion, ein großes Potenzial für die industrielle Anwendung haben. Da bereits für die Synthese von reinen Metalloxid-Katalysatoren in der OCM ein nanoporös geordneter Manganoxidträger synthetisiert werden soll, wird dieser im Rahmen der Doktorarbeit ebenso für die Herstellung des ersten reinen Rh/Mn-Katalysators verwendet und mit einem üblichen SiO_2 -geträgerten Rh/Mn-Katalysator in der StE-Reaktion verglichen.

3. Ergebnisse und Diskussionen

3.1. SiO₂-geträgertes Mn_xO_y/Na₂WO₄ für die oxidative Kupplung von Methan

Um in weiteren Untersuchungen herauszufinden, inwiefern der Träger und die Komponenten, insbesondere Na, einen Einfluss auf die Aktivität bzw. Selektivität des SiO₂-geträgerten Mn_xO_y/Na₂WO₄-Katalysators in der OCM haben, wurde in den ersten Versuchsreihen die Standardsynthesemethode des Katalysators in Hinblick auf den verwendeten SiO₂-Träger und Na-Gehalt weiter variiert. Die strukturellen Veränderungen und katalytischen Ergebnisse wurden hierbei mit den Annahmen von Jiang *et al.*^[91] und Takanabe *et al.*^[107] bezüglich des Na-Einflusses (s. Kap. 1.3.1.) verglichen.

3.1.1. Synthese und Charakterisierung von porösen SiO₂-Materialien

Poröse SiO₂-Materialien finden eine breite Anwendung als Template zur Herstellung von porösen Kohlenstoffen^[137,138], Metallen^[139], Metalloxiden^[140,141] (s. Kap. 1.2.2.) und Keramiken^[142] oder als poröse Träger für verschiedene Katalysatoren^[78,133] (s. Kap. 1.3.). Im Rahmen der Doktorarbeit wurden die geordneten mesoporösen Silika KIT-6, SBA-15 sowie ungeordneten Silika-Monolithe (SM) mit hierarchischer Porosität hergestellt (Abb. 16) und als Katalysatorträger in der OCM (s. Kap. 3.1.2.) oder als Template für die Synthese von porösen Metalloxiden (s. Kap. 3.2.1. und 3.2.2.) verwendet.

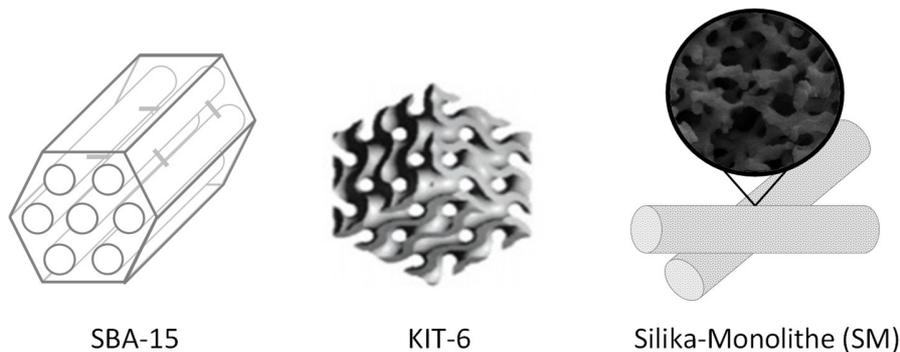


Abb. 16: Schematische Darstellung von SBA-15, KIT-6 und SM.

Das mesoporöse KIT-6 besitzt eine kubisch-geordnete Porenstruktur mit *1a3d*-Symmetrie und zwei Kanalsystemen, die miteinander eine doppelt gyroidale Struktur und somit ein 3D-Porennetz bilden.^[40] SBA-15 zeichnet sich durch eine hoch geordnete mesoporöse und 2D-hexagonale Porenstruktur mit *p6mm*-Symmetrie aus, wobei die Mesoporen über Mikroporen verbunden sind.^[54,143] Ihre Synthese gelingt durch das sogenannte „weiche“ Templatverfahren, bei dem das SiO₂-Gerüst um ein struktur-dirigierendes

Tensid aufgebaut wird. Im Gegensatz zu KIT-6 und SBA-15 besitzen hierarchisch poröse Silika-Monolithe eine ungeordnete Porenstruktur im meso- bis makrometer Größenbereich.^[30,144] Diese werden über ein sogenanntes Sol-Gel Verfahren synthetisiert.

Im Rahmen der Doktorarbeit wurde KIT-6 über eine hydrothermale Methode in Anlehnung an die Synthese von Rossinyol *et al.*^[53] unter sauren Bedingungen hergestellt (s. experimenteller Teil Kap. 5.1.1.). Hierbei diente eine Mischung des Triblockpolymers Poly(ethylenglycol)-*block*-poly(propylenglycol)-*block*-poly(ethylen-glycol) (Pluronic P123) und Butanol (BuOH) als „weiches“ Templat bzw. Co-Tensid und TEOS als Silika-Quelle. P123 wurde in einer wässrigen HCl-Lösung gelöst und nach 6 h bei 35 °C Butanol hinzugegeben. Anschließend wurde nach 1 h TEOS hinzugefügt und die Mischung für weitere 24 h bei 35 °C gerührt. Nach einer hydrothermalen Behandlung bei 100 °C für 24 h, wurde das erhaltene SiO₂-Material filtriert, gewaschen, bei 80 °C getrocknet und bei 550 °C für 4 h unter Luft kalziniert. Wie erwartet, zeigte das hergestellte SiO₂-Material im Pulver-Röntgendiffraktogramm bei kleinen Winkeln (SAXRD) die drei Beugungsreflexe bei $2\theta = 1,0^\circ$, $1,1^\circ$ und $1,9^\circ$, die den Reflexen 211, 220 und 420 zuzuordnen sind und eine charakteristische kubische Symmetrie (*Ia3d* Raumgruppe) von KIT-6 anzeigen (Abb. 17a).^[145]

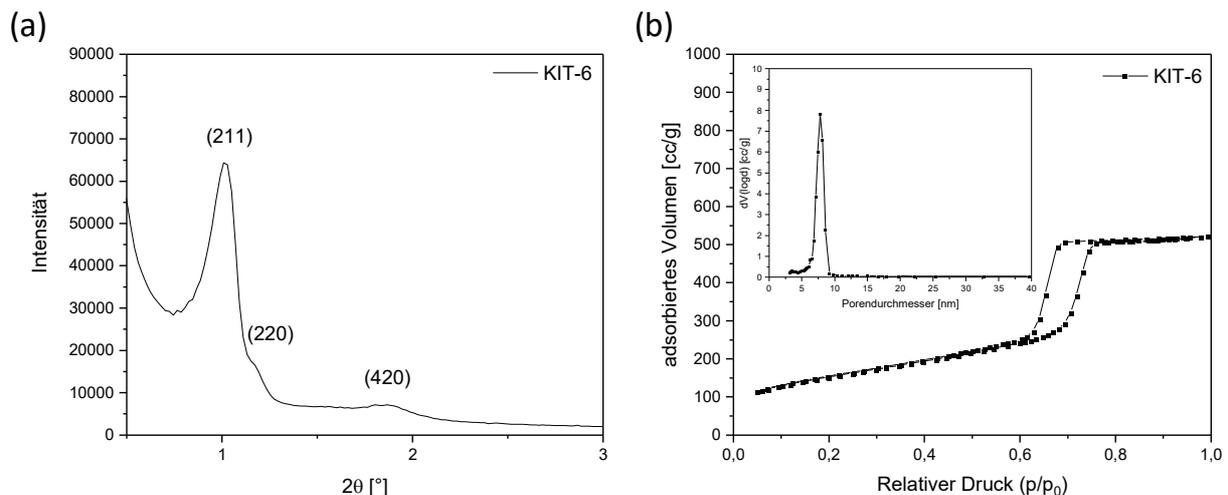


Abb. 17: (a) SAXRD-Messung u. (b) N₂-Sorptionsisotherme, sowie BJH-Porengrößenverteilung von KIT-6 (eingefügt).

Charakterisierungen mittels N₂-Sorptionsmessungen ergaben eine Typ IV-Isotherme mit einer H1-Hysteresenschleife, die typisch für ein mesoporöses Material mit gut definierte Porenkanäle ist (Abb. 17b). Zudem besaß KIT-6 ein Porenvolumen von 0,95 cc/g und eine Oberfläche von 747 m²/g. Die BJH-Porengrößenverteilung ergab Mesoporen mit einem Durchmesser von 8 nm. TEM-Messungen bestätigten die Synthese einer durchgehend geordneten, mesoporösen und 3D-kubischen Silika-Struktur (Abb. 18).

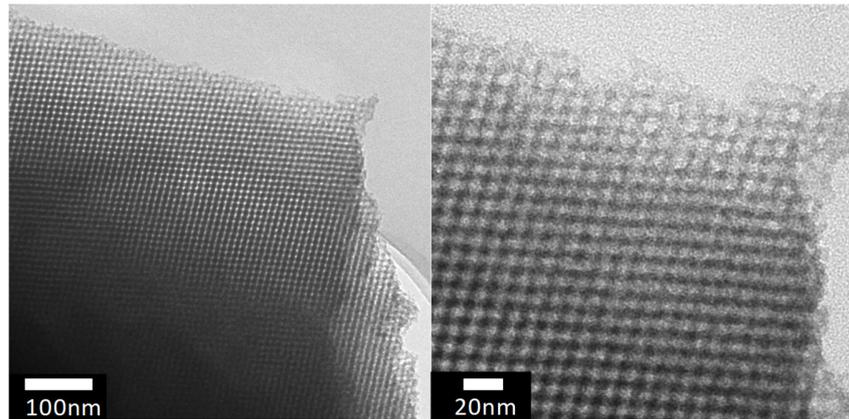


Abb. 18: TEM-Aufnahmen vom synthetisierten KIT-6.

SBA-15 wurde ebenfalls über eine hydrothermale Methode in Anlehnung an die Synthese von Zhu *et al.*^[54] unter sauren Bedingungen hergestellt (s. experimenteller Teil Kap. 5.1.1.). Hierbei wurde lediglich Pluronic P123 als „weiches“ Templat und TEOS als Silika-Quelle verwendet. P123 wurde in einer wässrigen HCl-Lösung gelöst, nach 1 h bei 35 °C TEOS hinzugegeben und nach weiteren 24 h bei 35 °C hydrothermal bei 100 °C für 24 h behandelt. Anschließend wurde das erhaltene SiO₂-Material filtriert, bei 100 °C getrocknet und bei 500 °C für 4 h unter Luft kalziniert. Im SAXRD zeigte das hergestellte SBA-15 die drei zu erwartenden Beugungsreflexe bei $2\theta = 0,9^\circ$, $1,6^\circ$ und $1,8^\circ$, die den Reflexen 100, 110 und 200 zuzuordnen sind und eine typische hexagonale Symmetrie (*p6mm* hexagonale Struktur) des SiO₂-Materials anzeigen (Abb. 19a).^[54] Charakterisierungen mittels N₂-Sorptionsmessungen ergaben ein Porenvolumen von 0,99 cc/g, eine Oberfläche von 699 m²/g und eine Typ IV-Isotherme mit einer H1-Hysteresenschleife (Abb. 19b).

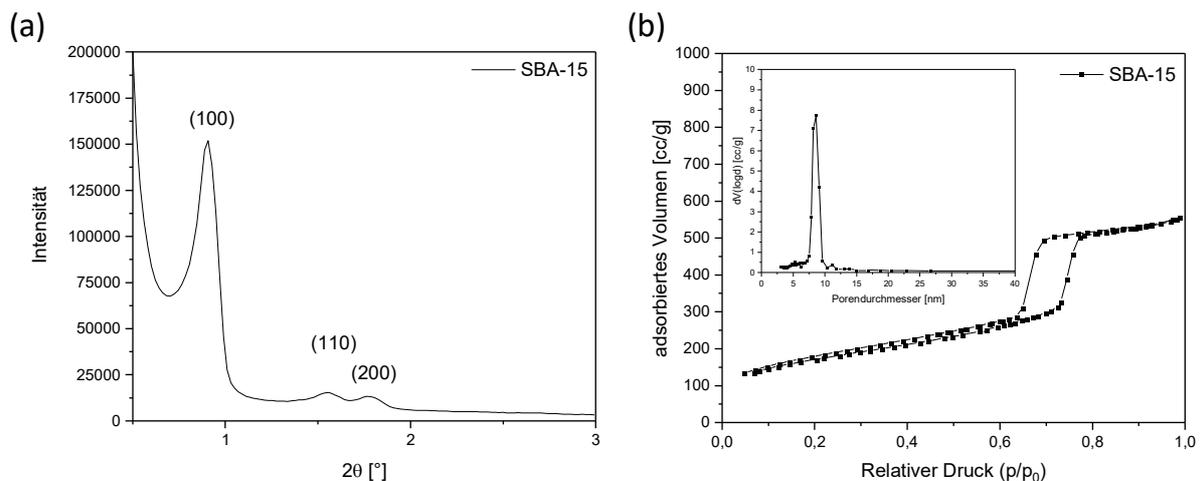


Abb. 19: (a) SAXRD-Messung u. (b) N₂-Sorptionsisotherme sowie BJH-Porengrößenverteilung von SBA-15 (eingefügt).

Die BJH-Porengrößenverteilung ergab zudem Mesoporen mit einem Durchmesser von 9 nm. TEM-Messungen bestätigten auch hier eine durchgehend geordnete mesoporöse 2D-hexagonale Silika-Struktur für das hergestellte SBA-15 (Abb. 20).

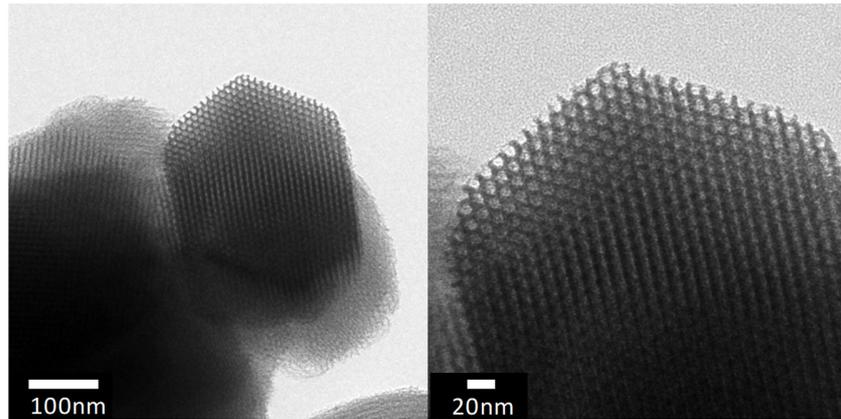


Abb. 20: TEM-Aufnahmen vom synthetisierten SBA-15.

Die hierarchisch porösen SM wurden in Anlehnung an die Synthese von Nakanishi *et al.*^[30] über eine einfache Sol-Gel-Methode unter sauren Bedingungen hergestellt. Hierbei wurde Polyethylenglycol (PEG, $M = 10000 \text{ g/mol}$) als „weiches“ Templat und TMOS als Silika-Quelle verwendet. Zuerst wurde PEG in einer wässrigen Essigsäure gelöst und TMOS hinzugegeben (s. experimenteller Teil Kap. 5.1.1.). Nach Trocknung bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ des erhaltenen Gels in zugeschnittenen Spritzen, wurden die geformten Monolithe (Abb. 21a) in einer wässrigen Ammoniaklösung bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ für 9 h in einem speziellen Glaskolben behandelt (Abb. 21b).

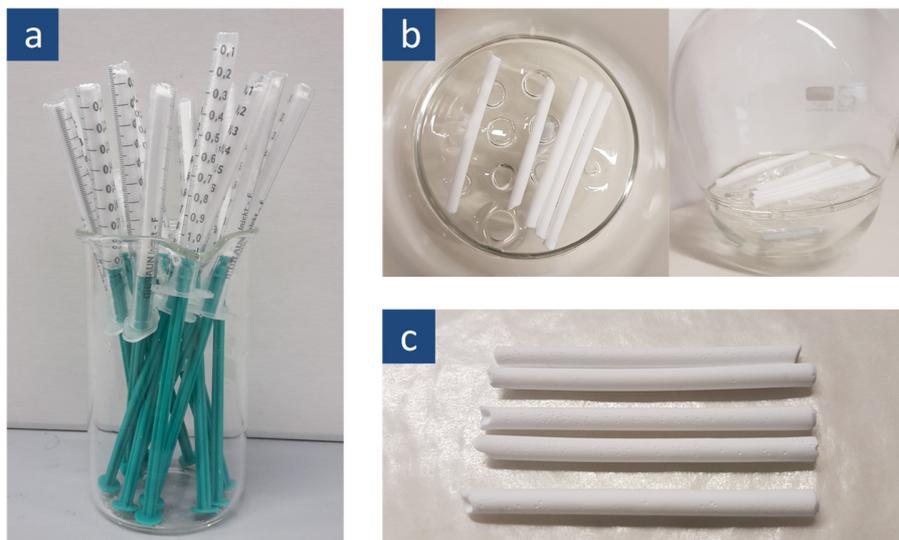


Abb. 21: Silika-Monolithe (a) nach Trocknung bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) vor Reflux mit $0,1 \text{ M}$ Ammoniaklösung in speziell angefertigten Glaskolben und (c) nach Kalzinierung bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nach Neutralisierung mit einer wässrigen Salpetersäure, wurden die Monolithe gewaschen, bei 50 °C für drei Tage getrocknet und zum Schluss bei 700 °C für 2 h unter Luft kalziniert, wobei gleichmäßig geformte Monolithe erhalten wurden (Abb. 21c). Charakterisierungen mittels N₂-Sorptionsmessungen ergaben ein Porenvolumen von 0,95 cc/g und eine Oberfläche von 201 m²/g. Die N₂-Adsorptions-/Desorptionsisotherme zeigte, neben einer H₂-Hysteresenschleife für weniger gut definierte Poren, sowohl Merkmale einer Typ II-Isotherme, die typisch für makroporöse Materialien ist, als auch einer Typ IV-Isotherme für ein mesoporöses Material. Damit konnte bestätigt werden, dass ein meso-makroporöses SiO₂ synthetisiert wurde. Anhand der Porengrößenverteilung (DFT-Methode, Annahme von schlitzförmigen und zylindrischen Poren) konnten lediglich Mesoporen mit einem Durchmesser von 8 und 11 nm beobachtet werden. Anschließende REM-Messungen zeigten dennoch, dass neben einer durchgehend porösen Silika-Struktur mit µm-dicken Wänden und Mesoporen, ebenso Makroporen gebildet wurden. Diese konnten über die Physisorption nicht detektiert werden, da nur Poren bis maximal 40 nm Durchmesser über die Messung erfasst werden.

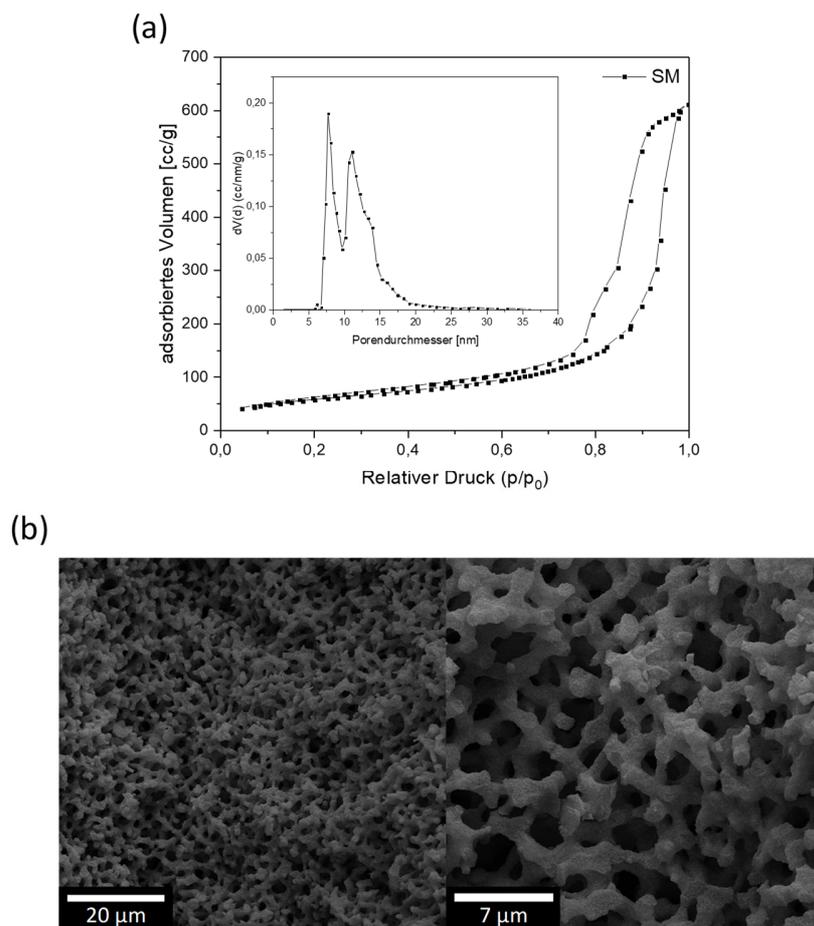


Abb. 22: (a) N₂-Sorptionsisotherme, Porengrößenverteilung (DFT-Methode, eingefügt) sowie (b) REM-Bilder von SM.

3.1.2. Synthese und Anwendung von unterschiedlichen $Mn_xO_y/Na_2WO_4/SiO_2$ -Katalysatoren

3.1.2.1. Variation des porösen SiO_2 -Trägers in $Mn_xO_y/Na_2WO_4/SiO_2$

Yildiz *et al.*^[88] konnte bereits zeigen, dass die Verwendung eines nanostrukturierten SBA-15, anstatt eines kommerziell erhältlichen SiO_2 als Träger, zu einer wesentlichen Verbesserung der Verteilung und der Gesamtaktivität des Mn_xO_y/Na_2WO_4 -Katalysators in der OCM führte. Daher wurden zur weiteren Optimierung des Katalysators im Rahmen der Doktorarbeit als erste Versuchsreihe alle vier Hauptkomponenten des Materials beibehalten und lediglich der poröse SiO_2 -Träger weiter variiert. Hierfür wurden die porösen SiO_2 -Materialien KIT-6, SBA-15 und SM aus Kap. 3.1.1. als Träger verwendet und jeweils über die Standardsynthesemethode mit dem Mn_xO_y/Na_2WO_4 -Katalysator beladen (Abb. 23, Synthese SiO_2 -Träger siehe Kap. 3.1.1.).

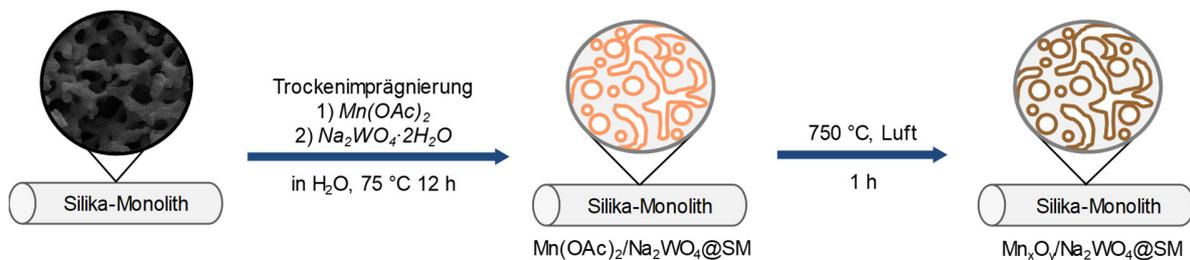


Abb. 23: Herstellung von Mn_xO_y/Na_2WO_4 -Katalysator geträgert auf SiO_2 am Beispiel des SM-Trägers nach der Standardsynthesemethode.

In der Synthese wurde die in der Literatur verwendete Beladung mit 3,13 Gew.-% W, 0,78 Gew.-% Na (bedingt durch den Na_2WO_4 -Präkursor) und 2,00 Gew.-% Mn (Molverhältnis W : Na : Mn = 1,0 : 2,2 : 2,0) angestrebt. Die SiO_2 -Träger wurden zuerst bei 120 °C über Nacht im Vakuumofen vorgetrocknet. Anschließend wurden die Träger in zwei Schritten mittels einer Trockenimprägnierung beladen, wobei als erstes mit einer wässrigen Lösung von $Mn(OAc)_2$ und nach Trocknen bei 75 °C mit einer wässrigen Lösung von $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ imprägniert und erneut bei 75 °C getrocknet wurde. Danach wurden die erhaltenen Präkatalysatoren bei 750 °C unter Luft kalzinert, um den gewünschten Mn_xO_y/Na_2WO_4 -Katalysator zu erhalten. Hierbei ist anzumerken, dass die Beladung in der Synthese nur über zwei Imprägnierungsschritte möglich ist, da die Präkursoren $Mn(OAc)_2$ und $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, durch die Bildung des unlöslichen $MnWO_4$, nicht zusammen in einer wässrigen Lösung verwendbar sind. Erste Charakterisierungen der hergestellten Katalysatoren wurden mittels WAXRD- und ICP-OES-Messungen durchgeführt. Alle präparierten Katalysatoren zeigten, dass Na_2WO_4 , Mn_2O_3 , $MnWO_4$ und α -Cristobalit (SiO_2) als kristalline Phasen gebildet wurden (Abb. 24).

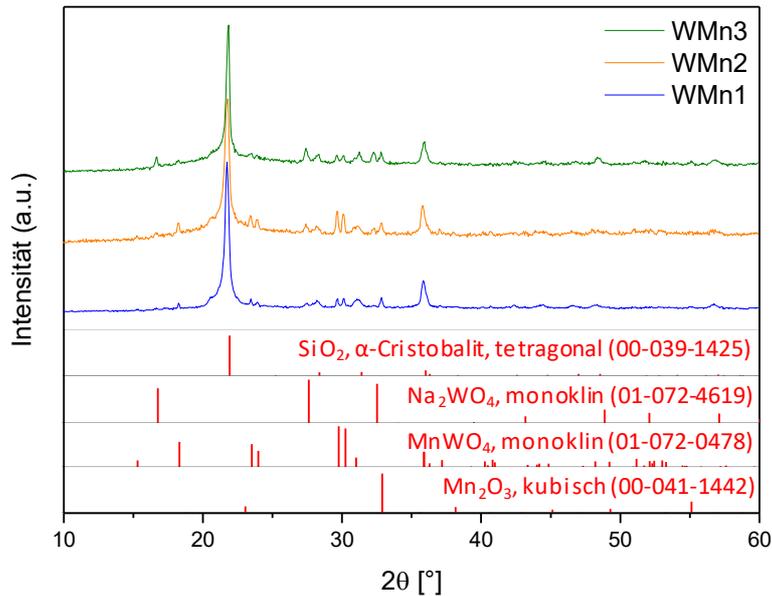


Abb. 24: WAXRD-Ergebnisse von WMn1 (KIT-6), WMn2 (SBA-15) und WMn3 (SM) nach Kalzinierung bei 750 °C.

ICP-OES-Messungen ergaben eine Beladung von 1,6 Gew.-% für Mn, 3,0 Gew.-% für W und 0,6 Gew.-% für Na auf allen SiO₂-Trägern, was ungefähr den angestrebten Werten entspricht. Die drei synthetisierten Katalysatoren wurden ferner durch BET-Messungen charakterisiert, wobei eine drastische Reduzierung der Oberflächen gegenüber den reinen porösen SiO₂-Trägermaterialien beobachtet wurde (s. Tab. 1). Die starken Oberflächenreduzierungen sind hierbei ein Resultat der Na-induzierten Strukturänderung der SiO₂-Träger vom amorphen SiO₂ zum kristallinen α-Cristobalit, was zu einem starken Kollabieren der porösen SiO₂-Strukturen und damit der Katalysatoroberflächen führte. Beim Vergleich der BET-Oberflächen der verschieden geträgerten Mn_xO_y/Na₂WO₄-Katalysatoren untereinander konnten größere Unterschiede beobachtet werden. Wurde SBA-15 als Träger verwendet, so wurde eine spezifische Oberfläche von 66 m²/g (WMn2) gemessen, wohingegen bei der Verwendung von KIT-6 (WMn1) und SM (WMn3) als Träger nur eine Oberfläche von 13 m²/g bzw. 21 m²/g erhalten wurde (s. Tab. 1). Im Vergleich zur Referenz von Yildiz, die mit SBA-15 als Träger nur eine Oberfläche von 7 m²/g erreichte, zeigten alle synthetisierten Proben eine höhere Oberfläche. Dies kann damit begründet werden, dass, im Falle des SBA-15 und KIT-6, die verwendeten Träger größere Oberflächen vor der Imprägnierung zeigten und somit die erhaltenen Katalysatoren nach der Kalzinierung eine höhere Oberfläche besaßen. Zeigte der verwendete SBA-15-Träger von Yildiz eine Oberfläche von 617 m²/g, so besaßen die hier verwendeten Träger SBA-15 und KIT-6 eine Oberfläche von 699 m²/g bzw. 747 m²/g vor der eigentlichen Beladung mit dem Katalysator. Mit der Verwendung von SM als Träger kann durch die meso-makroporöse Struktur mit

stabilen μm -dicken Wänden von einem geringeren Kollabieren der porösen Struktur während der Kalzinierung ausgegangen werden. Erste augenscheinliche Untersuchungen des SM-geträgerten Katalysators zeigten zudem, dass die beladenen Monolithe durch eine schlechte Verteilung der Präkursoren ringartige Schichtbildungen im Querschnitt vorwiesen (Abb. 25). Hierbei wurde angenommen, dass die verwendete wässrige $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösung mit dem zuvor aufgetragenen Mn-Präkursor in der äußeren Schicht des Monolithen reagierte, wodurch es zu einer schlechteren Verteilung im gesamten Monolithen selbst kam. Anhand von REM-Aufnahmen und EDX-Kartierungen des inneren und äußeren Bereichs von WMn3 konnte diese Annahme bestätigt werden (Abb. 25).

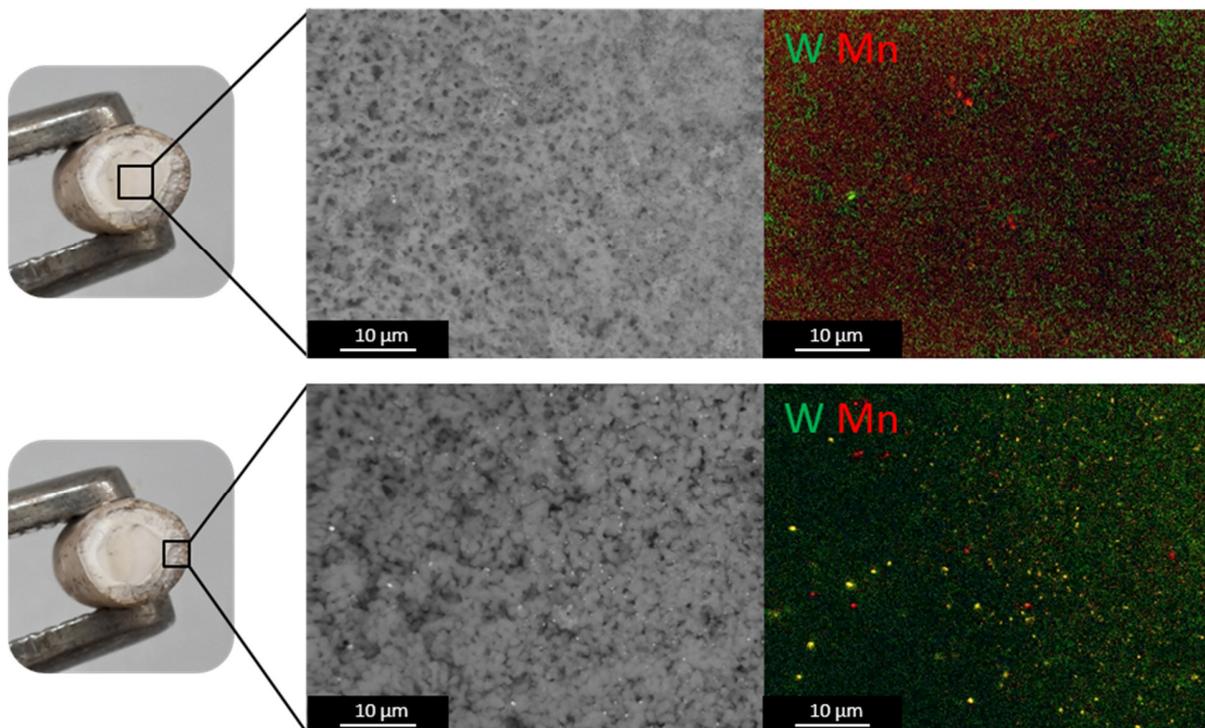


Abb. 25: REM-Bilder und W-Mn-Elementaufnahmen vom inneren und äußeren Bereich von WMn3 nach Kalzinierung bei 750 °C (grün - W (L-Linie), rot - Mn (K-Linie)).

Zeigten W und Mn allgemein eine gleichmäßige Verteilung innerhalb und außerhalb vom Monolithen, so konnte über die EDX-Messungen der verschiedenen Bereiche des beladenen Trägers eine wesentlich geringere W-Konzentration im inneren Teil im Vergleich zum äußeren Teil des Monolithen nachgewiesen werden (EDX s. Anhang Abb. A 1). Na hingegen konnte ungefähr zu gleichen Konzentrationen im inneren und äußeren Bereich des Monolithen gemessen werden. In den REM-Bildern des äußeren Bereichs wurde ebenfalls ein Kollabieren der porösen Struktur beobachtet, was zusätzlich bestätigt, dass Na anwesend ist und somit Strukturänderungen von amorphen SiO_2 zu kristallinem α -Cristobalit stattgefunden haben.

Alle Katalysatoren wurden von S. Parishan (Arbeitskreis Schomäcker, TU Berlin) in der OCM getestet (Abb. 26). Die Katalyse wurde in einem 6-fach Parallelreaktor bei 750 °C und mit einem Reaktionsgasgemisch von $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 4 : 1 : 4$ durchgeführt (weitere Bedingungen s. experimenteller Teil Kap. 5.2.1.). Als interne Referenz wurde der $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Katalysator geträgert auf SBA-15 von M. Yildiz verwendet. In der Katalyse wurden Ethan (C_2H_6), Ethylen (C_2H_4), Propan (C_3H_8) und Propylen (C_3H_6) als C_2+ -Produkte erhalten. Die zur Auswertung verwendete C_2+ -Selektivität wurde somit als Summe der vier C_2+ -Produkte berechnet. Im Vergleich der Aktivitäten der hergestellten Katalysatoren mit der hochaktiven Referenz ($\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SBA-15}$), mit einem durchschnittlichen CH_4 -Umsatz von 5 %, zeigten die Materialien mit KIT-6 und SM als Träger einen gleichen bzw. gering höheren durchschnittlichen CH_4 -Umsatz von 5 % bzw. 7 %. Der SBA-15-geträgerte Katalysator erreichte hingegen einen höheren durchschnittlichen CH_4 -Umsatz von 13 %.

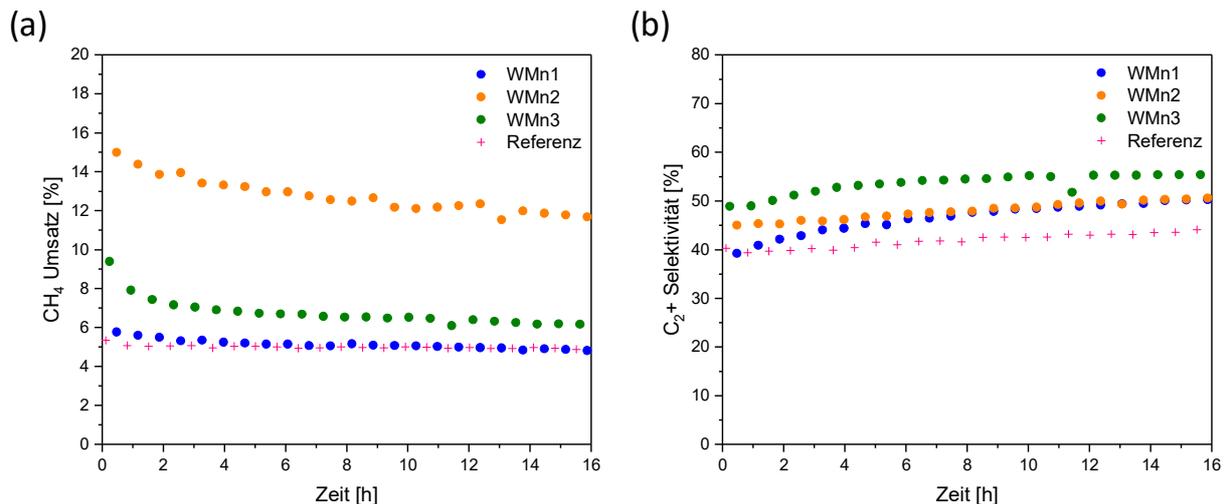


Abb. 26: (a) CH_4 -Umsatz und (b) C_2+ -Selektivität von WMn1 (KIT-6), WMn2 (SBA-15), WMn3 (SM) und des Referenzkatalysators ($\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SBA-15}$) über 16 h Reaktionslaufzeit bei 750 °C in der OCM.

Die höheren Umsätze können hierbei der größeren Anzahl von aktiven Zentren durch die größeren verfügbaren Oberflächen in den hergestellten Materialien zugeordnet werden. Die C_2+ -Selektivitäten lagen durchschnittlich bei 49 - 56 %, was über dem Selektivitätsbereich des Referenzkatalysators liegt. Für den SBA-15-geträgerten Katalysator WMn2 wäre durch den höheren CH_4 -Umsatz, im Vergleich zur Referenz, eine niedrigere C_2+ -Selektivität zu erwarten gewesen, da eine größere Oberfläche mit vielen aktiven Zentren auch die Wahrscheinlichkeit einer weiteren Aktivierung der Produkte, z.B. Ethylen oder Ethan, und somit eine Folgereaktion zu Kohlenstoffoxiden ermöglicht. Demnach ist davon auszugehen, dass die größere Oberfläche der hergestellten Katalysatoren eine höhere Anzahl von selektiven Zentren hervorbrachte, die somit den Umsatz von CH_4 erhöhten und weiterhin eine hohe C_2+ -Selektivität zeigten.

Trotz der schlechten Verteilung der Präkursoren, insbesondere von Na_2WO_4 , im Querschnitt des SM-Trägers wurde insgesamt eine Verbesserung der katalytischen Aktivitäten von WMn3 zum Referenzkatalysator beobachtet. Diese Zunahme kann aus einer weiterhin vorteilhaften Verteilung der Katalysatoren auf dem äußeren Bereich des Trägers resultieren. Damit kann es durch die höhere Konzentration an W im äußeren Bereich des SM-Trägers mit Anwesenheit von Na zu einer vermehrten Bildung von selektiven Spezies gekommen sein. Das würde die Annahme von Jiang *et al.*^[91] bestätigen, dass eine vermehrte Bildung von Na-stabilisierten WO_4 -Spezies an der Oberfläche zu einer zunehmenden selektiven Aktivierung von CH_4 führt. Nach der Katalyse zeigten die Katalysatoren eine weitere Verringerung der BET-Oberfläche auf bis zu $1 \text{ m}^2/\text{g}$, wobei der Katalysator mit SBA-15 als Träger weiterhin die höchste verbliebene Oberfläche mit $15 \text{ m}^2/\text{g}$ aufwies. Die erhaltenen BET-Oberflächen der verwendeten Träger und der Katalysatoren vor und nach der Katalyse sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Tab. 1: BET-Oberflächen der verwendeten Träger und der geträgerten Katalysatoren vor und nach der Katalyse.

Probe	Träger	S_{BET} der reinen Träger [m^2/g]	S_{BET} der geträgerten Katalysatoren	
			vor Katalyse [m^2/g]	nach Katalyse [m^2/g]
WMn1	KIT-6	747	13	1
WMn2	SBA-15	699	66	15
WMn3	SM	231	21	4
Referenz	SBA-15	617 ^[88]	7 ^[88]	4 ^[88]

Die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe bestätigten, dass die Wahl des SiO_2 -Trägers einen großen Einfluss auf die Aktivität des $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Katalysators hat. Neben KIT-6 und SM besaß der SBA-15-geträgerte Katalysator WMn2 weiterhin die beste Gesamtaktivität durch eine hohe C_2+ -Ausbeute in den katalytischen Tests. Ebenso zeigte WMn2 mit höherer Oberfläche und höherem CH_4 -Umsatz eine weitere Verbesserung der C_2+ -Ausbeute im Vergleich zum Referenzkatalysator. Damit konnte gezeigt werden, dass eine zusätzlich größere Oberfläche auch eine weitere Verbesserung der C_2+ -Selektivität zur Folge haben kann, da die aktiven Zentren zunehmen, die eine selektive Reaktion katalysieren. Des Weiteren wurde durch die Verwendung von SM als Träger veranschaulicht, dass es während der zweistufigen Beladung des Trägers mit $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu einer Reaktion zwischen den aufgetragenen Präkursoren kam und damit eine schlechtere Verteilung des Katalysators im Querschnitt des Trägers erhalten wurde.

3.1.2.2. Variation der Na-Komponente in $Mn_xO_y/Na_2WO_4/SiO_2$

Um mehrfache Imprägnierungsstufen zu vermeiden und damit eine schlechte Verteilung des Katalysators zu unterbinden sowie eine weitere Verbesserung der Selektivitäten des Katalysators zu erhalten, wurde eine Präkursorlösung für eine einmalige Imprägnierung verwendet („one-step“ Synthese). Die wässrige Präkursorlösung bestand hierbei aus hydratisiertem Wolframperoxid ($[WO_2(O_2) \cdot n H_2O]$, HTP), $Mn(OAc)_2$ und NaOAc. Somit war es, anders als bei der Standardsynthesemethode, ebenso möglich den Na-Gehalt zu variieren bzw. die Na-Komponente in der Synthese auszuschließen und den Einfluss von Na auf die katalytische Aktivität und Struktur des Katalysators weiter zu untersuchen. Da Na vor allem dafür bekannt ist, eine Kristallisation des amorphen SiO_2 -Trägers zu α -Cristobalit zu katalysieren und damit ein Kollabieren der porösen Struktur des Katalysators herbeizuführen, wurden in der ersten „one-step“ Synthesereihe die Katalysatoren ohne Na präpariert. Mit Ausschluss von Na war in erster Linie ein starker Anstieg der Katalysatoroberflächen zu erwarten. Hierfür wurde die wässrige „one-step“ Präkursorlösung als erstes nur aus zwei Komponenten hergestellt: HTP und $Mn(OAc)_2$. Als Beladung wurde, wie zuvor, ein Gehalt von 3,13 Gew.-% W und 2,00 Gew.-% Mn angestrebt. Das benötigte HTP wurde durch Lösen von reinem Wolfram in 30 % H_2O_2 hergestellt. Die erhaltene klare und wässrige Lösung von HTP wurde anschließend zusätzlich mit H_2O versetzt und $Mn(OAc)_2$ darin gelöst. Nach Imprägnierung der Träger KIT-6 (WMn4), SBA-15 (WMn5) und SM (WMn6) mit der wässrigen W-Mn-Präkursorlösung und folgender Trocknung bei 75 °C, wurde bei 750 °C unter Luft kalziniert (Abb. 27).

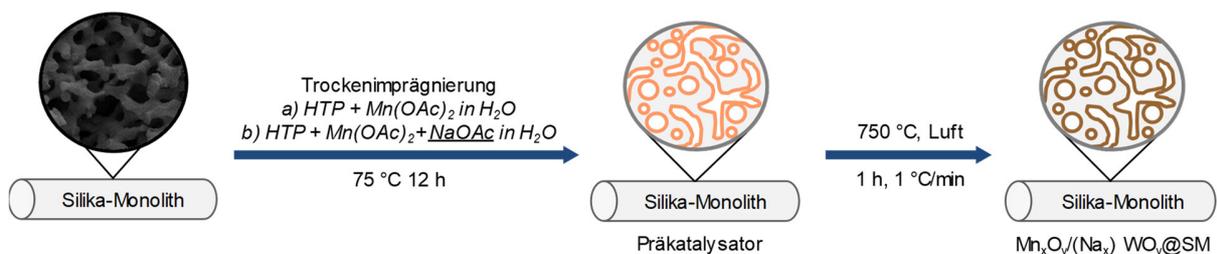


Abb. 27: Herstellung von SiO_2 -geträgerten OCM-Katalysatoren nach der neuen „one-step“ Synthesemethode am Beispiel des SM-Trägers.

Die hergestellten Katalysatoren zeigten eine wesentlich bessere Verteilung der Präkursoren und einen besseren Erhalt der porösen Struktur, was anhand des SM-geträgerten Materials in den REM-Aufnahmen und EDX-Kartierungen gezeigt werden konnte (Abb. 28). Im Vergleich zur Synthesemethode mit Na, konnte auf den ersten Blick beim SM-geträgerten Katalysator WMn6 eine bessere Verteilung von Mn und W auf dem Träger beobachtet werden. EDX-Messungen des äußeren und inneren Bereichs des beladenen

Monolithen ergaben dennoch, dass eine höhere Konzentration an W und Mn im äußeren Teil des Trägers vorlag (EDX s. Anhang Abb. A 3).

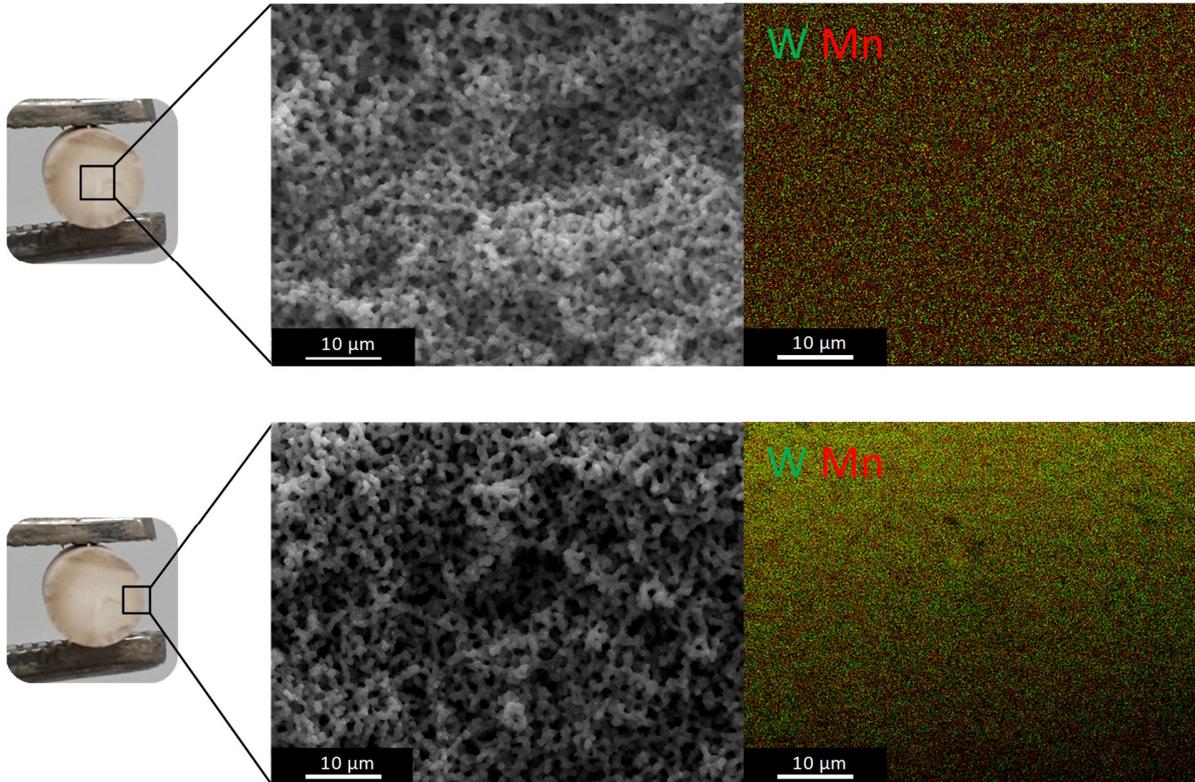


Abb. 28: REM-Bilder und W-Mn-Elementaufnahmen von WMn6 nach Kalzinierung bei 750 °C (grün - W (L-Linie), rot - Mn (K-Linie)).

Die höhere Konzentration resultierte hierbei aus der Entfernung des Lösemittels und somit zunehmenden Ansammlung des Präkursors im äußeren Bereich des Monolithen während der Trocknung. Charakterisierung mittels WAXRD- und BET-Messungen aller hergestellten Proben zeigten ferner, dass nur noch zwei kristalline Phasen, Mn_2O_3 und MnWO_4 , gebildet (s. Anhang Abb. A 4) und mit Abwesenheit von Na weiterhin hohe BET-Oberflächen von $537 \text{ m}^2/\text{g}$ für WMn4, $575 \text{ m}^2/\text{g}$ für WMn5 und $188 \text{ m}^2/\text{g}$ für WMn6 erhalten wurden. Damit konnte wie erwartet gezeigt werden, dass mit Abwesenheit von Na keine α -Cristobalit-Phase gebildet wurde und somit die BET-Oberfläche der geträgerten Katalysatoren nur geringfügig während der Synthese kollabiert. ICP-OES-Messungen ergaben für Mn und W eine Beladung von 1,7 Gew.-% bzw. 2,8 Gew.-% auf allen porösen SiO_2 -Trägern, was ungefähr den angestrebten Werten von 2,00 Gew.-% für Mn und 3,13 Gew.-% für W entspricht.

Die katalytischen Tests der Na-freien Katalysatoren in der OCM-Reaktion ergaben weiterhin einen fast gleichbleibenden durchschnittlichen CH_4 -Umsatz von 9 %. Während der OCM-Katalyse zeigten alle drei Katalysatoren eine starke Deaktivierung mit Senkung des CH_4 -Umsatzes, was als eine Folge des zunehmenden Sinterns und Kollabieren der Katalysatoroberflächen während der Katalyse und damit Verringerung der aktiven Zentren zu werten ist. Der SBA-15-geträgerte Katalysator zeigte im Vergleich zum vorigen Katalysator mit Na (WMn2) eine Senkung der CH_4 -Umsätze um 50 %. Die C_2+ -Selektivität der Na-freien Katalysatoren verringerte sich um maximal 61 % im Vergleich zur verwendeten Referenz mit Na (Abb. 29). Die starke Abnahme der C_2+ -Selektivität kann in diesem Fall mit der Abwesenheit von Na begründet werden, das vor allem für die Kristallisierung des unselektiven und amorphen SiO_2 -Trägers zu inerten α -Cristobalit verantwortlich ist.

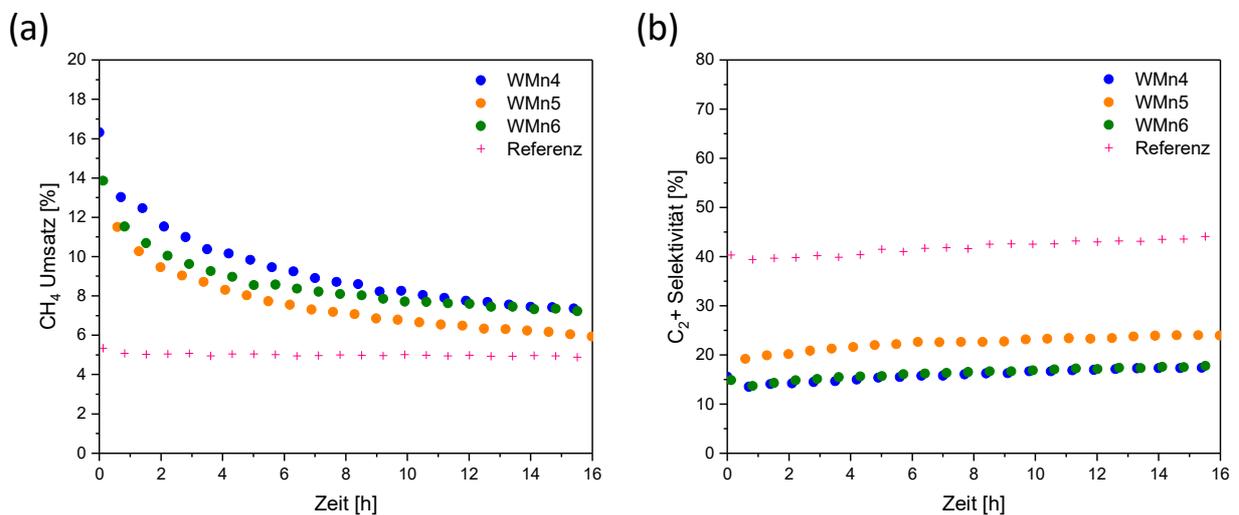


Abb. 29: (a) CH_4 -Umsatz und (b) C_2+ -Selektivität von WMn4 (KIT-6), WMn5 (SBA-15), WMn6 (SM) und des Referenzkatalysators ($\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SBA-15}$) über 16 h Reaktionslaufzeit bei 750 °C in der OCM.

Durch die Anwesenheit von amorphen SiO_2 kommt es zusätzlich zu Bildung von aktiviertem Sauerstoff, der die Total- bzw. Partialoxidation von CH_4 zu Kohlenstoffoxiden katalysiert, was zur Senkung der C_2+ -Selektivität führt. Gleichermäßen würde die Abwesenheit von Na und nicht Ausbildung von Na-stabilisierten selektiven WO_4^{2-} -Spezies an der Katalysatoroberfläche die schlechtere C_2+ -Selektivität erklären. Zudem hat die Abwesenheit von Na im Katalysator eine vermehrte unselektive Reaktion am Mn_2O_3 zur Folge, was die schlechte Selektivität der Na-freien Katalysatoren zusätzlich erklärt. Zudem würde der direkte Einfluss von Na durch die Ausbildung eines selektiv aktivierenden Na_2O_2 aus Na_2WO_4 während der OCM-Reaktion die starke Änderung der Gesamtaktivität des SBA-15-geträgerten Katalysator ohne Na erklären. Da die katalytischen Tests bei 750 °C durchgeführt wurden und es

bei Temperaturen über 698 °C zum Schmelzen eines zuvor gebildeten Na_2WO_4 im Katalysator kommt, ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Na_2O bzw. Na_2O_2 während der Katalyse gebildet wird, sehr hoch. Bei Untersuchungen von z.B. reinen La_2O_3 -Katalysatoren nahmen Balint *et al.*^[146] an, dass basische Katalysatorzentren für die selektiven Reaktionen in der OCM zuständig sind (weitere Erläuterungen s. Kap. 3.3.). Die Halbierung des CH_4 -Umsatzes bei WMn5 könnte somit auch durch die Abwesenheit eines bei hohen Temperaturen gebildeten Na_2O_2 erklärt werden, da es durch die direkte Aktivierung von CH_4 , neben der C_2 -Selektivität, ebenso den CH_4 -Umsatz direkt beeinflussen und erhöhen würde. Die BET-Oberflächen der Na-freien Katalysatoren verringerten sich auf die Hälfte der Anfangswerte vor der Katalyse, wobei WMn4 und WMn5 mit 279 m^2/g bzw. 265 m^2/g weiterhin sehr hohe Oberflächen besaßen (Tab. 2).

Tab. 2: BET-Oberflächen der Na-freien Katalysatoren nach der sogenannten „one-step“ Synthese.

Probe	Träger	S_{BET}	
		vor Katalyse [m^2/g]	nach Katalyse [m^2/g]
WMn4	KIT-6	537	279
WMn5	SBA-15	575	265
WMn6	SM	188	82

Anhand der Na-freien Katalysatoren konnte deutlich gezeigt werden, dass Na neben der Umwandlung des amorphen SiO_2 -Träger in einen inerten Träger auch einen wichtigen Einfluss auf die C_2 -Selektivität und den CH_4 -Umsatz hat, durch die Erzeugung von selektiv-aktivierenden Zentren und damit Beeinflussung der resultierenden Ausbeute an C_2 -Produkten.

Um die Untersuchungen des Na-Einflusses auf die Katalysatorstrukturen und -aktivität weiter zu intensivieren, wurden der wässrigen Präkursorlösung der neuen „one-step“ Synthesemethode zusätzlich verschiedene Mengen an NaOAc hinzugefügt (s. Abb. 27). Hierfür wurden drei Proben hergestellt, wobei das molare Standardverhältnis von W : Na : Mn mit 1 : 2 : 2.2 (2,00 Gew.-% Mn, 3,13 Gew.-% W, 0,78 Gew.-% Na) des Referenzkatalysators (WMnNa2) sowie ein molares Verhältnis mit geringerem (W : Na : Mn = 1 : 1 : 2.2; 0,39 Gew.-% Na; WMnNa1) und höherem Anteil (W : Na : Mn = 1 : 3 : 2.2; 1,17 Gew.-% Na; WMnNa3) von Na verwendet wurde. Für die Synthese der geträgerten Katalysatoren wurde lediglich das geordnet poröse SBA-15 als Trägermaterial verwendet. Erste Charakterisierungen der Proben mittels WAXRD-Messungen zeigten, dass weiterhin alle Metalloxid-Phasen gebildet wurden, die zuvor in den hergestellten Katalysatoren nach der Standardsynthesemethode beobachtet wurden (Abb. 30).

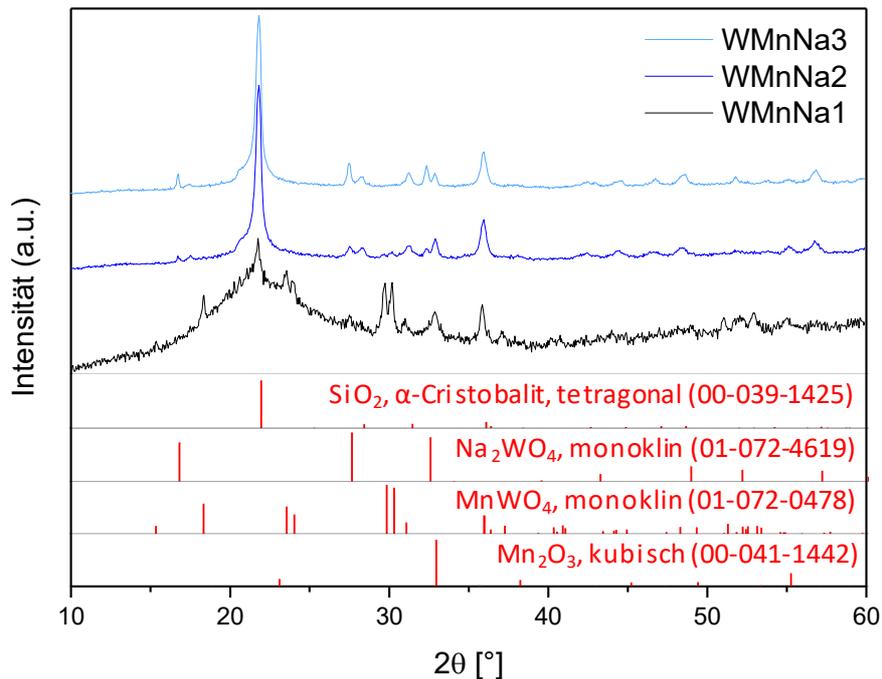


Abb. 30: WAXRD-Messungen von WMnNa1, WMnNa2 und WMnNa3 nach Kalzinierung bei 750 °C.

Eine Variation des Na-Gehalts hatte zudem eine Änderung in den Intensitäten der Reflexe und der gebildeten Phasen zur Folge. Mit steigendem Na-Gehalt nahm wie erwartet die Kristallinität in den Proben zu und mehr α -Cristobalit und Na_2WO_4 wurde gebildet. Im Gegensatz dazu nahmen die Intensität der MnWO_4 -Phase mit steigendem Na-Gehalt ab. Diese Beobachtung bestätigt die Annahme von Palermo *et al.*^[84,102] (siehe Kap. 1.3.1.), dass Na, neben der zu erwartenden zunehmenden Kristallisierung von SiO_2 , ebenso als chemischer Promotor aktiv ist, in diesem Fall zur Bildung von Na_2WO_4 . Anschließende Untersuchungen der Katalysatoren mittels BET-Messungen zeigten ebenfalls den erwarteten starken Einfluss von Na auf die spezifische Oberfläche (Tab. 3). Wies WMnNa1 mit geringerem Na-Anteil weiterhin eine hohe Oberfläche von $198 \text{ m}^2/\text{g}$ vor, so wurden für WMnNa2 und WMnNa3 mit zunehmenden Na-Anteil nur sehr geringe Oberflächen von $17 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $14 \text{ m}^2/\text{g}$ erhalten. Weitere Charakterisierungen mittels REM-Aufnahmen und EDX-Kartierungen bestätigten zusätzlich den Einfluss von Na durch die deutlichen Veränderungen in der gesamten Katalysatorstruktur (Abb. 31). Wurde der Na-Anteil wie in WMnNa1 gering gehalten, so blieb die hexagonale stabförmige Morphologie des SBA-15-Trägers gut erhalten und die einzelnen Elemente wiesen weiterhin eine gute Verteilung vor.

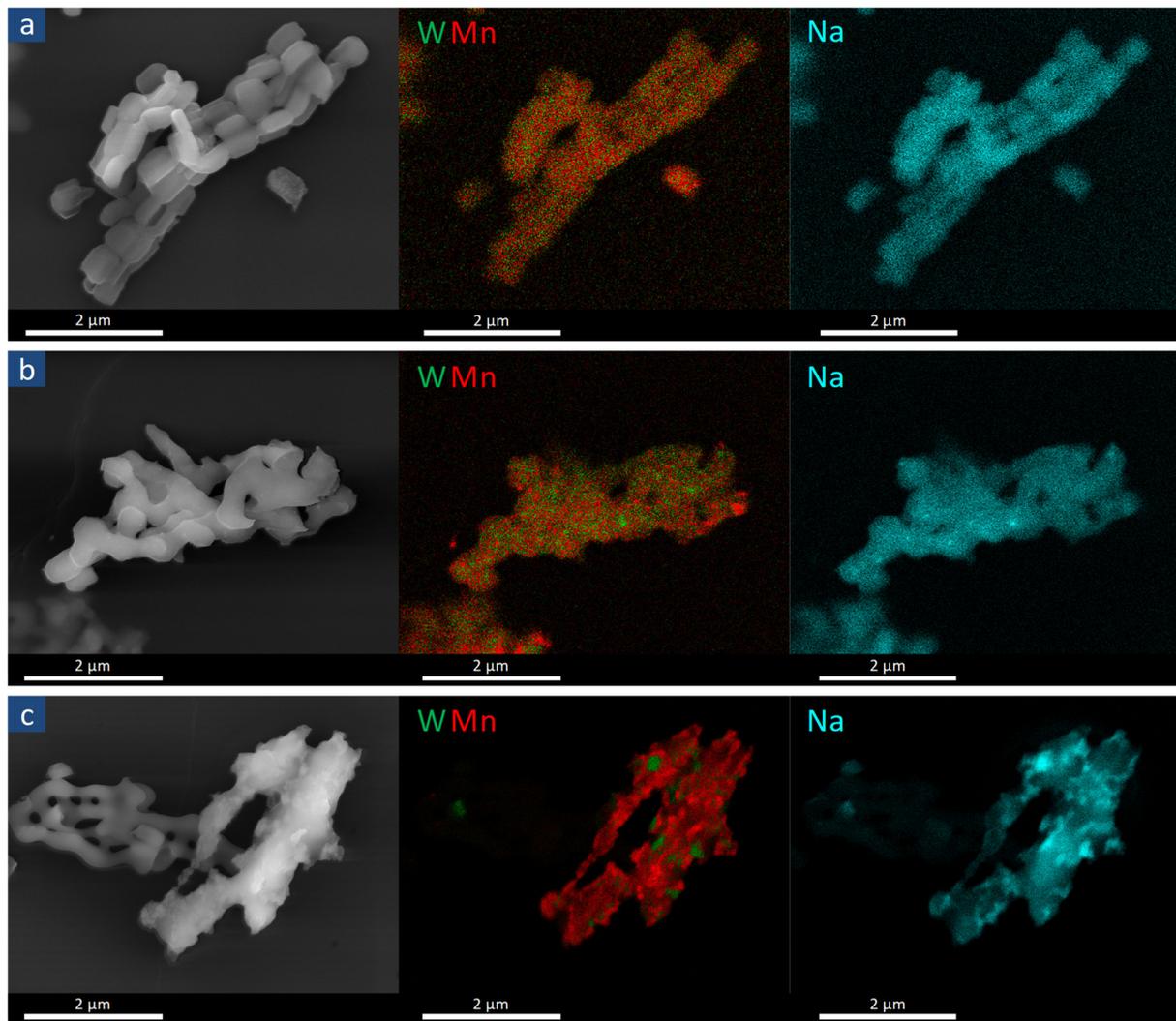


Abb. 31: REM-Bilder, W-Mn- und Na-Elementaufnahmen von (a)WMnNa1, (b) WMnNa2 und (c) WMnNa3 nach der Kalzinierung bei 750 °C (grün - W (L-Linie), rot - Mn (K-Linie)).

Wurde der Na-Anteil erhöht, kam es durch zunehmende Kristallisation zum stärkeren Kollabieren bzw. Sintern der Katalysatorstrukturen und somit inhomogenen Verteilung von W, Mn und Na. ICP-OES-Messungen ergaben eine Beladung von circa 2,2 Gew.-% für Mn und von 3,3 Gew.-% für W. Der gemessene Na-Gehalt stieg, wie erwartet, von 0,4 über 0,8 auf 1,2 Gew.-% für die hergestellten Katalysatoren. Damit wurden die angestrebten Beladungen und molaren Verhältnisse für Mn : Na : W von 1 : 1 : 2,2, 1 : 2 : 2,2 und 1 : 3 : 2,2 in den Katalysatoren erhalten. Ein erster Vergleich der CH₄-Umwandlung und C₂⁺-Selektivität der Referenz mit dem neu präparierten Katalysator WMnNa2, der die gleiche W, Mn und Na-Beladung aufwies, zeigte, dass trotz Verwendung einer „one-step“ Synthesemethode ein Material mit den gleichen Aktivitäten in der OCM erhalten wurde (Abb. 32). Damit hatte die Verwendung einer „one-step“-Präkursorlösung mit allen drei Komponenten des

Katalysators keinen negativen Einfluss auf die Gesamtaktivität des Materials. Dennoch wäre durch die höhere Oberfläche von 17 m²/g für WMnNa₂, eine veränderte Aktivität zum Referenzkatalysator zu erwarten gewesen, wie z.B. ein erhöhter CH₄-Umsatz. Da es aber zur ähnlichen Verringerung der BET-Oberfläche im Vergleich zur Referenz während bzw. nach der Katalyse kam, wurde keine Zunahme der Aktivität beobachtet.

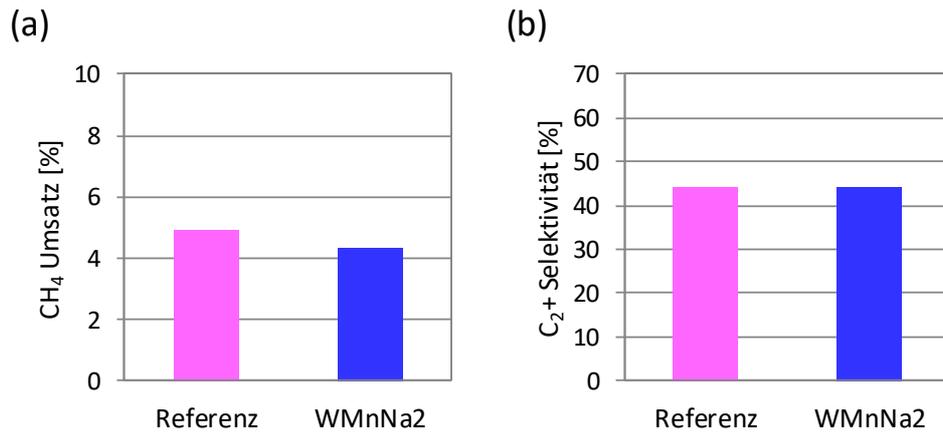


Abb. 32: (a) CH₄-Umsatz und (b) C₂+Selektivität von WMnNa₂ (blau) und des Referenzkatalysators (Mn_xO_y/Na₂WO₄/SBA-15, pink) nach 16 h in der OCM.

Der direkte Vergleich der katalytischen Tests der drei Katalysatoren mit unterschiedlichem Na-Gehalt bestätigte deutlich, dass Na einen großen Einfluss auf die C₂+Selektivität hat. In Abb. 33 sind die Aktivitäten der drei neu präparierten Katalysatoren nach 16 h Reaktionslaufzeit in einem direkten Vergleich dargestellt (Auftragung über 16 h s. Anhang Abb. A 6). Neben den fast gleichbleibenden CH₄-Umsätzen der unterschiedlich Na-haltigen Katalysatoren, beobachtete man einen stetigen Anstieg in der C₂+Selektivität mit zunehmendem Na-Gehalt im Katalysator.

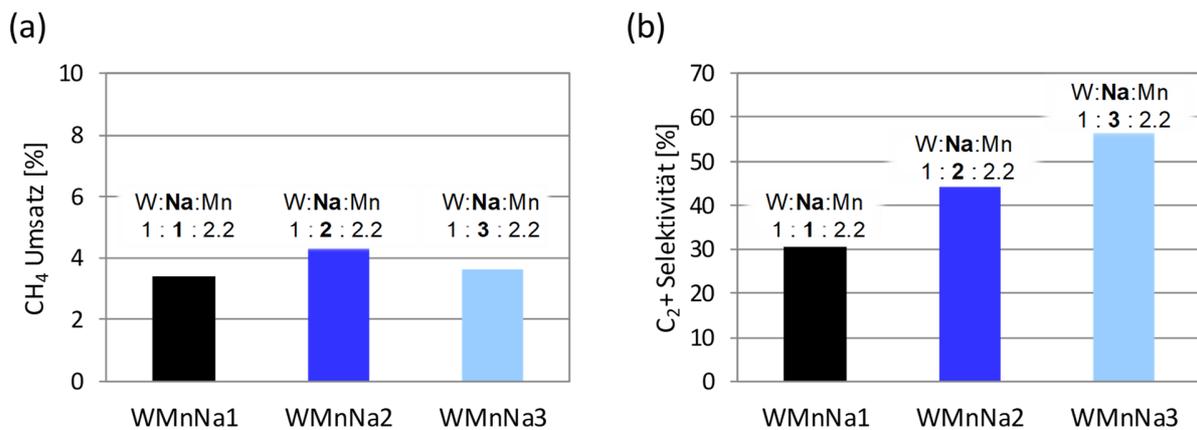


Abb. 33: (a) CH₄-Umsatz und (b) C₂+Selektivität von WMnNa₁, WMnNa₂ und WMnNa₃ nach 16 h in der OCM.

Die nahezu unveränderten CH_4 -Umsätze sind in diesem Fall auf gleichermaßen verringerte BET-Oberflächen während der Katalyse der drei Katalysatoren zurückzuführen. Der Anstieg der C_2 -Selektivität ist in erster Linie ein Resultat der zunehmenden Kristallisierung des amorphen unselektiven SiO_2 -Trägers zu inertem α -Cristobalit durch Na. Des Weiteren kann die steigende C_2 -Selektivität auf die zusätzliche Bildung der Na_2WO_4 -Phase mit Anstieg des Na-Gehalts in den Katalysatoren und somit angenommenen Bildung von selektiven Zentren zurückgeführt werden. Somit würden die Annahmen von Jiang *et al.*^[91], dass mehr selektiv-aktivierende WO_4^{2-} -Spezies mit Na gebildet werden, sowie von Takanabe *et al.*^[107], dass bei Reaktionstemperaturen ein basisches Na_2O_2 aus Na_2WO_4 zur selektiven Aktivierung gebildet wird, zutreffen. Der direkte Einfluss von Na allein kann jedoch nicht mit der Anwesenheit von SiO_2 bestätigt werden. Nach der Katalyse zeigten die unterschiedlich Na-haltigen Katalysatoren eine zusätzliche stärkere Verringerung der BET-Oberflächen (Tab. 3) im Vergleich zu den Katalysatoren ohne Na (Tab. 2).

Tab. 3: BET-Oberflächen der hergestellten Katalysatoren, geträgert auf SBA-15, nach der sogenannten „one-step“ Synthese mit variiertem Na-Gehalt.

Probe	S_{BET}	
	vor Katalyse [m^2/g]	nach Katalyse [m^2/g]
WMnNa1	198	0
WMnNa2	17	2
WMnNa3	14	4

Durch die Variation bzw. dem Ausschließen von Na in der „one-step“ Synthese der geträgerten Katalysatoren konnte gezeigt werden, dass Na einen großen Einfluss auf die Katalysatorstruktur und die Reaktivität, insbesondere die C_2 -Selektivität, in der OCM-Reaktion hat. Ein Anstieg des Na-Gehalts hatte eine Zunahme der C_2 -Selektivität mit Kristallisation des amorphen SiO_2 -Trägers zu inertem α -Cristobalit und vermehrten Ausbildung einer Na_2WO_4 -Phase zur Folge. Um jedoch herauszufinden ob Na direkt für die selektive Aktivierung von CH_4 in der OCM-Reaktion zuständig ist, durch die Bildung einer selektiven Spezies oder eines selektiven basischen Na_2O_2 aus Na_2WO_4 , wäre es von großem Interesse einen reinen Metalloxid-Katalysator ohne SiO_2 -Träger zu synthetisieren. Dadurch kann der katalytische Einfluss des Trägermaterials ausgeschlossen werden. Damit würden nur noch die Oxide von W, Mn und Na Teil des Katalysators sein. Diese Art der Untersuchung wurde in Kap. 3.2.1.1. und 3.2.2.1. durch die Verwendung von mesoporös geordnetem WO_3 und Mn_2O_3 als Träger und Beladung dieser mit den jeweiligen restlichen Komponenten des trimetallischen Katalysatorsystems, Na, Mn bzw. W durchgeführt.

3.2. Hochoberflächige Metalloxide für die Katalyse

In Kap. 3.1.2. konnte bereits gezeigt werden, dass Na eine wichtige Komponente im SiO₂-geträgerten Mn_xO_y/Na₂WO₄ darstellt, um einen hoch selektiven Katalysator für die OCM-Reaktion zu erhalten. Um in weiteren Untersuchungen herauszufinden, ob Na direkt für die selektive Aktivierung von CH₄ in der OCM-Reaktion verantwortlich ist und inwiefern Mn und W allein aktiv sind, wurden Katalysatoren ohne einen SiO₂-Träger hergestellt, wobei die oxidischen Komponenten Mn, W und Na variiert wurden. Anstatt eines nanostrukturierten SiO₂-Trägers wurde hierfür geordnet mesoporöses WO₃ und Mn₂O₃ hergestellt und als Träger verwendet, die jeweils mit den fehlenden Mn-, W- bzw. Na-Komponenten unterschiedlich beladen wurden. Somit waren nur noch die Oxide von W, Mn und Na Teil des Katalysators.

3.2.1. Synthese und Charakterisierung von porösen Wolframoxiden

Nanostrukturierte WO₃-Materialien wurden aufgrund ihrer photochromen^[147], gasochromen^[148], thermochromen^[149] und elektrochromen^[150–154] Eigenschaften für viele verschiedene Anwendungsbereiche, wie z.B. Photokatalysatoren^[155,156], Gassensoren^[157–159], "intelligente Fenster"^[160,161] und Hochtemperatur-Supraleiter^[161], untersucht.^[162,163] Die Strukturen und kristallinen Phasen von WO₃ sind vielfältig. Allgemein besitzt das kristalline WO₃ eine verzerrte ReO₃-Struktur aus WO₆-Oktaedern, die über ihre Ecken miteinander verbunden sind.^[164] In einem Temperaturbereich von - 43 °C bis über 740 °C kann WO₃ in einer triklinen (δ -WO₃), monoklinen (γ -WO₃), orthorhombischen (β -WO₃) oder tetragonalen (α -WO₃) kristallinen Form vorliegen.^[162,164] Das monokline WO₃ ist die bei Raumtemperatur stabile Phase.^[164] Für verschiedene Anwendungen besitzt die Synthese von geordneten mesoporösen Metalloxiden eine besonders hohe Attraktivität. Durch ihre definierte Porengröße, dem großen Porenvolumen und der großen spezifischen Oberfläche weisen sie eine deutlich verbesserte Leistungsfähigkeit und Eigenschaften im Vergleich zum Volumenmaterial mit geringer Oberfläche auf. Mesoporöse Metalloxide können z.B. über das weiche oder harte Templatieren hergestellt werden. Dabei ist die Synthese über das harte Templatieren eine bevorzugte Methode um geordnete mesoporöse Metalloxide mit hohen Oberflächen und kristallinen Porenwänden herzustellen, da durch die Verwendung eines harten Templates das Kollabieren des Materials während der Kalzinierung und Bildung des kristallinen Metalloxids verhindert wird.

Im Rahmen der Doktorarbeit wurden poröse Wolframoxide (WO₃) mit hoher Oberfläche über das harte Templatieren mittels Trockenimprägnierung von mesoporös geordneten SiO₂-Templaten wie KIT-6^[53]

(3D $la3d$ kubische Struktur) oder SBA-15^[54] (2D $p6mm$ hexagonale Struktur) in Anlehnung an die Präparationsmethode von Usami *et al.*^[141] synthetisiert (Abb. 34). Hierfür wurden die benötigten Template KIT-6 und SBA-15 wie in Kap. 3.1.1 beschrieben hergestellt. Als Wolfram-Präkursor diente Phosphorwolframsäure ($H_3PW_{12}WO_{40} \cdot xH_2O$, PWS). Die SiO_2 -Template wurden zunächst bei 120 °C über Nacht im Vakuumofen vorgetrocknet. Nach einer dreimaligen Imprägnierung mit einer Lösung von PWS in EtOH und Trocknung jeweils bei 60 °C über Nacht, wurden die Komposite bei 550 °C für 3 h unter Luft kalziniert. Im Anschluss wurden die SiO_2 -Template mit einer NH_4HF_2 -Lösung entfernt, wobei die porösen WO_3 -Replika W1 (KIT-6 als Templat) und W3 (SBA-15 als Templat) erhalten wurden.

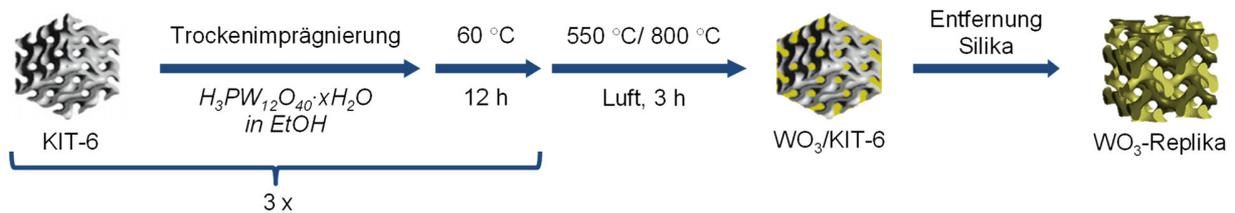


Abb. 34: Synthese von mesoporös geordneten WO_3 am Beispiel von KIT-6 als verwendetes Templat.

Erste Charakterisierungen des erhaltenen WO_3 -Replika W1 mittels XRD-Messungen zeigten, dass eine Oxidmischung, bestehend aus einem substöchiometrischen tetragonalem $WO_{2.9}$ und monoklinen WO_3 , mit einer geordneten Struktur vorlag (Abb. 35). Hierbei ist die Beobachtung von zwei Kristallphasen im WAXRD auf eine nicht vollständige Oxidation des Wolframs zurückzuführen. Damit liegt Wolfram in der Oxidationsstufe +V und +VI vor. Im SAXRD von W1 entsprach der Beugungsreflex bei einem 2θ -Wert von circa 1° dem charakteristischen Reflex 211 des KIT-6-Templates mit einer geringeren Intensität (Abb. 35a).

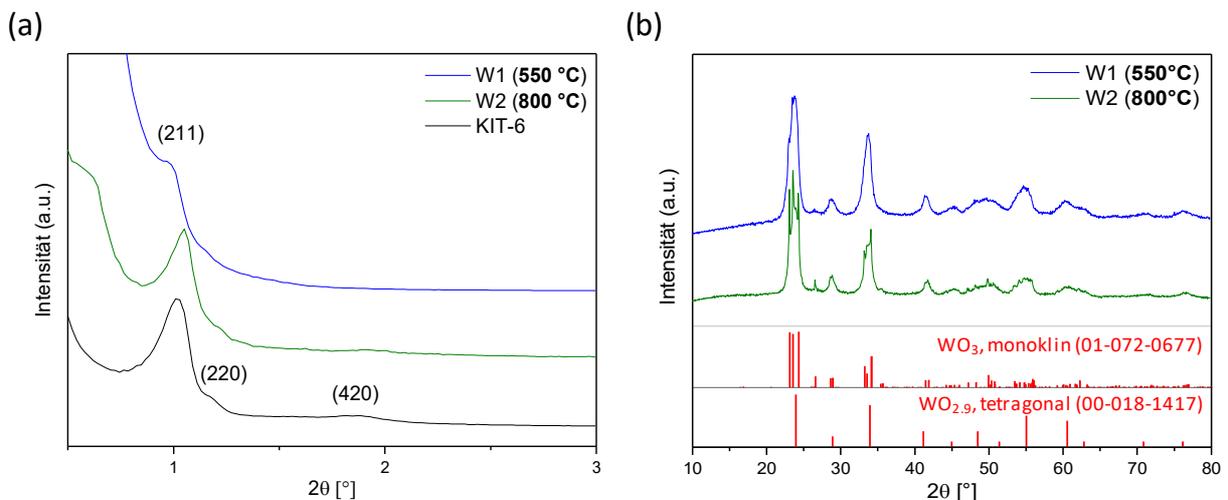


Abb. 35: a) SAXRD-Messungen von KIT-6, W1 und W2 sowie b) WAXRD-Messungen von W1 und W2.

Dies bestätigt eindeutig, dass das mesoporöse WO_3 -Replika W1 die geordnete Struktur beibehält und die kubische $1a3d$ -Symmetrie des KIT-6-Templates erfolgreich repliziert wurde.^[141] Um eine reine, monokline Phase bzw. ein höher oxidiertes WO_3 zu erhalten, wurde das WO_3 /KIT-6-Komposit von W1 erneut bei einer höheren Temperatur kalziniert. Da die präparierten WO_3 -Replika später vor allem in der OCM-Katalyse verwendet werden sollten (s. Kap. 3.2.1.1.), wurde als zweite Kalzinierungstemperatur 800 °C gewählt, um neben Phasenänderungen ebenso späteres Sintern zu vermeiden. In den XRD-Messungen zeigte das erhaltene WO_3 -Replika W2 nach Entfernung des SiO_2 -Templates eine zunehmende Phasenänderung zur monoklinen WO_3 -Kristallstruktur (Abb. 35b) und eine, im Vergleich zu W1, besser replizierte kubische $1a3d$ -Symmetrie des Templates (Abb. 35a). Die geringe Verschiebung der Reflexe von W2 zu größeren Winkeln ist hierbei auf eine leicht abweichende replizierte Struktur zurückzuführen. Weitere Untersuchungen des WO_3 -Replika W1 und W2 mittels Raman- und XPS-Messungen ergaben, dass das Verhältnis von W^{5+} zu W^{6+} von W1 zu W2 abnimmt und somit W2 mehr oxidiert vorlag, was mit der Zunahme der monoklinen Phase von WO_3 in den WAXRD-Messungen übereinstimmt. Zum Vergleich sind in Abb. 36 die Raman-Spektren von W1, W2 und eines kommerziell erhältlichen WO_3 (Sigma Aldrich, 99,9 %), das laut WAXRD-Messungen nur eine monokline Phase von WO_3 besitzt (XRD von kommerziellem WO_3 s. Anhang Abb. A 7), dargestellt.

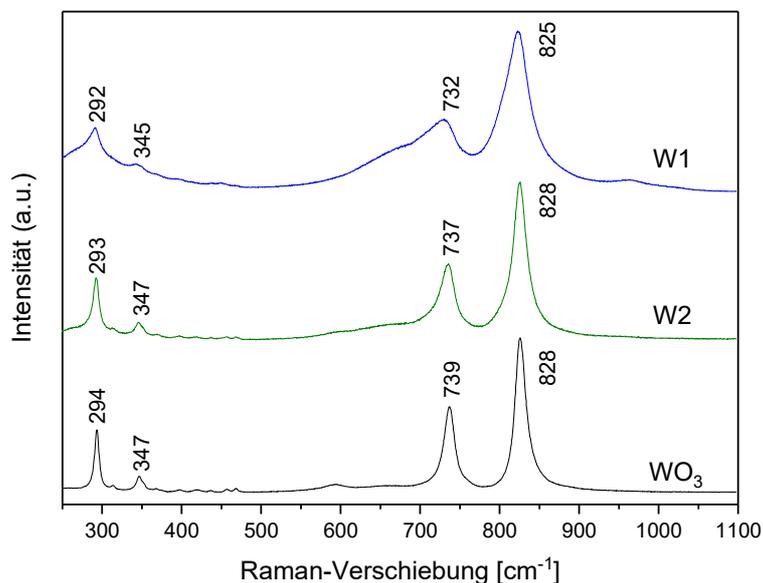


Abb. 36: Raman-Spektrum vom WO_3 -Replika W1 und W2 sowie kommerziellen WO_3 .

W1, W2 und das kommerzielle WO_3 zeigten vier Vibrationsbanden bei 294, 347, 739 und 828 cm^{-1} . Die typischen intensiven Ramanbanden von kristallinem WO_3 können bei 739 cm^{-1} bzw. 737 cm^{-1} und

828 cm^{-1} in W2 und dem kommerziellen WO_3 beobachtet werden und entsprechen den W-O-Streckschwingungen der oktaedrischen WO_6 -Einheiten.^[40] Durch eine stärkere chemische Bindung von Sauerstoff mit W^{6+} als mit W^{5+} und die zunehmende Oxidation des W, treten die Ramanbanden von W^{6+} -O und $\text{W}^{6+}=\text{O}$ bei höheren Energien auf.^[141] Diese Verschiebung zu höheren Energien und eine zusätzliche Schärfe der erhaltenen Ramanbanden konnten bei W2 bzw. dem kommerziellen WO_3 im Vergleich zu W1 beobachtet werden und deuten damit auf eine geringere Oxidierung von W1. Abb. 37 zeigt die W4f XPS-Spektren der erhaltenen Replika W1 und W2 (XPS von kommerziellem WO_3 s. Anhang Abb. A 8), die sich in zwei Komponenten durch die Oxidationsstufen +V und +VI von W aufteilen.^[165] Jede Komponente besteht aus $\text{W}4f_{7/2}$ - und $\text{W}4f_{5/2}$ -Doppelpeaks mit einer Spin-Bahn-Spaltungsenergie von 2,1 eV. In Abb. 37 stellen die offenen Kreislinien die erhaltenen experimentellen Daten, die gestrichelten Linien die Best-Fit-Kurven für die Oxidationsstufen W^{6+} und W^{5+} und die durchgezogene schwarze Linie ein kombiniertes Spektrum der beiden Komponenten dar.

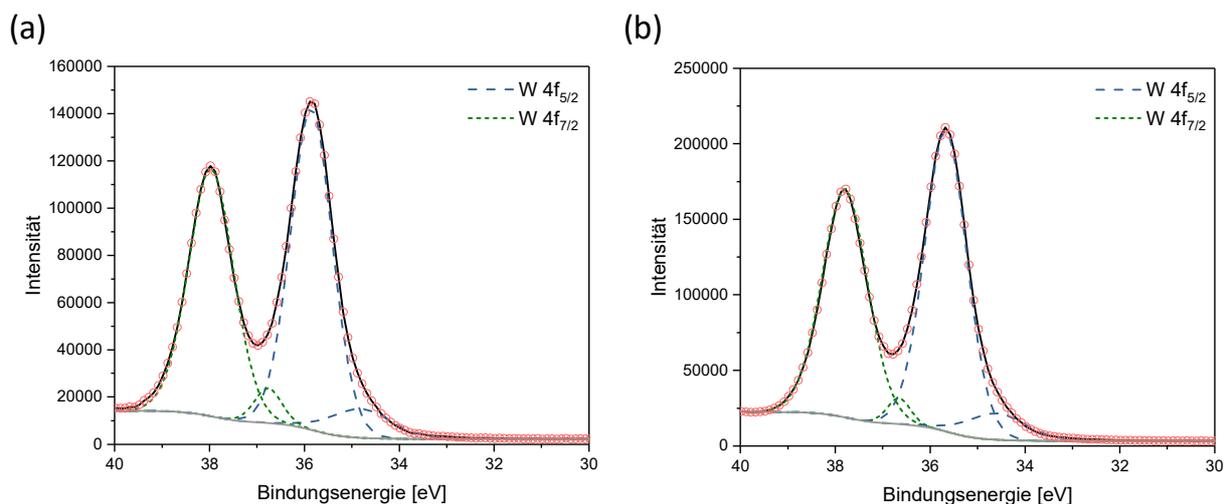


Abb. 37: W4f XPS-Spektrum von (a) W1 und (b) W2.

Die $\text{W}4f_{7/2}$ - und $\text{W}4f_{5/2}$ -Peaks der W^{6+} - und W^{5+} -Oxidationszustände erscheinen bei 37,9 eV und 35,8 eV bzw. 36,7 eV und 34,7 eV. Das berechnete $\text{W}^{5+}/\text{W}^{6+}$ -Verhältnis in den XPS-Spektren betrug für W1 10,9 %, für W2 9,3 % und für kommerzielles WO_3 7,1 %. Somit konnte eindeutig bestätigt werden, dass W1, im Vergleich zu W2 und dem kommerziellen WO_3 , geringer oxidiert wurde und ein größerer Anteil als substöchiometrisches tetragonales $\text{WO}_{2,9}$ vorliegt. TEM-Messungen und N_2 -Sorptionsmessungen der WO_3 -Replika W1 und W2 zeigten eine in großen Teilen durchgehend geordnete, replizierte und kubische Struktur (Abb. 38c,d und Abb. 39) mit einer BET-Oberfläche von 90 m^2/g bzw. 67 m^2/g (Abb. 40 u. Tab. 5). Neben 3D-kubisch replizierten Strukturen konnten ebenso 2D-kubische WO_3 -Replika in den TEM-Messungen beobachtet werden.

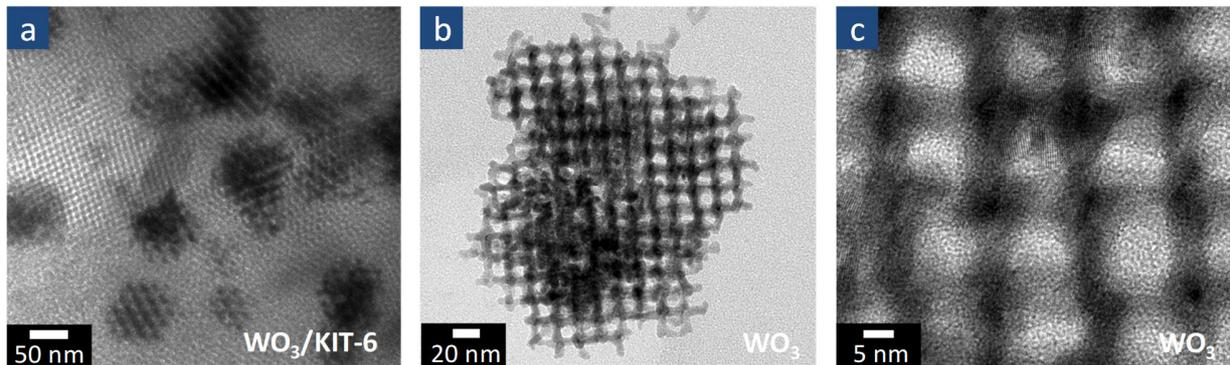


Abb. 38: TEM-Bilder des $\text{WO}_3/\text{KIT-6}$ -Komposits (a) und WO_3 -Replikas W1 (b,c).

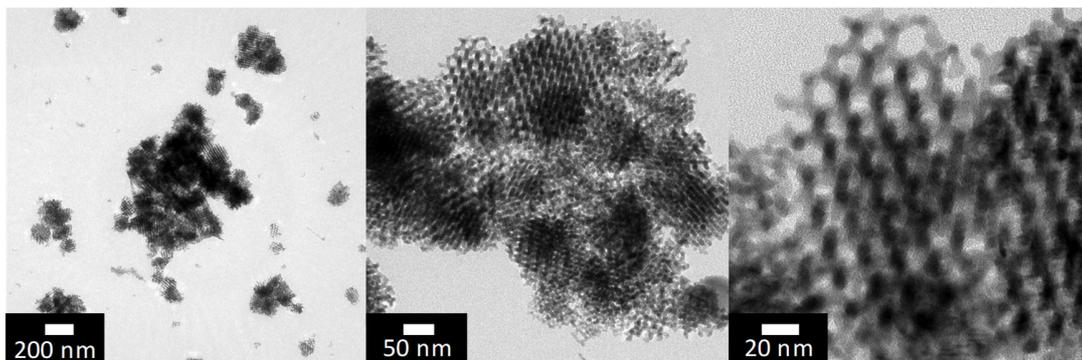


Abb. 39: TEM-Bilder des präparierten WO_3 -Replikas W2.

Zusätzliche TEM-Aufnahmen des $\text{WO}_3/\text{KIT-6}$ -Komposits von W1 ergaben, dass es während der Synthese in vielen Bereichen nur zur partiellen Imprägnierung der doppelt gyroidalen Struktur des KIT-6-Templates kam, was letztendlich die unterschiedlichen Strukturen der WO_3 -Materialien nach Entfernung des Templates erklärt (Abb. 38a). Aus den TEM-Bildern konnte für W1 eine Porengröße von circa 10 nm und Wanddicken von rund 5 nm erhalten werden (Abb. 38b,c). Das bei höheren Temperaturen behandelte W2 zeigte eine besser definierte Replika-Struktur mit einer minimal kleineren Porengröße von circa 9 nm und einer gleichbleibenden Wanddicke von 5 nm (Abb. 39). Hierbei lagen die erhaltenen Wanddicken von W1 und W2 in guter Übereinstimmung mit der gemessenen Porengröße von 8 nm des verwendeten KIT-6-Templates. Die N_2 -Adsorptions/Desorptions-Isothermen von W1 und W2 ergaben eine Mischung aus dem Isothermentyp II und IV mit einer H3-Hystereschleife (Abb. 40). Demnach liegt neben der geordneten mesoporösen Struktur, beobachtet in der Elektronenmikroskopie, ebenso Makroporosität vor, die vermutlich auf eine unvollständige Replikation an der äußeren Oberfläche zurückzuführen ist. Zeigte das verwendete KIT-6-Templat in der BJH-Porengrößenverteilung nur Mesoporen mit einem Durchmesser von 8 nm (s. Kap. 3.1.1), so konnten für das mesoporöse W1 und W2 zwei Porengrößen gemessen werden, 6 nm und 26 nm bzw. 5 nm und 22 nm.

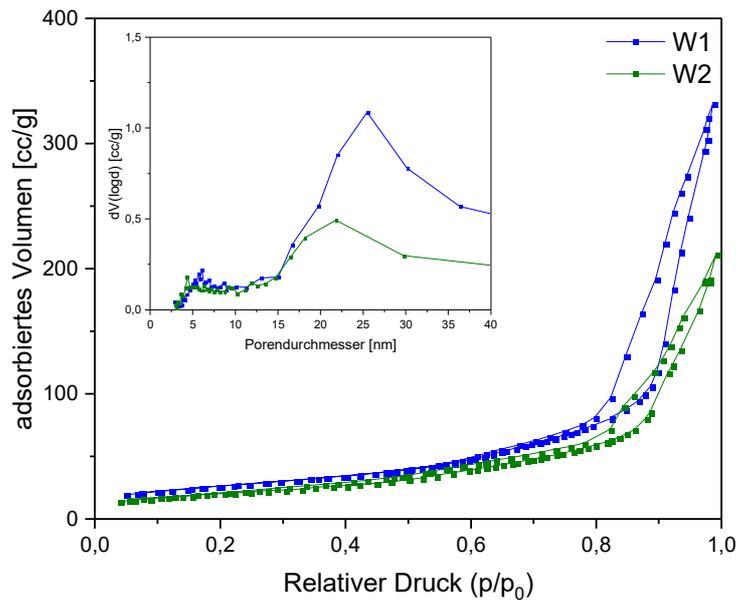


Abb. 40: N₂-Sorptionsmessungen und BJH-Porengrößenverteilung (eingefügt) von WO₃-Replika W1 und W2.

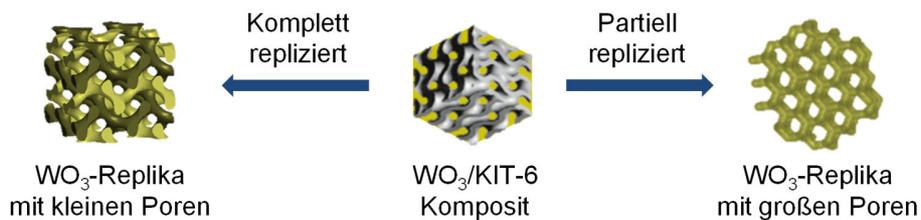


Abb. 41: Schematische Darstellung der kompletten und partiellen Replizierung von KIT-6 durch WO₃.

Diese Beobachtung machten auch Usami *et al.*^[141] und andere Gruppen^[166–169]. Das Auftreten von zwei Porengrößen wurde einer gleichzeitig kompletten und in Teilen partiellen Replizierung von KIT-6 und seiner doppelten gyroidalen Struktur zugeordnet.^[163–167] Damit kommt es durch die unterschiedliche Replizierung von KIT-6 zu einer Generierung von kleinen und großen Poren, was zum Erhalt einer bimodalen Porengrößenverteilung führt (Abb. 41). Somit sind die gemessenen Poren der TEM-Aufnahmen den großen Poren aus der Porengrößenverteilung zuzuordnen. Die unterschiedlichen Porengrößen in den TEM-Messungen und BJH-Porengrößenverteilungen begründeten Shi *et al.*^[167] damit, dass in einigen Fällen zusätzlich eine unvollständige partielle Replizierung der Porenstruktur des SiO₂-Templates während der Synthese stattfand. Das hat zur Folge, dass nur Teile der Mesostruktur des Templates repliziert werden und somit weitere Defekte die Ergebnisse der größeren Poren in der Porengrößenverteilung beeinflussen. Die spezifischen Werte der TEM-Messungen und N₂-Sorptionsmessungen von W1 und W2 sind in Tab. 4 zusammengefasst.

Tab. 4: Erhaltene Werte aus den TEM-Bildern (a) und N₂-Sorptionsmessungen (b) von W1 und W2.

Probe	S _{BET} [m ² /g]	d _p [nm]	d _w [nm]	V _p [cc/g]
W1	90 ^(b)	10 ^(a) ; 6, 26 ^(b)	5 ^(a)	0,51 ^(b)
W2	67 ^(b)	9 ^(a) ; 5, 22 ^(b)	5 ^(a)	0,33 ^(b)

Im Gegensatz zur Probe W1 ergaben die WAXRD-Messungen des synthetisierten WO₃-Replikas W3 von SBA-15 bereits nach einer Kalzinierung von 550 °C eine monokline Kristallstruktur von WO₃ (s. Anhang Abb A 9). Im SAXRD der Probe konnten jedoch keine typischen Reflexe der hexagonal geordneten Struktur des replizierten SBA-15-Templates beobachtet werden. Die fehlenden Reflexe geben hierbei einen Hinweis darauf, dass lediglich die Mesoporen und nicht die Mikroporen des SBA-15 repliziert wurden und dadurch W3 keine durchgehend geordnete Struktur besaß. Ebenso wurde, wie beim WO₃-Replika von KIT-6, zur thermischen Vorbehandlung des Replika für die Verwendung in der Katalyse, das WO₃/SBA-15-Komposit von W3 ein zweites Mal bei 800 °C kalziniert. Charakterisierungen des höher kalzinierten Replika W4 mittels XRD-Messungen zeigten weiterhin eine monokline Kristallstruktur von WO₃ (s. Anhang Abb. A 9), wobei erneut keine typischen Reflexe der hexagonal geordneten Struktur des Templates im SAXRD erhalten wurden. Anschließende TEM-Messungen und N₂-Sorptionsmessungen ergaben für W3 und W4 eine WO₃-Nanodrahtstruktur (Abb. 42c,d und Abb. 43) mit einer BET-Oberfläche von 39 m²/g bzw. 23 m²/g (s. Anhang Abb. A 10 u. Tab. 5). Hierbei wiesen die Nanodrähte eine Länge von circa 60 nm bis mehreren Mikrometern sowie einen Durchmesser von 7 nm für W3 und 6 nm für W4 auf. Damit lagen die erhaltenen Nanodrahtdurchmesser in guter Übereinstimmung mit der replizierten Porengröße von 9 nm des verwendeten SBA-15-Templates. Zudem lagen die Nanodrähte beider Proben aggregiert und ohne reichweitige Ordnung vor, was die Ergebnisse der SAXRD-Messungen zusätzlich bestätigt. Als N₂-Adsorptions/Desorptions-Isothermen wurden für beide Proben eine Typ II-Isotherme mit einer H3-Hystereseschleife erhalten, was im Einklang mit der nicht beobachteten Porosität lag (s. Anhang Abb. A 10).

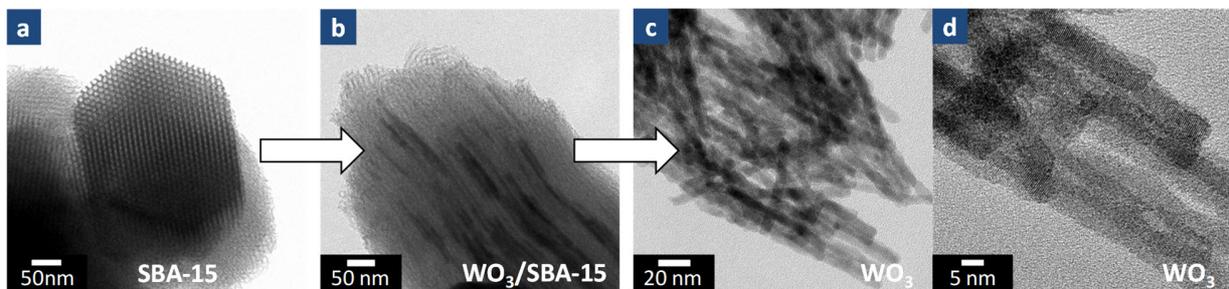


Abb. 42: TEM-Aufnahme des SBA-15-Templates (a), WO₃/SBA-15-Komposits (b) und WO₃-Replikas W1 (c,d).

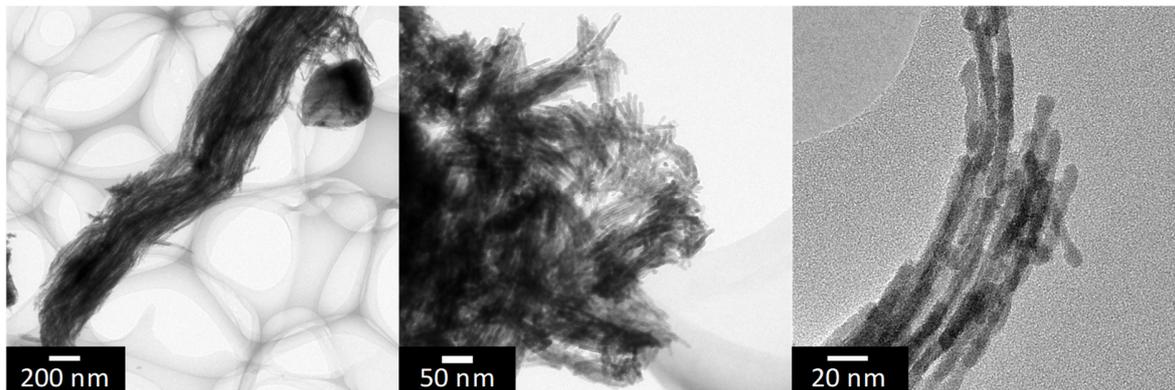


Abb. 43: TEM-Bilder des präparierten WO₃-Replika W4.

Des Weiteren konnte bei W4, im Vergleich zu W3, eine zusätzliche Ungleichmäßigkeit im Durchmesser bzw. der Oberfläche der Nanodrähte beobachtet werden, was auf die zweite thermische Behandlung bei 800 °C zurückzuführen ist (Abb. 43). Die BET-Oberflächen der verwendeten Template und hergestellten WO₃-Replika sind zur Übersicht in Tab. 5 zusammengefasst. ICP-OES-Messungen der hergestellten WO₃-Replika ergaben durch die Verwendung eines Phosphorhaltigen W-Präkursors einen Phosphorgehalt von 2,5 Gew.-% in den Proben.

Tab. 5: BET-Oberflächen der verwendeten Template und hergestellten WO₃-Replika mit PWS als Präkursor.

Templat	S _{BET} [m ² /g]	S _{BET} von WO ₃ – Replika [m ² /g] (WO ₃ /SiO ₂ Komposit kalziniert bei)	
		550°C	800°C
KIT-6	747	90 (W1)	67 (W2)
SBA-15	699	39 (W3)	23 (W4)

Um Phosphor in den hergestellten Replika zu vermeiden wurde als weiterer W-Präkursor ein von Kudo *et al.*^[175–179] und Thouvenot *et al.*^[180] untersuchtes hydratisiertes Wolframperoxid ([WO₂(O₂)H₂O] · nH₂O, HTP) getestet. HTP zersetzt sich bereits ab 280 °C zu WO₃, nachdem es sein Kristallwasser ab einer Temperatur von 120 °C abgegeben hat und eignet sich daher gut zur Imprägnierung und Replizierung eines harten Templates.^[180] Die Präkursorlösung von HTP wurde über die Reaktion von reinem Wolframpulver (n(W)=2mmol) mit einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung (30 % H₂O₂) hergestellt. In der Synthese wurde KIT-6 dreimal mit der hergestellten HTP-Lösung unter Zusatz von EtOH imprägniert, jeweils bei 80 °C über Nacht getrocknet und nach der dritten Imprägnierung und Trocknung bei 550 °C für 3 h unter Luft kalziniert. Anschließend wurde mit Entfernung des KIT-6-Templates durch eine NH₄HF₂-Lösung ein WO₃-Replika W5 mit einer BET-Oberfläche von 57 m²/g erhalten.

Charakterisierungen mittels WAXRD-Messungen ergaben, dass die Anwendung eines phosphorfreen HTP Präkursors lediglich eine Kalzinierungstemperatur von 550 °C erforderte, um ein WO₃-Replika von KIT-6 bestehend aus einer monoklinen WO₃-Phase zu erhalten (s. Anhang Abb. A 11). Allerdings zeigte das SAXRD von W5, dass keine vollständige replizierte Ordnung vorlag, da keine repräsentativen Reflexe für eine kubische Struktur mit *1a3d*-Symmetrie beobachtet wurden. Dies wurde anhand TEM-Messungen bestätigt, die ein unvollständiges WO₃-Replika des KIT-6-Templates zeigten (s. Anhang Abb. A 12). Zur weiteren Optimierung der Synthese und zum Erhalt eines idealen WO₃-Replikas wurde in einer anschließenden Synthese eine höher konzentrierte Lösung von HTP ($n(W)=12\text{mmol}$) verwendet und ein erster Kalzinierungsschritt vor der dritten Imprägnierung bei 550 °C (3 h) eingeführt (W6a). In einem weiteren Versuch wurde ebenso eine Hochtemperatur-Nachbehandlung des WO₃/KIT-6-Komposits von W6a bei 800 °C durchgeführt um späteres Sintern und Phasenänderungen bei Verwendung in der Katalyse zu vermeiden (W6b). TEM- und N₂-Sorptionmessungen des Replika W6a ergaben eine verbesserte replizierte Struktur mit Poren von rund 10 nm im Durchmesser (Abb. 44a) und einer erhöhten BET-Oberfläche von 74 m²/g. Dennoch konnte weiterhin in den TEM-Messungen von W6a nur eine in Teilen partielle Replizierung der doppelten gyroidalen Struktur des KIT-6 beobachtet werden. Ebenso ergaben die XRD-Messungen, neben einer reinen monoklinen WO₃-Phase, weiterhin keine spezifischen Reflexe für eine durchgehend geordnete Replika-Struktur von KIT-6 (s. Anhang Abb. A 13a).

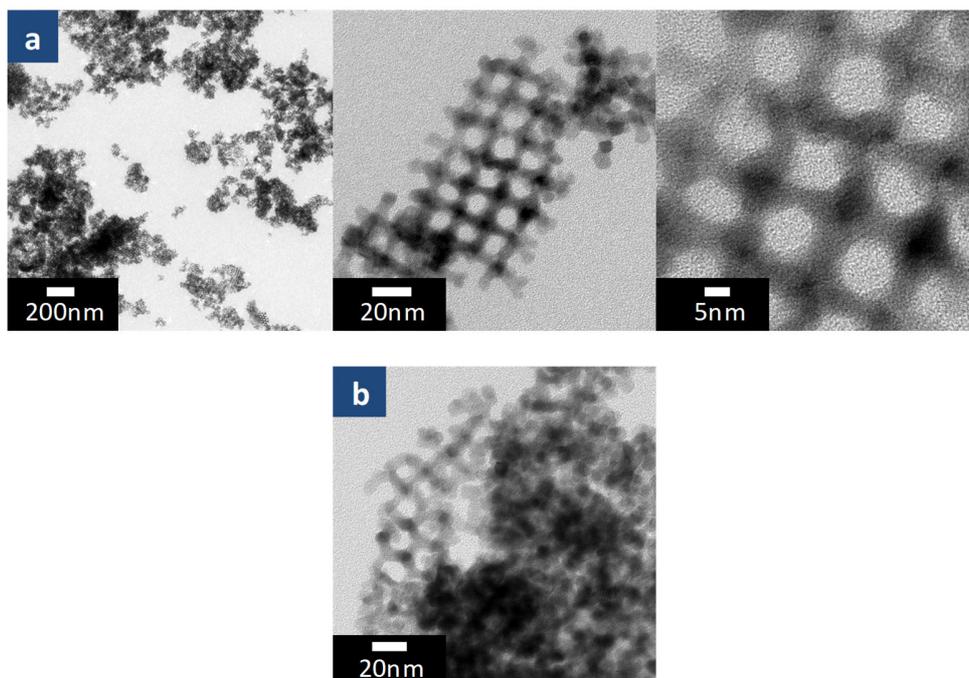


Abb. 44: TEM-Bilder von a) W6a und b) W6b nach Entfernung des KIT-6-Templates.

Das höher kalzinierte WO_3 -Replika W6b zeigte eine verringerte BET-Oberfläche von $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Durch die zusätzliche Kalzinierung bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ konnte in den TEM-Messungen von W6b ein weiteres Kollabieren der replizierten Struktur beobachtet werden, wodurch eine poröse Struktur mit geringerer Ordnung erhalten wurde (Abb. 44b). Die N_2 -Adsorptions/Desorptions-Isothermen von W6a und W6b ergaben, wie bei W1 und W2, eine Mischung aus dem Isothermentyp II und IV mit einer H3-Hystereschleife (s. Anhang Abb. A 13b). Die zugehörigen BJH-Porengrößenverteilungen ergaben eine Porengröße von circa 20 nm für beide Proben (s. Anhang Abb. A 13b). Damit bestätigten sich die Beobachtungen der TEM-Aufnahmen, dass nur eine partielle Replizierung von KIT-6 stattfand und somit nur große Porendurchmesser erhalten wurden. Die größere Porengrößenverteilung der Proben, im Vergleich zu den TEM-Messungen, ist hierbei erneut als ein Resultat der zusätzlich in großen Teilen unvollständig replizierten Struktur des KIT-6-Templates zu werten. Die spezifischen Werte der TEM-Messungen und N_2 -Sorptionsmessungen von W6a und W6b sind in Tab. 6 zusammengefasst.

Tab. 6: Erhaltene Werte aus den TEM-Messungen (a) und N_2 -Sorptionsmessungen (b) von W6a und W6b.

Probe	S_{BET} [m^2/g]	d_p [nm]	V_p [cc/g]
W6a	$74^{(b)}$	$\leq 10^{(a)}$; $20^{(b)}$	$0,27^{(b)}$
W6b	$50^{(b)}$	$\leq 8^{(a)}$; $20^{(b)}$	$0,19^{(b)}$

Die Verwendung von zwei unterschiedlichen W-Präkursoren zeigte, dass beide, PWS und HTP, für die Synthese eines WO_3 -Replika über das harte Templatieren anwendbar sind. Dennoch zeigte sich PWS als der geeignetere Präkursor, um ein gut definiertes und mesoporös geordnetes WO_3 -Replika über die Replizierung von KIT-6 zu synthetisieren. Daher wurde in den anschließenden Versuchen das bei höheren Temperaturen kalzinierte WO_3 -Replika W2 als Träger in der Katalyse verwendet (Kap. 3.2.1.1.).

3.2.1.1. Porös geordnetes WO₃ zur Anwendung in der oxidativen Kupplung von Methan

In Kap. 3.1.2. wurde bereits durch Verwendung einer „one-step“ Synthese und Variation des Na-Gehalts im SiO₂-geträgerten Mn_xO_y/Na₂WO₄ gezeigt, dass Na einen starken Einfluss auf die C₂+Selektivität des Katalysators hat. Um jedoch den direkten Einfluss auf die Aktivität bzw. Selektivität in der OCM-Reaktion zu erhalten, ist es in anschließenden Untersuchungen wichtig einen SiO₂-freien Katalysator zu synthetisieren. Dadurch sind weitere Aussagen über den direkten Einfluss von Na auf die katalytische Aktivität, z.B. durch die Bildung von aktiven Phasen, wie Na₂WO₄ bzw. Na₂O₂, möglich. Des Weiteren kann die Synthese von reinen Metalloxid-Katalysatoren ohne Na einen zusätzlichen Einblick geben inwiefern die Oxide von Mn und W alleine in der OCM-Reaktion aktiv sind.

Zur Synthese der reinen Metalloxid-Katalysatoren wurde im Rahmen der Doktorarbeit das porös geordnete WO₃-Replika W2 aus Kap. 3.2.1. als Träger verwendet und jeweils mit den fehlenden Komponenten Mn und Na beladen. Hierbei war es vor allem das Ziel, mit einem porösen Metalloxid-Träger weiterhin eine gute Verteilung der einzelnen Metalloxid-Komponenten im synthetisierten Katalysator zu erhalten. Als erstes wurde unter Ausschluss von Na das poröse WO₃-Replika W2 mit verschiedenen Gew.-% von Mn beladen, um den Einfluss der Mn-Beladung auf die poröse WO₃-Struktur, die katalytische Aktivität und Bildung von oxidischen Phasen unter Abwesenheit von Na zu untersuchen. In der Synthese wurde W2 im Vakuumofen bei 100 °C vorgetrocknet und anschließend mit verschiedenen konzentrierten wässrigen Mn(OAc)₂-Lösungen imprägniert, um Katalysatoren mit einer Mn-Beladung von 5 Gew.-% (W2Mn5), 10 Gew.-% (W2Mn10), 25 Gew.-% (W2Mn25) und 50 Gew.-% (W2Mn50) zu erhalten (Abb. 45). Nach einer Trocknung bei 75 °C und folgender Kalzinierung bei 550 °C besaßen die hergestellten Materialien eine Oberfläche von maximal 32 m²/g (s. Tab. 7).

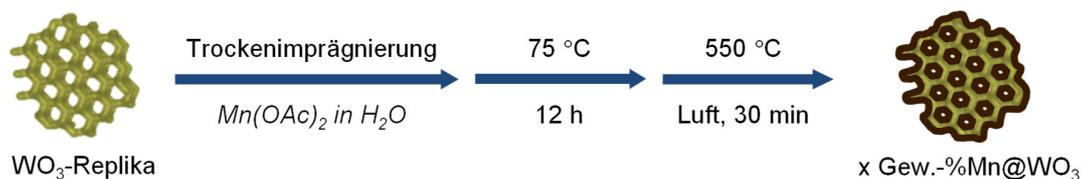


Abb. 45: Synthese von unterschiedlich mit Mn beladenen WO₃-Trägern für die OCM.

Dabei konnte mit Anstieg der Mn-Beladung eine Zunahme der BET-Oberfläche beobachtet werden. Anschließende Charakterisierungen mittels WAXRD-Messungen zeigten zudem, dass mit erhöhter Beladung eine zunehmende Bildung einer MnWO₄-Phase stattfand (Abb. 46). Gleichzeitig kam es zur Abnahme der monoklinen WO₃-Phase und einer kompletten Abwesenheit dieser bei einer Beladung mit

50 Gew.-% Mn des verwendeten WO_3 -Trägers W2 im WAXRD. Das gebildete MnWO_4 ist hierbei auf eine Reaktion des WO_3 -Trägers mit dem verwendeten Mn-Präkursor $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ zurückzuführen. Bei der hergestellten Probe W2Mn50 mit 50 Gew.-% Mn kam es zudem zur Ausbildung einer Mn_2O_3 -Phase. Das gibt einen Hinweis darauf, dass der gesamte vorgelegte poröse WO_3 -Träger mit dem hinzugegebenen Mn-Präkursor zu MnWO_4 reagierte und durch das überschüssige Mn zusätzlich ein reines Mn_2O_3 gebildet wurde. Anschließende TEM-Messungen zeigten, dass, neben Sinterung und Formung von größeren Partikeln umgeben von kleineren Partikeln, ab einer Beladung mit 25 Gew.-% Mn zusätzlich Nanostäbchen im Katalysator gebildet wurden (Abb. 47).

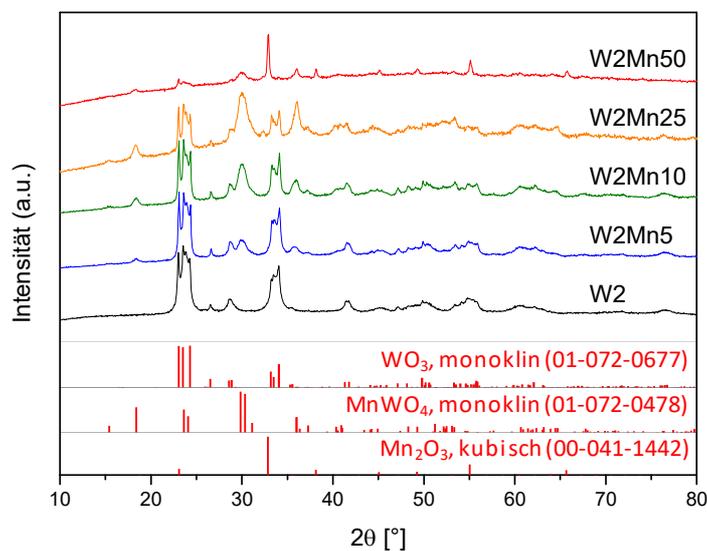


Abb. 46: WAXRD-Messungen von W2 und den präparierten Katalysatoren W2Mn5 (5 Gew.-% Mn@ WO_3), W2Mn10 (10 Gew.-% Mn@ WO_3), W2Mn25 (25 Gew.-% Mn@ WO_3) und W2Mn50 (50 Gew.-% Mn@ WO_3).

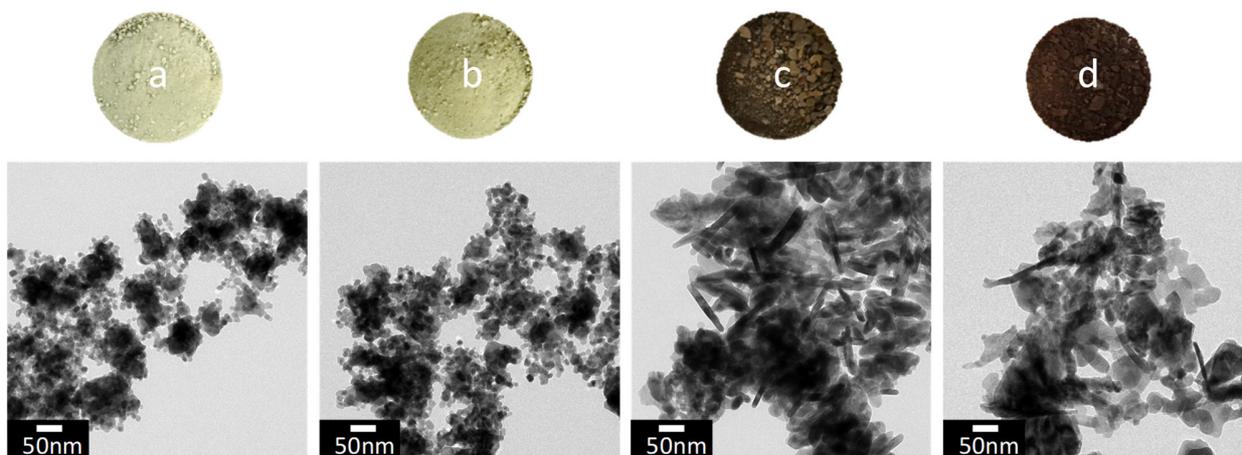


Abb. 47: TEM-Messungen von (a) W2Mn5, (b) W2Mn10, (c) W2Mn25 und (d) W2Mn50.

Die gebildeten Nanostäbchen bei W2Mn25 und W2Mn50 sind hierbei ein Resultat aus der zunehmenden Bildung von MnWO_4 , das im kristallinen Zustand Nanostab-ähnliche Formen bildet.^[181] Weitere Untersuchungen mittels REM-Aufnahmen und EDX-Kartierungen von W2Mn10 und W2Mn50 (Abb. 48, Abb. 49) ergaben, dass bei einem Mn-Gehalt von bis zu 10 Gew.-% größere Partikel aus gesinterem Wolframoxid bestanden, die von kleineren MnWO_4 -Partikeln umgeben sind, was mit der vorherigen Annahme der Reaktion des Mn-Präkursors mit dem verwendeten WO_3 -Replika W2 übereinstimmt. Trotz Sinterung und Phasenänderungen im Katalysator konnte in W2Mn10 weiterhin eine gleichmäßige Verteilung von Mn und W beobachtet werden. W2Mn50 hingegen zeigte durch die hohe Beladung eine starke Bedeckung durch Mn in den EDX-Elementabbildungen, was auf die zusätzliche Ausbildung der Mn_2O_3 -Phase zurückzuführen ist.

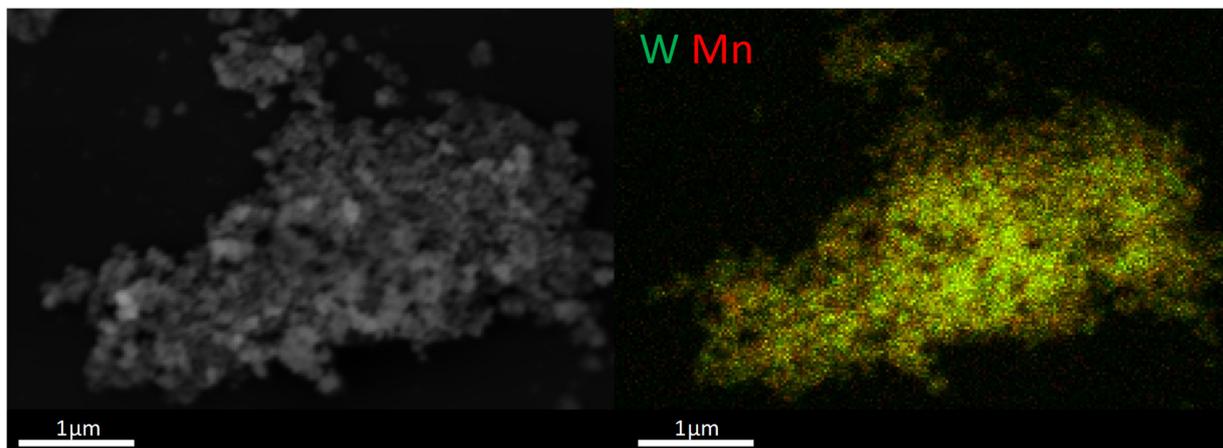


Abb. 48: REM-Aufnahme und W-Mn-Elementabbildung von W2Mn10 (grün - W (L-Linie), rot - Mn (K-Linie)).

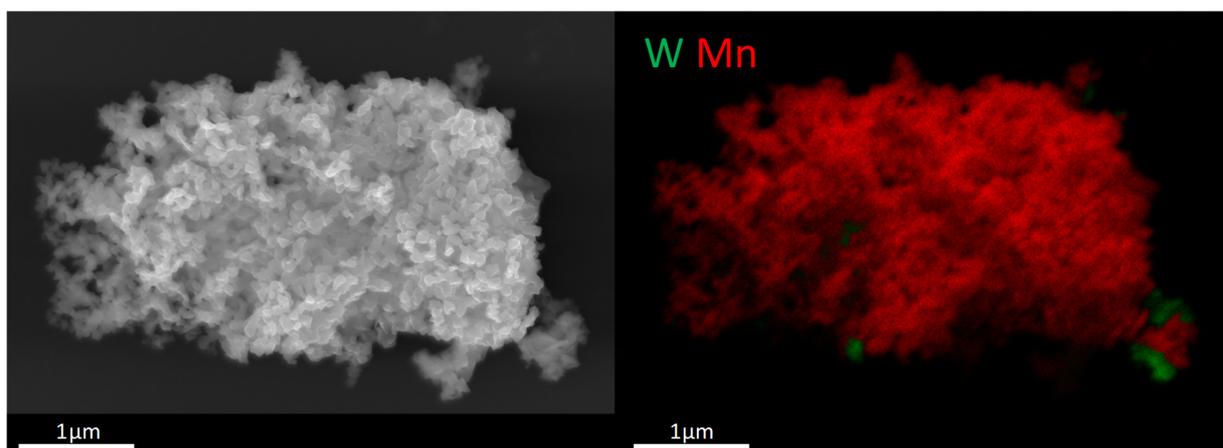


Abb. 49: REM-Aufnahme und W-Mn-Elementabbildung von W2Mn50 (grün - W (L-Linie), rot - Mn (K-Linie)).

ICP-OES-Messungen ergaben eine Beladung von rund 6, 10, 26 und 43 Gew.-% Mn des WO_3 -Trägers für die jeweiligen Proben, was ungefähr den angestrebten Werten entsprach (Tab. 7). Die leichte Abweichung bei einer theoretischen Beladung von 50 Gew.-% Mn ist hierbei auf eine eventuell unzureichende Vermischung der Probe W2Mn50 während der Synthese und zurückbleibende Reste in den jeweiligen Präparationsbehältern zurückzuführen.

Tab. 7: BET-Oberflächen und ICP-OES-Messungen der synthetisierten reinen W/Mn-Katalysatoren.

Probe	Mn [Gew.-%]		S_{BET} [m^2/g]
	Sollwert	ICP	
W2Mn5	5,0	5,6	26
W2Mn10	10,0	9,9	30
W2Mn25	25,0	25,9	31
W2Mn50	50,0	42,9	32

Die katalytischen Tests wurden erneut von S. Parishan, wie in Kap. 3.1.2., in einem 6-fach Parallelreaktor bei $750\text{ }^\circ\text{C}$ und mit einem Reaktionsgasgemisch von $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 4:1:4$ durchgeführt (Abb. 50a,b, weitere Bedingungen s. experimenteller Teil Kap. 5.2.1.). Mit Erhöhung des Mn-Gehalts in den Katalysatoren wurde ein starker Anstieg des CH_4 -Umsatzes, sowie eine Abnahme der C_2+ -Selektivität in der OCM beobachtet. Damit zeigte sich deutlich, dass durch die ansteigende Menge von Mn und zuletzt Bildung von Mn_2O_3 in den Katalysatoren die Umwandlung und Oxidation von CH_4 zu CO_x -Produkten zunehmend bevorzugt stattfand, da Mn_2O_3 die Totaloxidation von CH_4 begünstigt und somit zur Abnahme der C_2+ -Selektivität beiträgt.

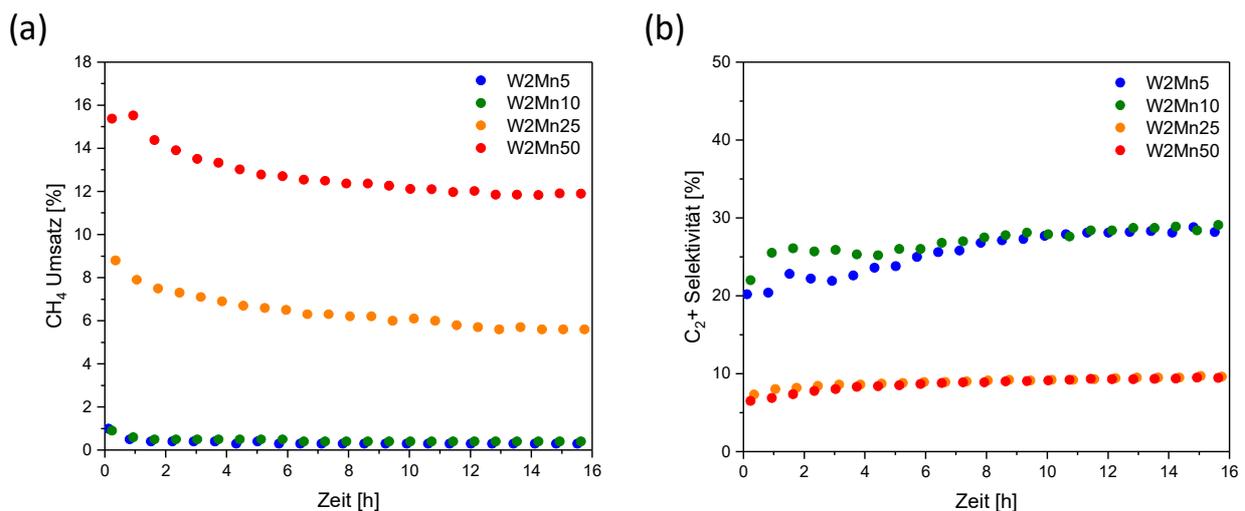


Abb. 50: CH_4 -Umsatz (a) und C_2+ -Selektivität (b) von W2Mn5, W2Mn10, W2Mn25 und W2Mn50 über 16 h Reaktionslaufzeit bei $750\text{ }^\circ\text{C}$ in der OCM.

Besaß der Katalysator W2Mn50 mit rund 12 % den höchsten CH₄-Umsatz nach 16 h Reaktionszeit, so konnte für die Katalysatoren W2Mn5 und W2Mn10 nach 16 h nur ein Umsatz von 0,4 % beobachtet werden. Im Gegensatz dazu verhielt sich die C₂+ Selektivität. Die Katalysatoren mit geringeren Mn-Anteilen (5-10 Gew.-%) erreichten in der Selektivität zu C₂+Produkten ein konstantes Plateau bei circa 29 % ab einer Reaktionszeit von 8 h. Die erhaltenen Werte müssen jedoch mit Vorsicht betrachtet werden, da durch den sehr geringen Umsatz von unter 1 % größere Fehler in den Werten der C₂+ Selektivität eintreten. W2Mn25 und W2Mn50 zeigten im Vergleich nur niedrige C₂+ Selektivitäten bei rund 10 % nach 16 h Reaktionszeit, wobei davon ausgegangen werden kann, dass ab einer hohen Beladung mit 25 Gew.-% Mn vorwiegend die Aktivität von Mn₂O₃ beobachtet wird. Damit kommt es mit einer Mn-Beladung höher als 25 Gew.-% lediglich zum Anstieg des CH₄-Umsatzes mit unveränderter C₂+ Selektivität. Die getesteten Katalysatoren zeigten nach der katalytischen Reaktion nur noch eine Oberfläche von 6 bis 9 m²/g.

Um zusätzlich den Einfluss des geordneten porösen WO₃-Replikas W2 auf die Gesamtaktivität in der OCM zu untersuchen, wurden ebenso Katalysatoren mit identischen Gew.-% von Mn mit nicht porösem kommerziell erhältlichen WO₃ (b-WO₃, b = bulk, nicht porös; Sigma Aldrich, 99,9 %) als Träger hergestellt (b-WMn5 – b-WMn50, b-Katalysatoren). Des Weiteren wurde zum Vergleich der reine poröse WO₃-Träger W2 und ein poröses Mn₂O₃ (M3 aus Kap. 3.2.2.) in der OCM getestet. Die erhaltenen b-Katalysatoren zeigten im Vergleich zu den zuvor hergestellten „porösen“ Katalysatoren den gleichen Trend in den WAXRD-Messungen (s. Anhang Abb. A 16) und durchgeführten katalytischen Tests (s. Abb. 51a,b). Mit Anstieg des Mn-Gehalts kam es gleichermaßen zur zunehmenden Bildung einer MnWO₄-Phase, wobei bereits mit einer Beladung von 25 Gew.-% Mn (b-WMn25) eine fast komplette Abwesenheit der WO₃-Phase und Bildung einer Mn₂O₃-Phase beobachtet wurde. Besaßen die „porösen“ Katalysatoren vor der Katalyse noch eine Oberfläche von maximal 32 m²/g, so wiesen die erhaltenen b-Katalysatoren nur eine Oberfläche von maximal 3 m²/g auf. REM-Elementaufnahmen des Katalysators b-WMn50 mit 50 Gew.-% Mn zeigten zudem, wie in W2Mn50, eine starke Bedeckung durch Mn, wobei keine kleinen Partikel ausgebildet wurden (s. Anhang Abb. A 15). Zum vereinfachten direkten Vergleich der CH₄-Umsätze und der C₂+ Selektivitäten der „porösen“ und b-Katalysatoren untereinander, wurden die Ergebnisse der Katalyse nach 16 h Reaktionslaufzeit in einem Balkendiagramm in Abb. 51 zusammengefasst (Katalyse über 16 h s. Anhang Abb. A 17 für b-Katalysatoren). Die katalytischen Tests ergaben, dass die Verwendung eines porösen WO₃-Trägers zu einer zusätzlichen Verbesserung der CH₄-Umsätze um maximal 50 % und der C₂+ Selektivität um maximal 200 % im Vergleich zum b-WO₃-Träger führten. Dabei zeigten die

präparierten b-Katalysatoren, wie die „porösen“ Katalysatoren, mit zunehmender Mn-Beladung einen Anstieg der CH₄-Umsätze und parallel eine Abnahme der C₂+ -Selektivitäten.

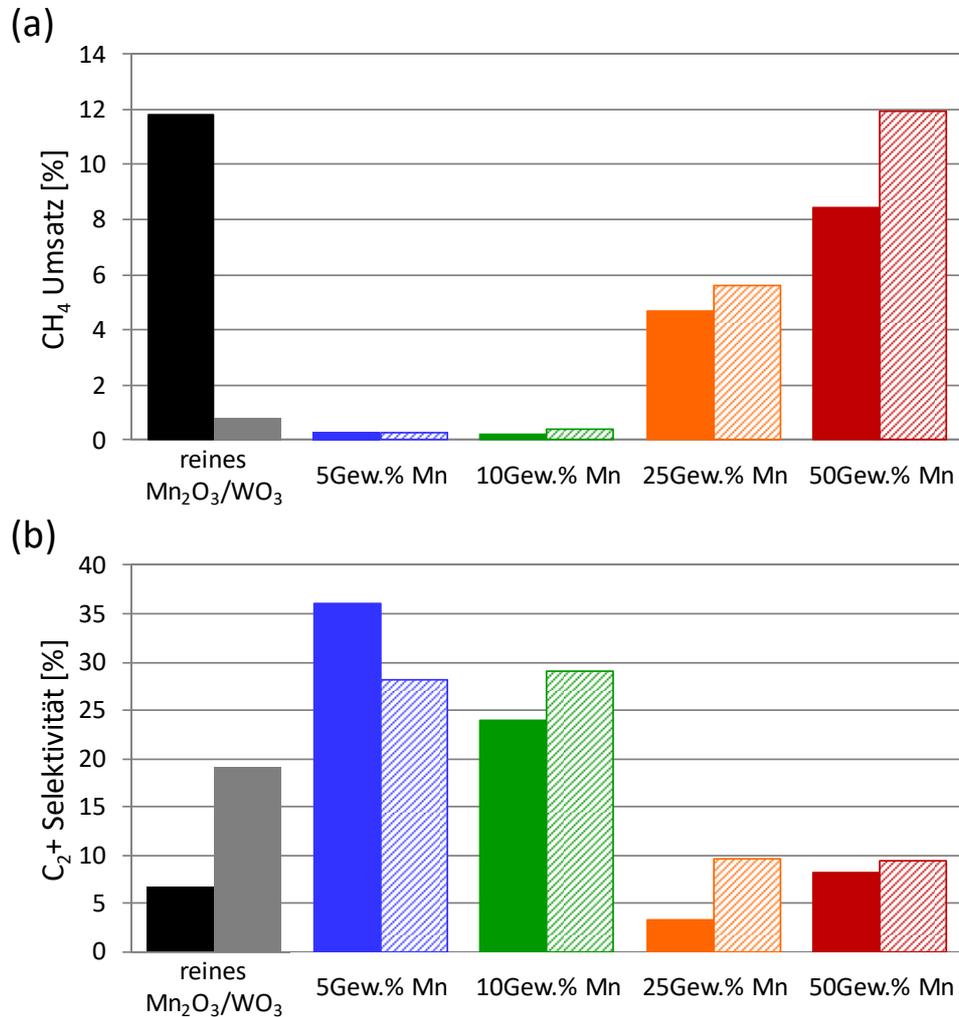


Abb. 51: Vergleich der CH₄-Umsätze (a) und C₂+ -Selektivitäten (b) vom reinen porösen Mn₂O₃ (schwarz) und WO₃ (grau), W2Mn5 - W2Mn50 (gemustert, blau-grün-orange-rot) und b-WMn5 – b-WMn50 (gefüllt, blau-grün-orange-rot) nach 16 h in der OCM.

Ebenso wie die porösen Katalysatoren erreichten die b-Katalysatoren mit 5 und 10 Gew.-% Mn nur sehr geringe CH₄-Umsatzwerte von unter 0,3 %. Daher kann die verbesserte Selektivität von b-WMn5 zu W2Mn5 als eher fehlerhaft betrachtet werden. Werden die Ergebnisse der beladenen Katalysatoren mit den katalytischen Aktivitäten des reinen porösen WO₃-Trägers und einem reinen porösen Mn₂O₃, die zuvor bei 750 °C thermisch behandelt wurden, verglichen, so erklärt sich der beobachtete Trend mit steigendem Mn-Anteil (s. Abb. 51, Mn₂O₃ (schwarz) und WO₃ (grau), Katalyse über 16 h s. Anhang Abb. A 18). Das reine Mn₂O₃ zeigte zwar einen hohen CH₄-Umsatz von rund 12 %, jedoch eine sehr geringe

C_2+ -Selektivität von 7 % nach 16 h in der OCM. Im Gegensatz dazu zeigte das reine WO_3 einen sehr geringen CH_4 -Umsatz von nur 1 %, jedoch eine erhöhte C_2+ -Selektivität von 19 % nach 16 h in der OCM. Ist also der W-Anteil im reinen W/Mn-Katalysator höher, so ist eine höhere C_2+ -Selektivität mit kleinen CH_4 -Umsätzen zu beobachten. Erhöht sich der Mn-Anteil im W/Mn-Katalysator, erhöht sich parallel der Umsatz des CH_4 -Gases um ein Vielfaches unter Verringerung der Selektivität zu C_2+ -Produkten. Demnach kommt es mit WO_3 bzw. mit Bildung von $MnWO_4$ lediglich zur vermehrt selektiven OCM-Reaktion, wobei Mn_2O_3 benötigt wird, um einen guten Umsatz von CH_4 zu erhalten. Damit sind keine beträchtlichen Aktivitäten ohne die Anwesenheit von beiden Metalloxiden und deren Wechselwirkungen miteinander in der OCM-Reaktion zu erwarten. Die verwendeten reinen Oxide besaßen vor der Katalyse eine BET-Oberfläche von $6 \text{ m}^2/\text{g}$ für WO_3 und $19 \text{ m}^2/\text{g}$ für Mn_2O_3 , wobei die Oberflächen nach der Katalyse weiter sanken ($< 3 \text{ m}^2/\text{g}$).

Um auch den direkten Einfluss von Na auf die Aktivität des Mn_xO_y/Na_2WO_4 -Katalysators mit Abwesenheit eines amorphen SiO_2 -Trägers zu untersuchen, wurden die reinen W/Mn-Katalysatoren zusätzlich mit einem Gehalt von 1-2 Gew.-% Na präpariert. Hierfür wurde der poröse WO_3 -Träger W2 mit einer wässrigen Lösung von $Mn(OAc)_2$ und $NaOAc$ imprägniert, wobei erneut der Mn-Gehalt variiert wurde, um Na-haltige Katalysatoren mit 5 Gew.-% (W2Mn5Na), 10 Gew.-% (W2Mn10Na), 25 Gew.-% (W2Mn25Na) und 50 Gew.-% Mn (W2Mn50Na) zu erhalten. Nach einer Trocknung bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$ und folgender Kalzinierung bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigten die erhaltenen Katalysatoren weiterhin mit Erhöhung des Mn-Gehalts eine zunehmende Bildung der $MnWO_4$ -Phase und Abnahme der WO_3 -Phase in den WAXRD-Messungen (Abb. 52).

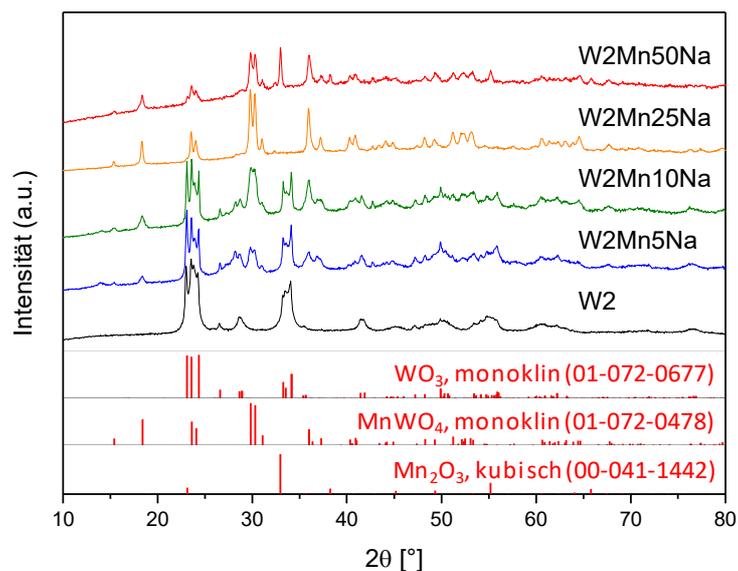


Abb. 52: WAXRD-Messungen der hergestellten Proben W2Mn5Na, W2Mn10Na, W2Mn25Na und W2Mn50Na.

Ebenso wie der Na-haltige Katalysator mit 50 Gew.-% Mn weiterhin die zusätzliche Ausbildung einer Mn_2O_3 -Phase vor. Im Vergleich zu den Proben ohne Na konnten dennoch leichte Veränderungen in den gemessenen Oberflächen und gebildeten kristallinen Phasen bei höheren Mn-Beladungen der Na-haltigen Proben beobachtet werden. Bereits bei einer Beladung mit 25 Gew.-% Mn wurde eine komplette Abwesenheit der WO_3 -Phase im WAXRD erreicht und es kam insgesamt zu einer stärkeren Ausbildung der kristallinen $MnWO_4$ -Phase. Des Weiteren zeigten die Na-haltigen Proben, trotz weiterhin leichten Anstiegs der Oberflächen mit zunehmendem Mn-Gehalt, eine Abnahme der maximalen Oberfläche von zuvor $32 \text{ m}^2/\text{g}$ ohne Na auf $17 \text{ m}^2/\text{g}$ mit Na (s. Tab. 8). Daraus kann erneut, wie in Kap. 3.1.2., abgeleitet werden, dass Na als chemischer Promotor einen Einfluss auf die Bildung und Kristallisierung von reinen Metalloxiden hat, in diesem Fall der $MnWO_4$ -Phase und damit ein weiteres Sintern und Kollabieren der Katalysatorstruktur während der Kalzinierung beeinflusst. Zugehörige TEM-Messungen bestätigten die stärkere Sinterung durch die Bildung von größeren Partikeln, wobei weiterhin kleinere Nanostäbchen ab einer Beladung mit 25 Gew.-% Mn gebildet wurden (Abb. 53). ICP-OES-Messungen ergaben für das WO_3 eine Mn-Gehalt von rund 6, 11, 26 und 46 Gew.-% bei steigender Beladung und eine Na-Beladung von circa 0,01 – 0,02 Gew.-%, wobei lediglich die Mn-Werte den angestrebten Werten entsprachen (Tab. 8).

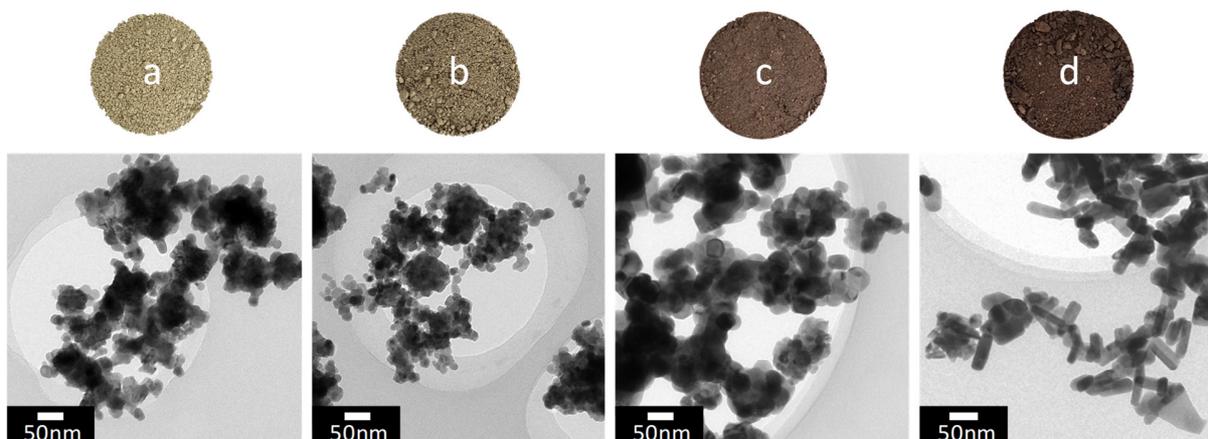


Abb. 53: TEM-Aufnahmen von (a) W2Mn5Na, (b) W2Mn10Na, (c) W2Mn25Na und (d) W2Mn50Na.

Tab. 8: BET-Oberflächen und ICP-OES-Messungen der präparierten reinen Na/W/Mn-Katalysatoren.

Probe	Mn [Gew.-%]		Na [Gew.-%]		S_{BET} [m^2/g]
	Sollwert	ICP	Sollwert	ICP	
W2Mn5Na	5	5,6	1-2	0,02	11
W2Mn10Na	10	10,6	1-2	0,02	11
W2Mn25Na	25	25,7	1-2	0,01	12
W2Mn50Na	50	46,3	1-2	0,01	17

Eine erneute Synthese des Katalysators W2Mn50Na in neuen unbenutzten Porzellanschalen und zusätzliche ICP-OES-Messungen der alten und neuen Proben führten zu dem Ergebnis, dass es durch die Verwendung von älteren Porzellanschalen, und somit unzureichenden Beschichtung durch eine Schutzglasur, zur Adsorption von Na in der Keramik kam und dadurch der Na-Anteil in den erhaltenen Katalysatoren verringert wurde (W2Mn50Na_neu: 1,0 Gew.-% Na). Eine Lösung zur Vermeidung des absorbierenden Effekts von Na durch die Porzellanschale ist in diesem Fall die Verwendung einer reinen Al₂O₃-Schale, für die keine Nebenreaktion mit Na zu erwarten ist. Weitere Charakterisierungen von W2Mn10Na und W2Mn50Na mittels EDX-Elementabbildungen zeigten dennoch, dass auch mit verringertem Na-Gehalt eine gute Verteilung und Anwesenheit von Na in den Katalysatoren vorlag (Abb. 54). Zudem zeigte W2Mn10Na, trotz auftretender Phasenänderungen während der Kalzinierung und dem zunehmenden Kollabieren der Katalysatorstruktur, weiterhin eine gleichmäßige Verteilung von Mn und W.

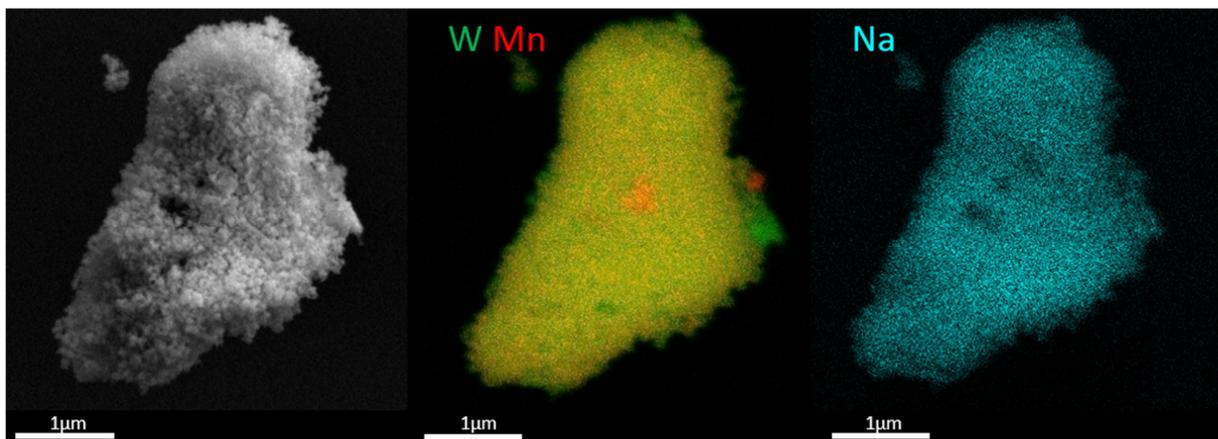


Abb. 54: REM-Aufnahme, W-Mn- und Na-Elementabbildung von W2Mn10Na (grün - W (L-Linie), rot - Mn (K-Linie), cyan - Na (K-Linie)).

Bei dem Katalysator W2Mn50Na konnte, neben der weiterhin guten Verteilung von W, eine schlechtere Verteilung von Mn in den EDX-Elementaufnahmen beobachtet werden, was auf die Bildung von Mn₂O₃ zurückzuführen ist (Abb. 55). Dennoch liegt eine wesentlich geringere Bedeckung durch Mn im Vergleich zum Na-freien W3Mn50 Katalysator vor. Damit kann geschlossen werden, dass mit Na im Katalysator weniger Mn₂O₃ und in größeren Mengen MnWO₄ während der Synthese gebildet wurde, was mit den Ergebnissen der XRD-Messungen übereinstimmt.

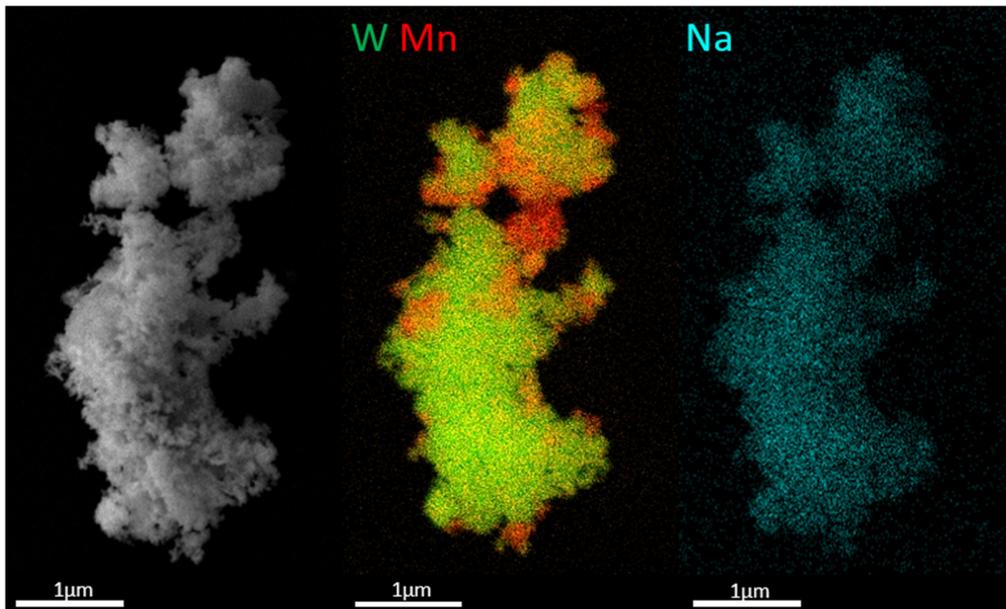


Abb. 55: REM-Aufnahme, W-Mn- und Na-Elementabbildung von $W_2Mn_{50}Na_2$ (grün – W (L-Linie), rot - Mn (K-Linie), cyan – Na (K-Linie)).

Die katalytischen Ergebnisse der Na/W/Mn-Katalysatoren ergaben eine deutliche Veränderung der Selektivitäten im Vergleich zu den Na-freien W/Mn-Katalysatoren in der OCM. In Abb. 56 sind die katalytischen Ergebnisse nach 16 h Reaktionslaufzeit im Vergleich mit den Katalysatoren ohne Na in einem vereinfachten Balkendiagramm dargestellt (Katalyse über 16 h s. Anhang Abb. A 19 für Na/W/Mn-Katalysatoren). Die hergestellten Proben mit Na zeigten, im Vergleich zu den Na-freien Katalysatoren, die gleichen Trends in der CH_4 -Umwandlung mit Erhöhung des Mn-Gehalts, wobei sich im direkten einzelnen Vergleich insgesamt der Umsatz bis zu 60 % verringerte. Die erhaltenen Werte der C_2+ -Selektivität ergaben einen entgegengesetzten Trend. Die C_2+ -Selektivität erhöhte sich bis zu 40 % mit steigendem Mn-Anteil unter Anwesenheit von Na. Diese Beobachtung bestätigt deutlich, dass Na nicht nur für die Kristallisierung des unselektiven amorphen SiO_2 -Trägers im $Mn_xO_y/Na_2WO_4/SiO_2$ -Katalysator zuständig ist, sondern ebenso eine bedeutende Rolle für die selektive Aktivierung von CH_4 in der OCM spielt. Demnach ist eine zusätzliche Bedeckung des reinen W/Mn-Katalysators durch Na essentiell, um eine selektive Aktivität in der OCM zu erreichen. Dabei kann, durch den geringen Anteil in den Proben, in erster Linie davon ausgegangen werden, dass Na durch die Aktivität als chemischer Promotor und damit vermehrte Bildung von $MnWO_4$, eine unselektive Umwandlung von CH_4 durch Mn_2O_3 reduziert. Des Weiteren legt die gute Verteilung von Na nahe, dass es unter katalytischen Bedingungen zur zusätzlichen Ausbildung von Na-stabilisierten WO_4^{2-} -Spezies auf der Oberfläche der $MnWO_4$ -Partikel kommt, was die vermehrte selektive Reaktion in der OCM zusätzlich erklären würde.

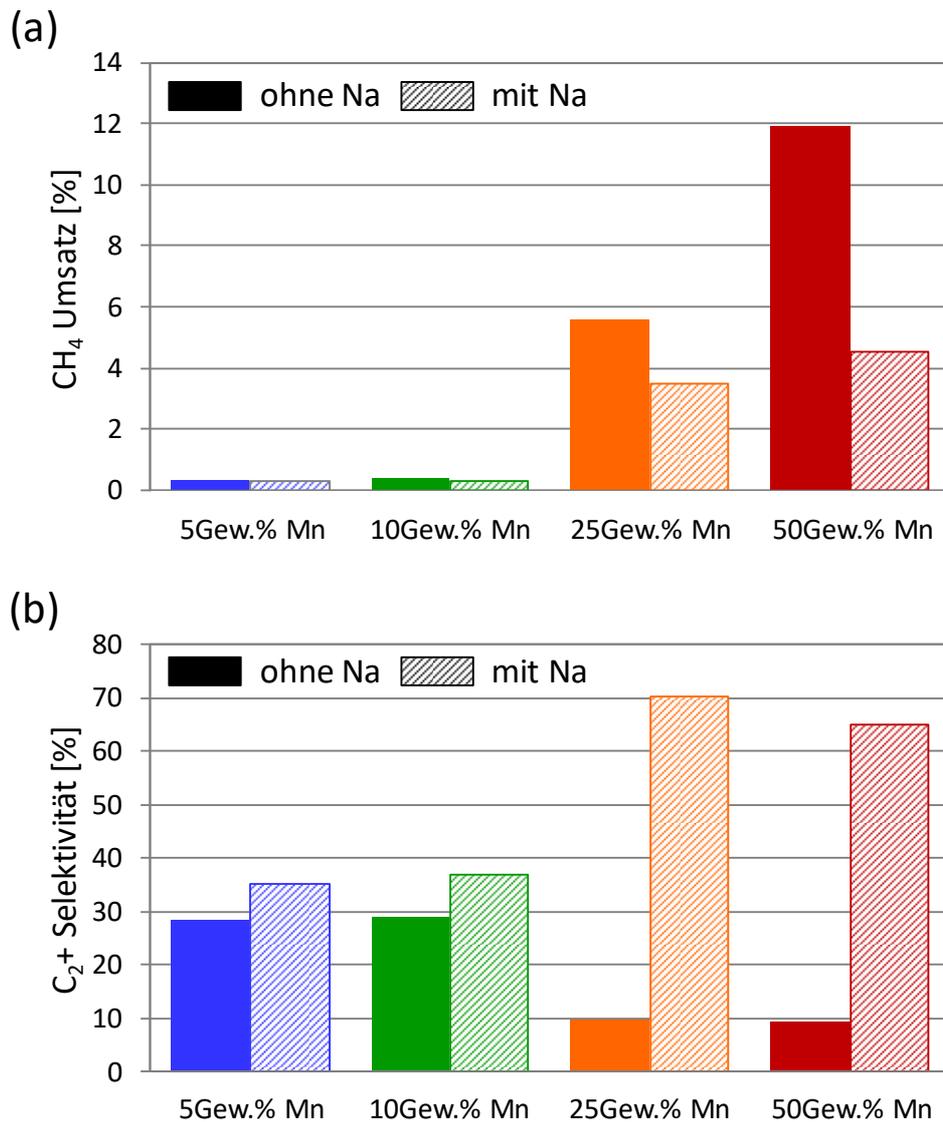


Abb. 56: CH₄-Umsatz (a) und C₂+ Selektivität (b) von W2Mn5 - W2Mn50 (ausgefüllt) und W2Mn5Na – W2Mn50Na (gestrichelt) in der OCM.

Der niedrigere CH₄-Umsatz der Na-haltigen Proben kann zudem durch die reduzierte Oberfläche und damit geringere Anzahl erreichbarer aktiver Zentren für die Umwandlung von CH₄, unter anderem durch Mn₂O₃ in der OCM-Reaktion begründet werden. Die getesteten Katalysatoren zeigten nach der katalytischen Reaktion lediglich eine maximale Oberfläche von 5 m²/g. Bei einem Vergleich der sehr gut aktiven, reinen Metalloxid-Katalysatoren W2Mn25Na und W2Mn50Na mit dem geträgerten Referenzkatalysator von M. Yildiz aus Kap. 3.1.2. (Mn_xO_y/Na₂WO₄/SBA-15), ist eine Erhöhung der durchschnittlichen C₂+ Selektivität von 42 % auf bis zu 68 % und ein durchschnittlich gleichbleibender CH₄-Umsatz von 5 % zu beobachten. Damit konnte allein durch den Einsatz eines reinen Metalloxid-Materials, die Selektivität des

OCM-Katalysators zusätzlich verbessert werden. Um obendrein den Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die späteren katalytischen Ergebnisse zu untersuchen, wurden die reinen Na-haltigen und -freien Metalloxid-Katalysatoren vor der Katalyse ein zweites Mal bei einer Temperatur von 750 °C für 30 min unter Luft thermisch behandelt (W2Mn5_750 – W2Mn50_750 und W2Mn5Na_750 - W2Mn50Na_750). XRD-Messungen der zusätzlich thermisch behandelten Materialien zeigten weiterhin die gleichen kristallinen Phasen von WO_3 , MnWO_4 und zuletzt Mn_2O_3 , sowie eine Zunahme der MnWO_4 -Phase mit steigendem Mn-Gehalt (s. Anhang Abb. A 20). Die BET-Oberflächen verringerten sich hierbei weiter auf $\leq 12 \text{ m}^2/\text{g}$ ohne Na und $\leq 1 \text{ m}^2/\text{g}$ mit Na nach der Kalzinierung (s. Tab. 9). Zum direkten Vergleich der unterschiedlich kalzinierten Proben in der Katalyse, wurden die erhaltenen Werte der CH_4 -Umsätze und C_2 +Selektivitäten nach 16 h in der OCM-Reaktion in den Diagrammen in Abb. 57 (a,b ohne Na und c,d mit Na) zusammengefasst (Katalyse über 16 h s. Anhang Abb. A 21 (ohne Na), Abb. A 22 (mit Na)). Hierbei wurden die C_2 +Selektivitäten und CH_4 -Umsätze der Katalysatoren über den dazugehörigen Mn-Gehalt aufgetragen, um die Abhängigkeit vom Mn-Anteil zu erhalten.

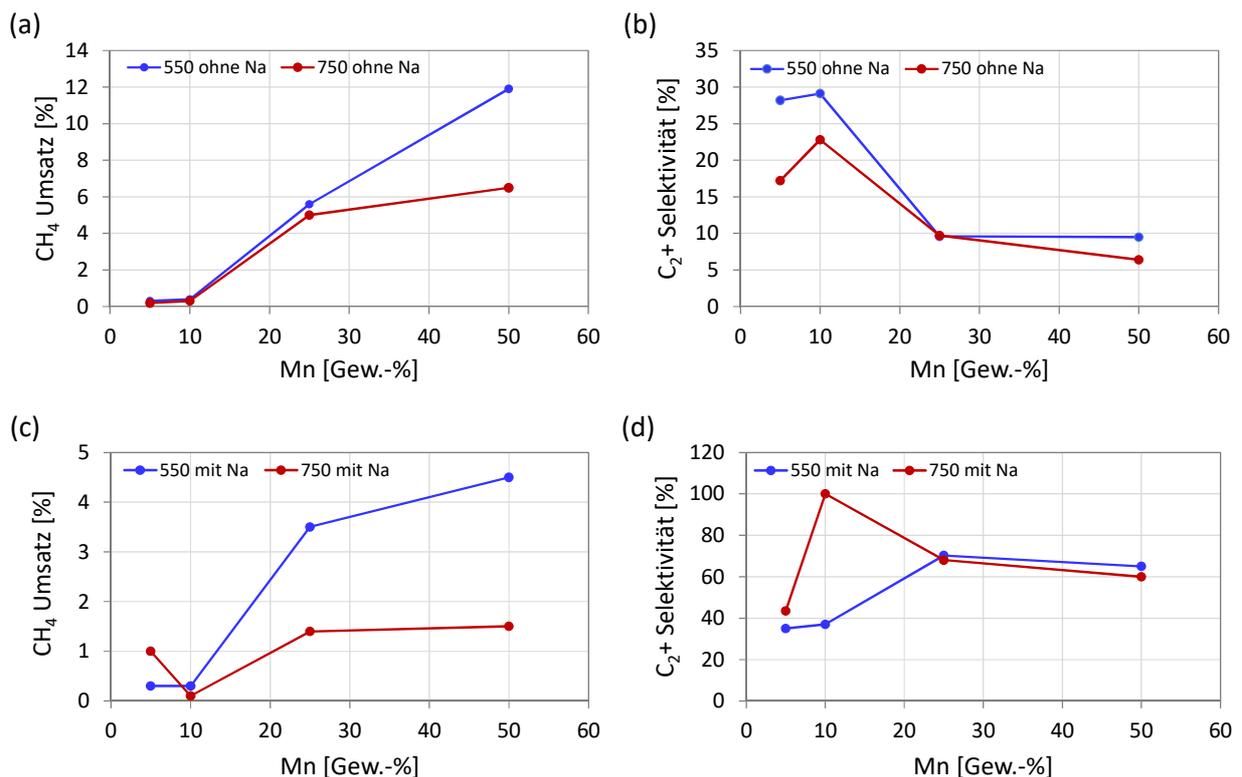


Abb. 57: Auftragung der CH_4 -Umsätze (a,c) und C_2 +Selektivitäten (b,d) nach 16 h in der OCM-Reaktion über die Gew.-% von Mn für W2Mn5 – W2Mn50 kalziniert bei 550 °C (a,b; blau), W2Mn5₇₅₀ – W2Mn50₇₅₀ kalziniert bei 750 °C (a,b; rot), W2Mn5Na – W2Mn50Na kalziniert bei 550 °C (c,d; blau) und W2Mn5Na₇₅₀ – W2Mn50Na₇₅₀ kalziniert bei 750 °C (c,d; rot).

Die Na-freien Katalysatoren erreichten, wie erwartet, unabhängig von der thermischen Behandlung, weiterhin einen maximalen CH_4 -Umsatz mit einer hohen Beladung von 50 Gew.-% Mn und eine maximale C_2+ -Selektivität mit einer Beladung von 10 Gew.-% Mn. Hierbei müssen die erhaltenen C_2+ -Selektivitäten bei geringen CH_4 -Umsätzen von unter 1 % erneut mit Vorsicht betrachtet werden. Im Vergleich der unterschiedlich thermisch behandelten W/Mn-Katalysatoren konnte eine stärkere Verringerung der CH_4 -Umsätze mit Zunahme des Mn-Gehalts von bis zu 50 % beobachtet werden, wobei sich die C_2+ -Selektivität nur bis zu 10 % verringerte. Damit hatte ein zusätzliches Kollabieren und Sintern der Materialien mit einer weiteren thermischen Behandlung lediglich einen starken Einfluss auf die Umwandlung von CH_4 durch die Reduzierung von verfügbaren aktiven Zentren. Bei den Na-haltigen Katalysatoren erreichte der CH_4 -Umsatz und die C_2+ -Selektivität unabhängig von der thermischen Behandlung weiterhin ein Maximum bzw. Plateau mit einer Beladung von 25 Gew.-% und 50 Gew.-% Mn. Im Vergleich der unterschiedlich thermisch behandelten Katalysatoren konnte, ähnlich wie bei den Katalysatoren ohne Na, eine weitere Verringerung im CH_4 -Umsatz von bis zu 33 % mit steigendem Mn-Gehalt beobachtet werden. Die C_2+ -Selektivität nahm hierbei ebenfalls nur geringfügig mit thermischer Behandlung ab. Die steigende C_2+ -Selektivität bei einer Beladung mit 10 Gew.-% Mn kann erneut als stark fehlerhaft betrachtet werden, da in diesem Bereich der CH_4 -Umsatz unter 0,1 % lag. Die katalytischen Ergebnisse der Na-haltigen Katalysatoren zeigten somit erneut, dass eine zusätzliche thermische Behandlung lediglich einen starken Einfluss auf den CH_4 -Umsatz durch eine Verringerung der aktiven Oberflächenzentren hat. Die getesteten Katalysatoren besaßen nach der katalytischen Reaktion eine maximale Oberfläche von $3 \text{ m}^2/\text{g}$ ohne Na und keine messbare Oberfläche mit Na. Weitere Charakterisierungen der zusätzlich kalzinierten Katalysatoren W2Mn10_750 und W2Mn50_750 mittels TEM- und REM-Aufnahmen vor der Katalyse ergaben, dass, trotz einer hohen Kalzinierungstemperatur von $750 \text{ }^\circ\text{C}$ und Verschmelzen der zuvor einzelnen Partikel bzw. gebildeten Nanostäbchen, weiterhin nanostrukturierte Formen zu beobachten waren (TEM - s. Anhang Abb. A 23, REM – Abb. 58). Im direkten Vergleich der Probe W2Mn50_750 mit W2Mn10_750 konnte eine zunehmende Bildung von nanostrukturierten Bereichen in den REM-Aufnahmen beobachtet werden, was aus der Reaktion des porösen WO_3 -Trägers mit dem Mn-Präkursor und damit zunehmenden Bildung von kleinen MnWO_4 -Partikeln resultiert. Die erhaltenen EDX-Elementaufnahmen von W2Mn10_750 und W2Mn50_750 zeigten zudem mit 10 Gew.-% Mn weiterhin eine gleichmäßige Verteilung von Mn auf dem WO_3 -Träger (Abb. 58a) und mit 50 Gew.-% Mn eine vollkommene Bedeckung mit Mn, wobei ebenso gesinterte Partikel von WO_3 lokalisiert werden konnten (Abb. 58b).

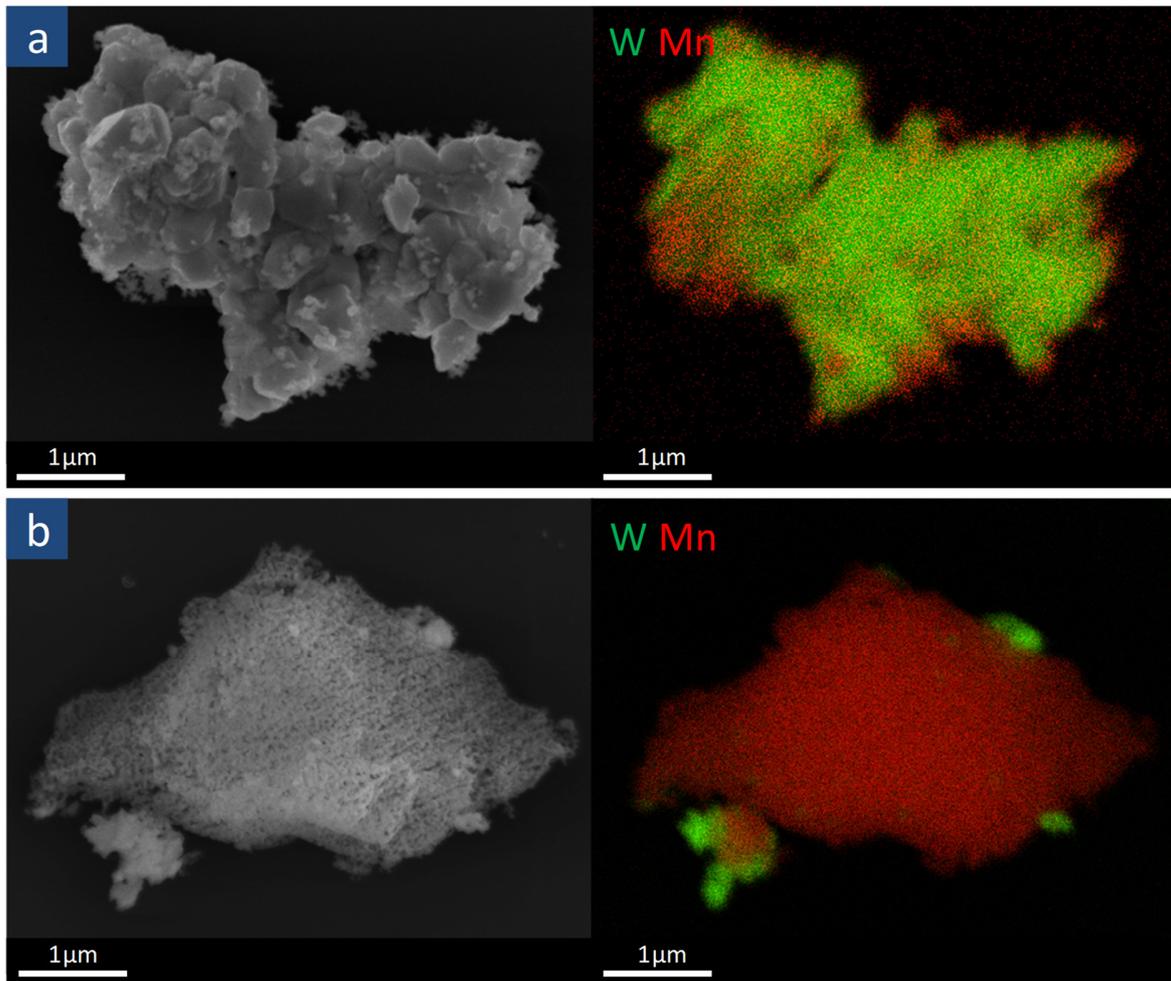


Abb. 58: REM-Bild und W-Mn-Elementabbildung von (a) W2Mn10_750 und (b) W2Mn50_750 (grün - W (L-Linie), rot - Mn (K-Linie)).

TEM-Aufnahmen und REM-Elementaufnahmen von W2Mn10Na_750 und W2Mn50Na_750 zeigten ebenfalls ein zunehmendes Sintern und Kollabieren der Strukturen mit steigendem Mn-Gehalt (s. Anhang TEM - Abb. A 24 u. REM - Abb. A 25). Hierbei kam es zu einem stärkeren Verschmelzen der zuvor gebildeten Partikel und Ausbildung von großen Kristallen, was zur schlechteren Verteilung von Mn und W in den Katalysatoren führte.

Die erhaltenen Ergebnisse über die Gesamtaktivität mit Verwendung eines porösen und b-WO₃-Trägers sowie die Beladung mit Mn unter Zugabe von Na zeigten, dass Na eindeutig einen sehr großen Einfluss auf die Selektivität des Katalysators hat und die Verwendung eines porösen Trägers den Katalysator zusätzlich in seiner Gesamtaktivität optimiert. Besaßen die Mn-beladenen WO₃-Träger lediglich eine schlechte Gesamtaktivität in der OCM, so führte die Zugabe von Na zu einem starken Anstieg der C₂⁺-Selektivität.

Somit konnte eindeutig bestätigt werden, dass Na durch die Bildung von selektiven Zentren eine essentielle Rolle im Katalysator spielt. In diesem Fall beeinflusste Na vor allem durch die Mehrbildung des selektiven MnWO_4 neben Mn_2O_3 und eventuelle Ausbildung von Na-stabilisierten WO_4^{2-} -Spezies auf der Oberfläche der MnWO_4 -Partikel die Selektivität in der OCM. Dennoch zeigten die Ergebnisse ebenso, dass ohne Mn_2O_3 nur eine geringe Umwandlung von CH_4 stattfindet. Mit der Verwendung eines porösen WO_3 als Träger konnte zudem gezeigt werden, dass ebenso die Möglichkeit besteht ohne einen SiO_2 -Träger eine weiterhin gute Vermischung der jeweiligen Metalloxid-Komponenten und damit einen aktiven Katalysator für die OCM zu erhalten. Weitere thermische Behandlungen der Katalysatoren bei hohen Temperaturen führten zur weiteren Senkung der Aktivitäten durch zusätzliches Sintern und Kollabieren der porösen Strukturen, wobei der Aktivitätsverlauf mit steigendem Mn-Gehalt unverändert blieb.

Tab. 9: BET-Oberflächen der W/Mn-Katalysatoren unter Verwendung eines porösen WO_3 -Trägers nach unterschiedlichen thermischen Behandlungen.

Probe	S_{BET} [m^2/g] (Katalysator kalziniert bei)	
	550 °C	750 °C
W2Mn5	26	7
W2Mn10	30	10
W2Mn25	31	12
W2Mn50	32	12
W2Mn5Na	11	0
W2Mn10Na	11	0
W2Mn25Na	12	1
W2Mn50Na	17	1

Da alle drei Komponenten Mn, W und Na für eine gute katalytische Aktivität in der OCM-Reaktion benötigt werden und vor allem die Anwesenheit von Na die Selektivität wesentlich erhöht, wäre es in weiteren Untersuchungen von Interesse, wie die Beladung eines Mn_2O_3 -Trägers, der selbst eine hohe Umsetzung von CH_4 zu CO_x -Produkten zeigt, mit Na und W die Selektivität des Katalysators weiter beeinflusst. Daher wurden in Kap. 3.2.2.1. zur weiteren Untersuchung der katalytischen Aktivitäten und Strukturänderungen der reinen Metalloxid-Katalysatoren anstatt WO_3 ein porös geordnetes Mn_2O_3 als Träger verwendet.

3.2.2. Synthese und Charakterisierung von porösen Manganoxiden

Es gibt eine Vielzahl von verschiedenen Manganoxiden, wie MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 und Mn_2O_7 , die aus den vielen möglichen Oxidationsstufen (+2 - +7) des Mangans resultieren. Manganoxide sind ungiftig, kostengünstig und besitzen unterschiedliche magnetische Eigenschaften. Die hervorragende strukturelle Vielseitigkeit von Manganoxiden und abgeleiteten Verbindungen hat insbesondere bei Anwendungen in der Katalyse^[131,182], molekularen Adsorption^[183], magnetischen Materialien^[184], Energiespeichern und wiederaufladbaren Batterien^[185–188] erheblich an Aufmerksamkeit gewonnen. Durch ihre hervorragende strukturelle Flexibilität, die neuartige chemische und physikalische Eigenschaften mit sich bringen, liegt vor allem ein großes Interesse in der Anwendung von Mn_2O_3 als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien.^[189–191]

Beim Erhitzen von Braunstein (MnO_2) an Luft auf über 550 °C entsteht Mn_2O_3 in seiner α -Form, dass bei weiterem Erhitzen auf über 900 °C in Mn_3O_4 übergeht.^[192] Die Kristallstruktur von α - Mn_2O_3 ist bei Temperaturen über 29 °C eine kubische Bixbyit-Struktur.^[193] Unterhalb 29 °C besitzt α - Mn_2O_3 eine orthorhombische Kristallstruktur.^[193] Durch Verbesserung der chemischen und physikalischen Eigenschaften mit Erhöhung der Oberfläche des Metalloxyds, wurde Mn_2O_3 in den vergangenen Jahrzehnten in verschiedenen Morphologien, einschließlich Stäbchen, Drähten, porös geordneten und hohlen Strukturen, erfolgreich synthetisiert.^[38,194–197] Eine der viel verwendeten Synthesemethoden zur Herstellung von porös geordnetem Mn_2O_3 mit kristallinen Porenwänden ist das harte Templatieren.

Zur Synthese eines geordnet mesoporösen Mn_2O_3 -Trägers für die Katalyse wurde im Rahmen der Doktorarbeit eine Replizierung des SiO_2 -Templates KIT-6^[53] ($3D\ Ia3d$ kubische Mesostruktur) mittels Trockenimprägnierung in Anlehnung an die Synthesemethode von Smått *et al.*^[140] durchgeführt (Abb. 59). Als Mn_2O_3 -Präkursor wurde Mangannitrat Tetrahydrat ($Mn(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$) verwendet. Das benötigte KIT-6-Templat wurde, wie in Kap. 3.1.1. vorgestellt, hydrothermal hergestellt.

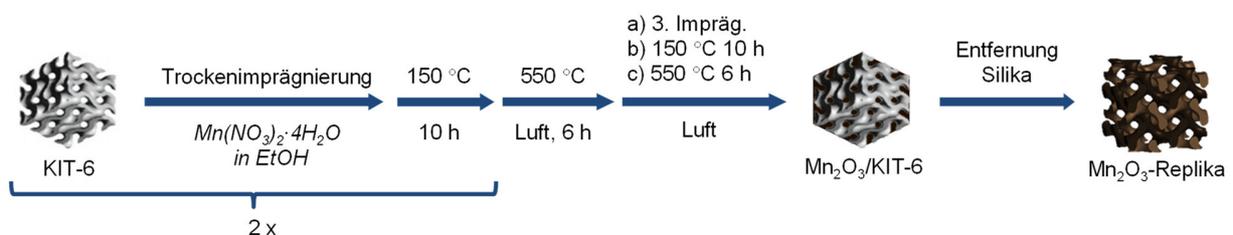


Abb. 59: Synthese eines mesoporös geordneten Mn_2O_3 unter Verwendung von KIT-6 als Templat .

In der Synthese wurde das KIT-6-Templat zuerst bei 120 °C über Nacht im Vakuumofen vorgetrocknet und anschließend über eine Trockenimprägnierung dreimal mit einer Lösung von $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in EtOH imprägniert, wobei nach der zweiten Imprägnierung ein erstes Mal bei 550 °C kalziniert wurde. Nach der letzten Imprägnierung und Trocknung bei 150 °C über Nacht, wurde das $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3/\text{KIT-6}$ -Komposit erneut bei 550 °C unter Luft kalziniert und das SiO_2 -Templat mit einer heißen 2 M NaOH-Lösung (70 °C, 2 x 24 h) entfernt, wobei das poröse Mn_2O_3 -Replika M1 erhalten wurde. Bei einem direkten Vergleich der WAXRD-Messungen des nach Kalzinierung erhaltenen $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{KIT-6}$ -Komposits M1-550 und des reinen Mn_2O_3 -Replikas M1 konnte neben einer zu erwartenden kubischen Mn_2O_3 -Phase zusätzlich eine monokline Natriummanganoxidhydrat-Phase ($\text{Na}_{0.55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$) in M1 beobachtet werden (Abb. 60).

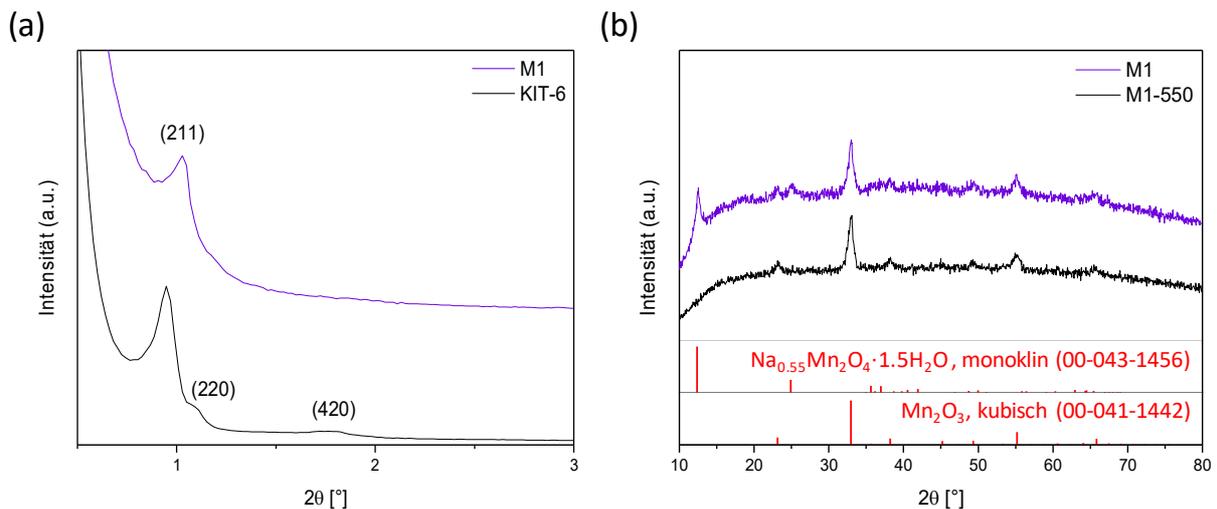


Abb. 60: a) SAXRD-Messungen von KIT-6 (SiO_2 -Templat) und M1 (Mn_2O_3 -Replika) sowie b) WAXRD-Messungen von M1-550 ($\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{KIT-6}$ Komposit) und M1.

Hierbei resultiert die zweite beobachtete Kristallphase aus einer zu langen Behandlung des kalzinierten $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{KIT-6}$ -Komposit M1-550 mit der heißen 2 M NaOH-Lösung und damit Nebenreaktion des Manganoxids mit NaOH. SAXRD-Messungen des hergestellten Replika M1 ergaben den charakteristischen Reflex 211 bei einem 2θ -Wert von circa 1°, der eine kubische Symmetrie ($Ia3d$ Raumgruppe) und somit eine erfolgreiche Replikation des KIT-6-Templates anzeigt (Abb. 60).^[145] Im Vergleich zu KIT-6 wies der detektierte Reflex von M1 im SAXRD eine geringe Verschiebung zu höheren Winkeln auf, was auf eine nur geringfügig abweichende replizierte Struktur zurückzuführen ist. Anschließende Charakterisierungen des Komposit M1-550 und des reinen Mn_2O_3 -Replikas M1 über TEM-Messungen zeigten ein teilweise durchgehend sowie partiell imprägniertes KIT-6-Templat bzw. eine geordnete 2D- und 3D-kubische Replika-Struktur, wobei ebenso eine zweite Phase in Form von Nanoschichten in M1 zu erkennen war (Abb. 61b).

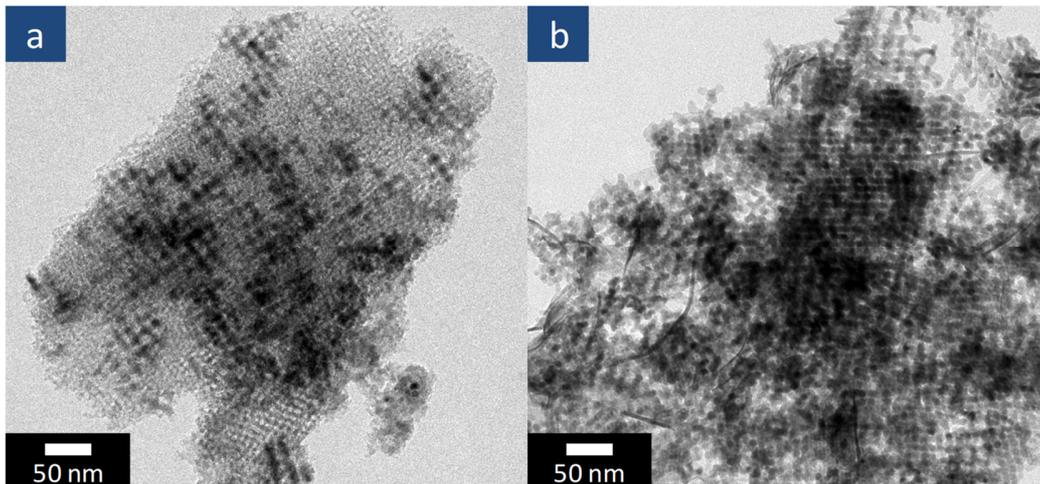


Abb. 61: TEM-Bilder von $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{KIT-6}$ -Komposit M1-550 (a) und Mn_2O_3 -Replika M1 (b).

Park *et al.*^[198] beschrieben die Umwandlung von Mn_2O_3 -Partikeln zu $\text{Na}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ -Nanoschichten unter Verwendung einer 1 M NaOH-Lösung. Ein Vergleich der XRD- und TEM-Ergebnisse von M1 mit den Untersuchungen von Park *et al.* bestätigen, dass es sich bei den gebildeten Nanoschichten in den TEM-Aufnahmen um die zusätzlich gebildete $\text{Na}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ -Phase handelte. Zur vollständigen Entfernung der Na-haltigen Phase aus M1 wurden zum einen eine 0,25 M H_2SO_4 -Lösung (M1- H_2SO_4) sowie eine 2,4 M HCl-Lösung (M1-HCl) getestet. Hierbei wurde M1 zweimal mit der jeweiligen Säure, H_2O und EtOH gewaschen. Nach anschließender Trocknung bei 80 °C über Nacht zeigten WAXRD-Messungen der zusätzlich behandelten Proben, dass beide Säuren die $\text{Na}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ -Phase vollständig entfernten und letztendlich nur das reine Mn_2O_3 als kristalline Phase weiterhin vorlag (Abb. 62).

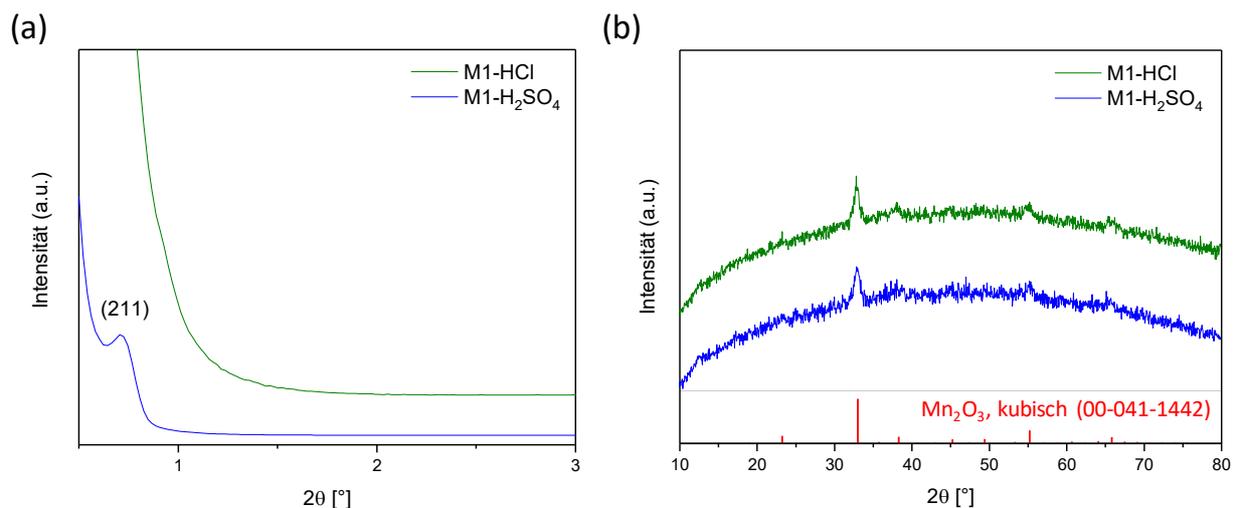


Abb. 62: a) SAXRD- und b) WAXRD-Messungen der säurebehandelten Mn_2O_3 -Replika M1- H_2SO_4 und M1-HCl.

SAXRD-Messungen der gewaschenen Proben zeigten jedoch auch, dass durch die Säurebehandlung, im Gegensatz zu M1-H₂SO₄, die geordnete Porenstruktur in M1-HCl nicht weiter präsent war. Anschließende TEM- und EDX-Messungen bestätigten zudem, dass sich, neben einer kompletten Entfernung von Na durch beide Säuren, die wässrige H₂SO₄-Lösung wesentlich besser zur Entfernung der Na_{0,55}Mn₂O₄·1,5H₂O-Phase eignete ohne die geordnete 3D-kubische Struktur des Replika zu zerstören (TEM - Abb. 63a, EDX s. Anhang Abb. A 27). Die Verwendung einer wässrigen HCl-Lösung führte in großen Teilen zur Zerstörung und Auflösung der geordneten kubischen Struktur des Replikas durch Reaktion des Mn₂O₃ mit der Säure (Abb. 63b). Die TEM-Bilder von M1-H₂SO₄ zeigten eine geordnete kubische Replika-Struktur mit einer Porengröße von 11 nm und Wanddicken von 6 nm, wobei die erhaltenen Wanddicken in guter Übereinstimmung mit der replizierten Porengröße von 8 nm des verwendeten KIT-6-Templates lag. Die N₂-Sorptionsmessungen von M1-H₂SO₄ ergaben zudem eine BET-Oberfläche von 131 m²/g und eine Porengrößenverteilung (DFT-Methode) mit zwei Porengrößen von 5 bis 8 nm und 17 nm (Isotherme und Porengrößenverteilung s. Anhang Abb. A 26). Als N₂-Adsorptions/Desorptions-Isotherme wurde eine Typ II-Isotherme mit einer H3-Hystereseschleife erhalten. Das legt nahe, dass trotz beobachteter Mesoporesität im Elektronenmikroskop, ebenso makroporöse bzw. nicht poröse Strukturbereiche in der nachbehandelten Probe vorliegen.

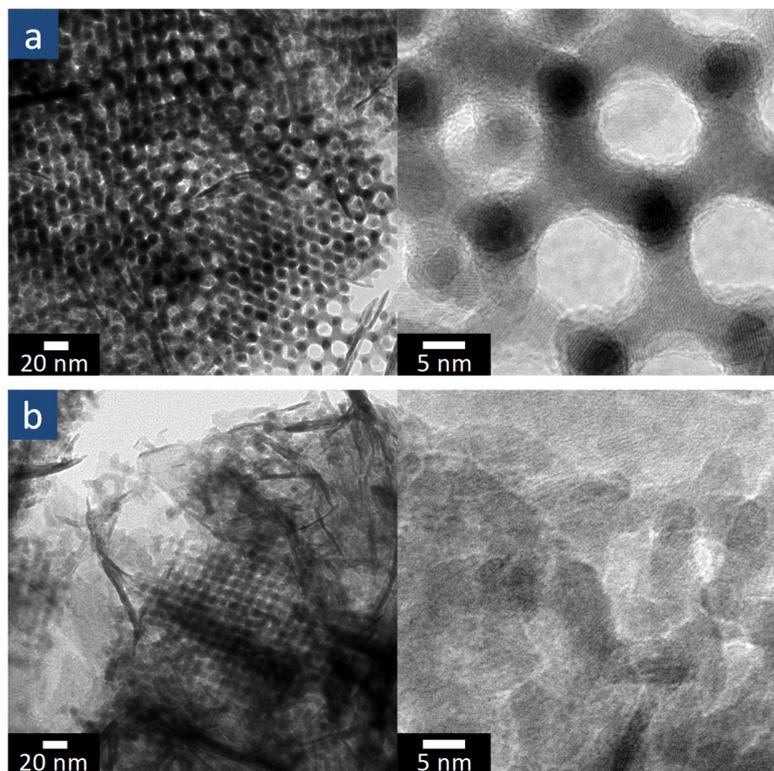


Abb. 63: TEM-Aufnahmen von M1 gewaschen mit (a) 0,25 M H₂SO₄ (M1-H₂SO₄) und (b) 2,4 M HCl (M1-HCl).

Hierbei können die zwei beobachteten Porendurchmesser erneut, wie bei W1 und W2 (s. Kap. 3.2.1.), auf eine in Teilen komplette (kleine Poren) und partielle Replizierung (große Poren) der doppelt gyroidalen Struktur des KIT-6-Templates zurückgeführt werden. Damit sind die beobachteten Poren in den TEM-Bildern ein Resultat der partiellen Replizierung.

Zur vorbeugenden Vermeidung einer $\text{Na}_{0.55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ -Phase wurde in einer weiteren optimierten Synthese für die Entfernung des KIT-6-Templates die Reaktionstemperatur auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ und die Reaktionszeit auf maximal 20 h in der 2 M NaOH-Lösung reduziert, wobei nach 17 h die NaOH-Lösung gewechselt und erneuert wurde. Charakterisierungen der optimiert hergestellten Probe M2 über WAXRD- und SAXRD-Messungen ergaben keine weitere Bildung einer $\text{Na}_{0.55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ -Phase und eine geordnete replizierte Struktur des verwendeten KIT-6-Templates (s. Abb. 64). Allerdings zeigten anschließende TEM- und zugehörige EDX-Messungen, dass, neben einer durchgehend geordneten und kubisch replizierten Mn_2O_3 -Struktur mit Porengrößen von 9 nm und Wanddicken von 6 nm, weiterhin eine sehr geringe Menge an Nanoschichten bzw. Natrium in der Probe zu beobachten war (s. Abb. 65, EDX s. Anhang Abb. A 28). Hierbei lagen die erhaltenen Wanddicken erneut in guter Übereinstimmung mit der replizierten Porengröße von 8 nm des KIT-6-Templates.

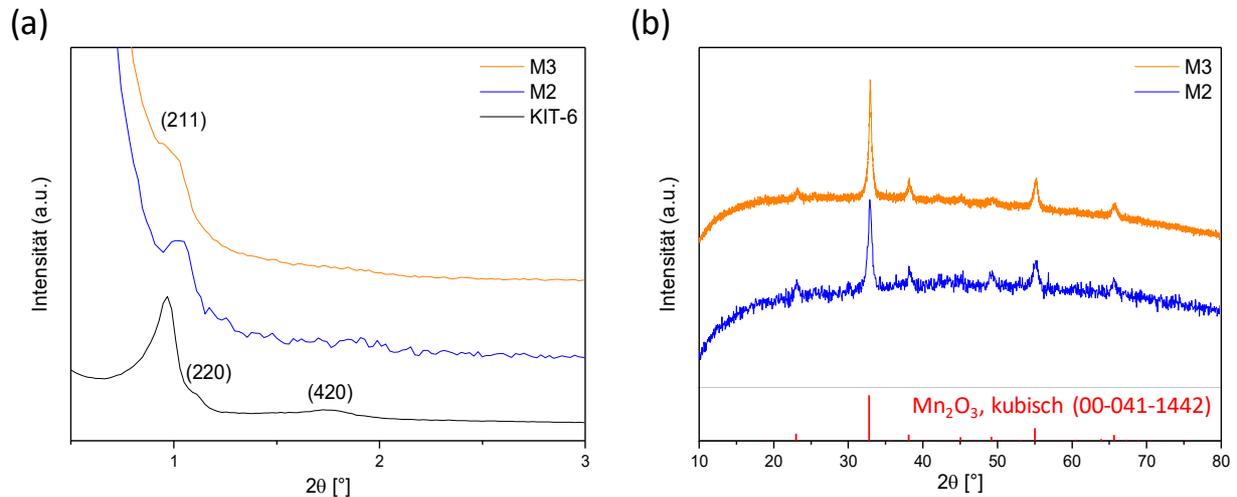


Abb. 64: a) SAXRD-Messungen von KIT-6, M2 und M3 sowie b) WAXRD-Messungen von M2 und M3.

N_2 -Sorptionsmessungen ergaben zudem eine spezifische Oberfläche von $108\text{ m}^2/\text{g}$. Da das Mn_2O_3 -Replika ebenso als Träger in der OCM-Katalyse verwendet werden sollte, wurde das erhaltene $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{KIT-6}$ -Komposit von M2 nach der Kalzinierung bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ ein zweites Mal bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ thermisch behandelt, um somit ein späteres Sintern und eventuelle Phasenänderungen des porösen Metalloxids während der Katalyse zu umgehen. Des Weiteren wurde nach der Entfernung des Templates zusätzlich

mit einer wässrigen H_2SO_4 -Lösung gewaschen, um auch geringste Mengen an verbliebenden Na zu vermeiden. Folgende WAXRD-Messungen des erhaltenen Replika M3 zeigten eine reine kubische Mn_2O_3 -Phase (s. Abb. 64b). Durch die zusätzliche thermische Behandlung während der Synthese, konnte in den TEM-Aufnahmen von M3 ein weiteres Kollabieren der replizierten Struktur durch Verengung und Sinterung der Poren beobachtet werden, wobei weiterhin in großen Teilen ein geordnetes Replika mit Wanddicken von durchschnittlich 7 nm vorlag (Abb. 66).

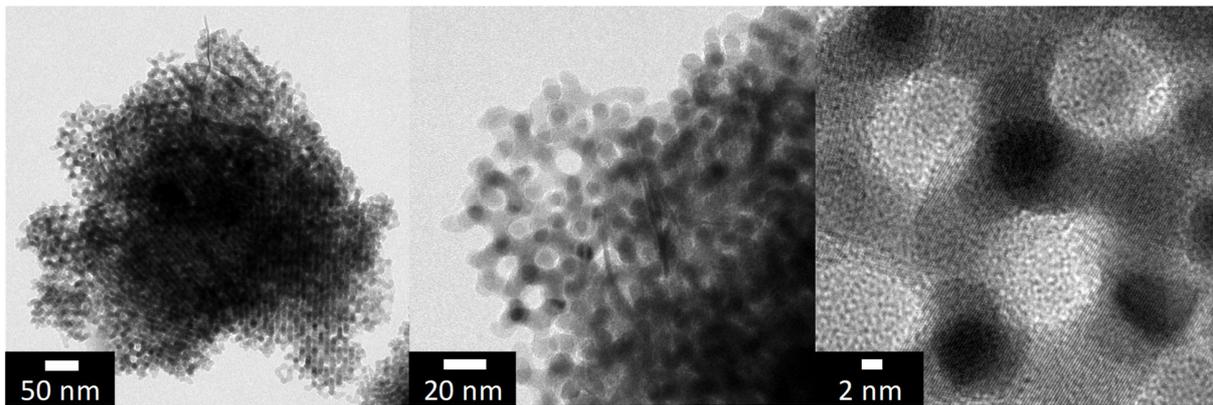


Abb. 65: TEM-Aufnahmen von M2.

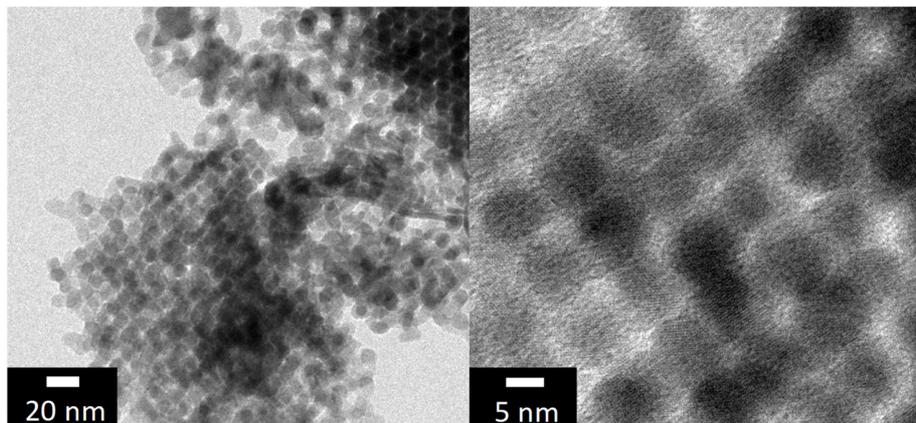


Abb. 66: TEM-Aufnahmen von M3.

Zudem zeigten zugehörigen EDX-Messungen keine weitere Anwesenheit von Na in der Probe (EDX s. Anhang Abb. A 29). Trotz Kollabieren der replizierten Struktur zeigte das SAXRD von M3 weiterhin den charakteristischen Reflex 211 bei einem 2θ -Wert von circa 1° und somit eine weiterhin geordnete und kubisch Replika-Struktur des Templates (s. Abb. 64a). Durch die zusätzliche thermische Behandlung besaß M3 eine wenig verringerte spezifische Oberfläche von $84 \text{ m}^2/\text{g}$. Die N_2 -Adsorptions-/Desorptionsisothermen von M2 und M3 ergaben, wie bei W1 und W2 aus Kap. 3.2.1., eine Mischung des Isothermentyps II und IV mit einer H3-Hystereseschleife (s. Anhang Abb. A 30). In den Porengrößen-

verteilungen (DFT-Methode) konnten für das mesoporöse M2 und M3 erneut zwei Porengrößen mit einem Durchmesser von 5 nm und maximal 17 nm für eine komplette und partielle Replizierung der doppelt gyroidalen Struktur des KIT-6-Templates beobachtet werden. Im direkten Vergleich der Porengrößenverteilung wurde insgesamt eine Abnahme der kleineren 5 nm-Poren in M3 beobachtet, was auf die zusätzliche thermische Behandlung zurückzuführen ist. In Tab. 10 sind die Ergebnisse der TEM-Messungen und N₂-Sorptionsmessungen der erhaltenen Mn₂O₃-Replika zusammengefasst. Die höheren Werte der großen Poren in der Porengrößenverteilung zu den TEM-Ergebnissen von M1-H₂SO₄ und M2 können hierbei, wie bereits in Kap. 3.2.1., auf zusätzlich gemessene Defekte durch eine unvollständige partielle Replizierung des SiO₂-Templates zurückgeführt werden.

Die durchgeführten Synthesen zeigten, dass die Entfernung des SiO₂-Templates mit einer 2 M NaOH aus dem Mn₂O₃/SiO₂-Komposit mit Vorsicht durchgeführt werden muss, um ein Auftreten von Na bzw. einer Na_{0,55}Mn₂O₄·1,5H₂O-Phase im hergestellten Mn₂O₃-Replika zu vermeiden. Ein Na-freies reines Mn₂O₃-Replika konnte letztendlich über eine geringere Reaktionstemperatur und kürzere Behandlungszeit in der NaOH-Lösung sowie über eine folgende Nachbehandlung des hergestellten Replikas mit einer wässrigen H₂SO₄-Lösung erhalten werden. Eine unterschiedliche thermische Behandlung während der Synthese des Mn₂O₃-Replika hatte lediglich eine Verringerung der BET-Oberfläche zur Folge, wobei weiterhin eine geordnete Struktur vorlag. In den anschließenden Versuchen wurde das Na-freie Mn₂O₃-Replika M3 als Träger in der OCM- und StE-Katalyse verwendet (Kap. 3.2.2.1. und 3.2.2.2.).

Tab. 10: Erhaltene Werte der TEM (a) und N₂-Sorptionsmessungen (b) der hergestellten Mn₂O₃-Replika.

Probe	Mn ₂ O ₃ /SiO ₂ -Komposit kalziniert bei	S _{BET} [m ² /g]	d _P [nm]	d _w [nm]	V _P [cc/g]
M1-H ₂ SO ₄	550 °C	131 ^(b)	11 ^(a) ; 5-8, 17 ^(b)	6 ^(a)	0,94 ^(b)
M2	550 °C	108 ^(b)	9 ^(a) ; 5, 14-17 ^(b)	6 ^(a)	0,39 ^(b)
M3	800 °C	84 ^(b)	- ^(a) ; 5, 13-17 ^(b)	7 ^(a)	0,38 ^(b)

3.2.2.1. Porös geordnetes Mn_2O_3 zur Anwendung in der oxidativen Kupplung von Methan

In Kap. 3.2.1.1. wurden bereits unterschiedliche Katalysatoren durch Beladung eines porösen WO_3 -Trägers mit verschiedenen Gew.-% von Mn sowie mit und ohne Zusatz von Na synthetisiert, wobei mit Anwesenheit von Na die C_2 -Selektivität des Katalysators in der OCM deutlich verbessert wurde. Damit konnte eindeutig bestätigt werden, dass Na in der Bildung von selektiven Zentren aktiv ist bzw. zur selektiven Aktivierung von CH_4 beiträgt, sei es als chemischer oder struktureller Promotor.

Im Rahmen der Doktorarbeit wurde zur weiteren Forschung am reinen Na/W/Mn-Katalysator für die OCM anstatt eines WO_3 -Trägers ein poröser Mn_2O_3 -Träger, der alleine nur die Umsetzung von CH_4 zu Kohlenstoffoxiden katalysiert, verwendet und mit Na und W beladen. Hierbei wäre durch die Beladung des Mn_2O_3 mit Na bzw. Na und W eine Verbesserung der C_2 -Selektivitäten zu erwarten. Für die Synthese der Katalysatoren wurde das Mn_2O_3 -Replika M3 aus Kap. 3.2.2. als Träger verwendet und mit verschiedenen Gew.-% von W beladen (Abb. 67). Um dabei erneut den Einfluss von Na einzeln zu untersuchen, wurde in einem ersten Versuch zwei unterschiedliche W-Präkursor getestet, eine Na-freie wässrige Lösung von HTP (M3W10a) und $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M3W10b).

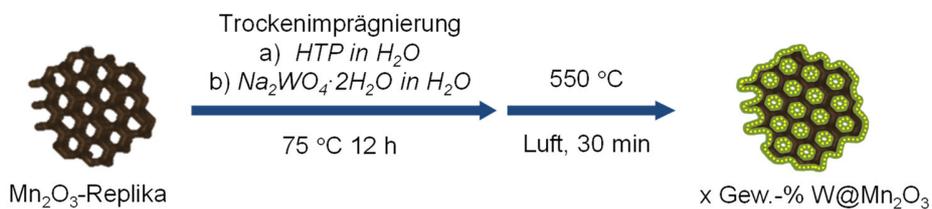


Abb. 67: Synthese von W beladenen Mn_2O_3 -Katalysatoren für die OCM.

In der Synthese wurde M3 im Vakuumofen bei 100 °C vorgetrocknet und anschließend durch Trockenimprägnierung mit den jeweiligen Präkursoren mit 10 Gew.-% W beladen, bei 75 °C getrocknet und bei 550 °C unter Luft kalziniert. Nach der Kalzinierung verringerte sich die BET-Oberfläche des reinen Mn_2O_3 -Trägers M3 von 82 m^2/g auf 62 m^2/g für M3W10a (HTP als Präkursor) und auf 35 m^2/g für M3W10b ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Präkursor). Erste Charakterisierungen mittels WAXRD-Messungen der beiden kalzinierten Proben zeigten weiterhin die Präsenz der Mn_2O_3 -Phase (Abb. 68). Der Katalysator M3W10b zeigte zudem, durch die Verwendung einer wässrigen Lösung von $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als W-Präkursor, die erwartete Anwesenheit einer Na_2WO_4 -Phase.

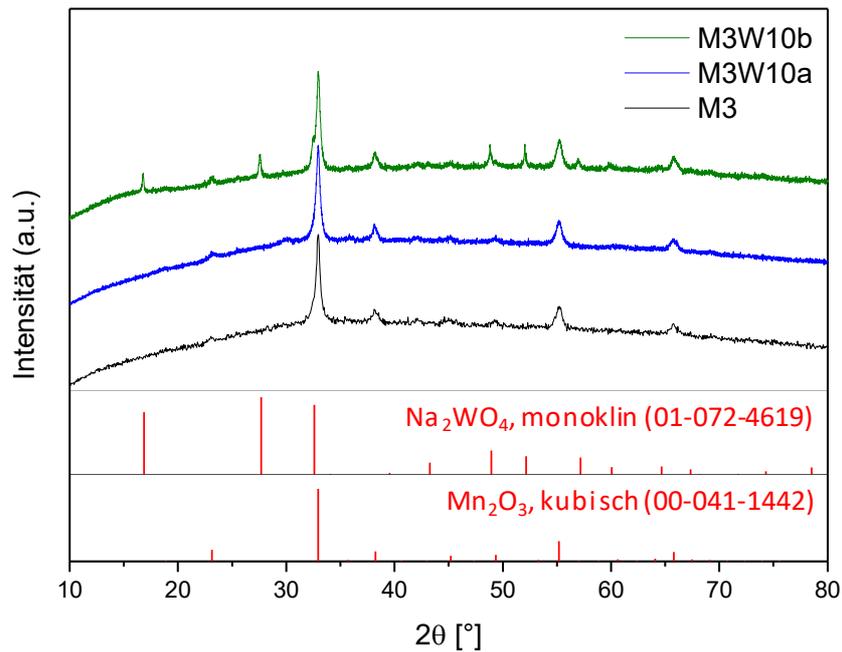


Abb. 68: WAXRD-Messungen von M3, M3W10a (HTP als Präkursor) und M3W10b ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Präkursor).

Die stärkere Verringerung der BET-Oberfläche von M3W10b kann hierbei auf die Auskristallisierung der Na_2WO_4 -Phase zurückgeführt werden, wodurch es zum Kollabieren der porösen Struktur kam. In M3W10b konnten neben der Mn_2O_3 -Phase des Trägers keine weiteren gebildeten Phasen im WAXRD beobachtet werden. Demnach kam es durch die jeweilige Beladung mit den unterschiedlichen W-Präkursoren, anders als bei den Mn beladenen WO_3 -Trägern aus Kap. 3.2.1.1., nicht zur Ausbildung einer MnWO_4 -Phase und somit lediglich zur Beschichtung des Mn_2O_3 -Trägers durch den jeweiligen Präkursor. Obwohl eine geordnete poröse Struktur in den SAXRD-Messungen nicht länger nachgewiesen werden konnte, wurde diese in den TEM-Messungen beider hergestellten Katalysatoren weiterhin beobachtet (Abb. 69). EDX-Kartierungen von M3W10a und M3W10b ergaben zudem eine gleichmäßige Verteilung von W bzw. W und Na in den Proben (Abb. 70; Na-Elementabbildung von M3W10b s. Anhang Abb. A 31).

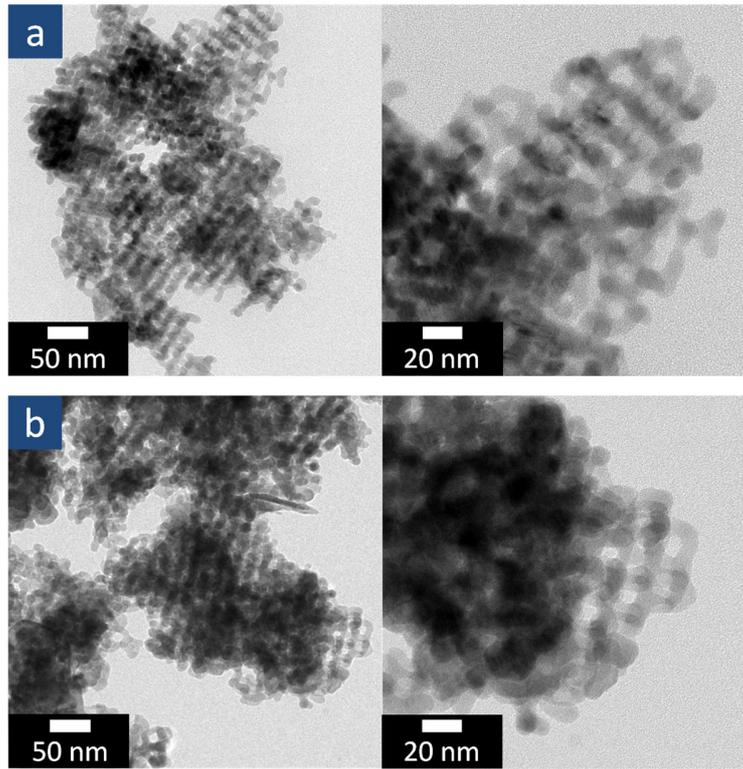


Abb. 69: TEM-Aufnahmen von (a) M3W10a (HTP als Präkursor) und (b) M3W10b ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Präkursor).

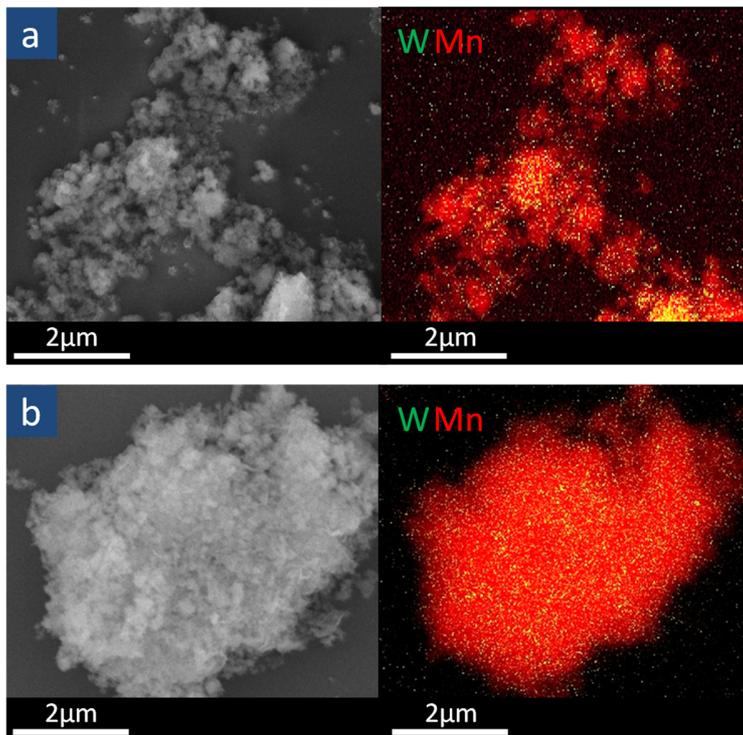


Abb. 70: REM-Aufnahmen und W-Mn-Elementabbildungen von (a) M3W10a (HTP als Präkursor) und (b) M3W10b ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Präkursor) (W-grün (L-Linie), Mn-rot (K-Linie)).

Die katalytischen Tests der hergestellten Materialien wurden erneut von S. Parishan, wie zuvor in Kapitel 3.1.2. und 3.2.1.1., bei 750 °C durchgeführt (Abb. 71). Zeigte der Katalysator M3W10a einen durchschnittlich hohen CH_4 -Umsatz von 16 % und eine durchschnittlich niedrige C_2+ -Selektivität von 11 %, so konnte für M3W10b der umgekehrte Effekt beobachtet werden. M3W10b besaß lediglich einen durchschnittlichen CH_4 -Umsatz von 5 % und eine hohe C_2+ -Selektivität von 56 %. Die starke Zunahme der Selektivität durch Einsatz eines Na-haltigen W-Präkursors zeigt somit erneut, dass Na essentiell ist, um eine hohe Selektivität in der Katalyse zu erreichen. Der gemessene niedrigere CH_4 -Umsatz für M3W10b kann durch die Beschichtung mit Na_2WO_4 begründet werden, das, neben der Oberflächenverringerng des Katalysators, eine schlechtere Umsetzung von CH_4 katalysiert.

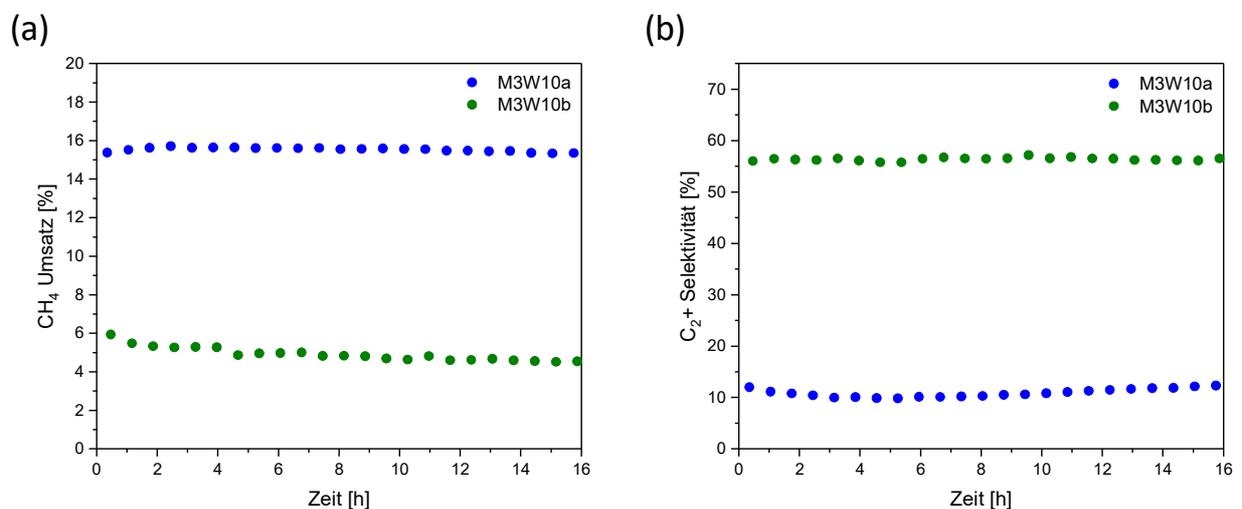


Abb. 71: (a) CH_4 -Umsatz und (b) C_2+ -Selektivität von M3W10a (HTP als Präkursor) und Mn3W10b ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als Präkursor) über 16 h bei 750 °C in der OCM.

Der hohe CH_4 -Umsatz von M3W10a ist ein Resultat aus der großen vorhandenen Menge des Mn_2O_3 , dass mit Abwesenheit von Natrium als Hauptreaktion eine Totaloxidation von CH_4 zu CO_x -Produkten bevorzugt katalysiert und somit auch die Selektivität zu C_2+ -Produkten stark verringert. Nach der Katalyse besaßen M3W10a und M3W10b lediglich eine BET-Oberfläche von $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

Zu weiteren Untersuchung des Na-Einflusses wurde unter Verwendung von $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als W-Präkursor drei weitere Katalysatoren mit 5 Gew.-%, 25 Gew.-% und 50 Gew.-% W präpariert. WAXRD-Messungen der erhaltenen Katalysatoren bestätigten die Zunahme des W-Gehalts durch den Anstieg der Reflexe der Na_2WO_4 -Phase und zuletzt starken Abnahme der Reflexe der Mn_2O_3 -Phase bei einer Beladung mit 50 Gew.-% W (Abb. 72). Dabei wurde unabhängig vom W-Gehalt, wie bei M3W10b, weiterhin keine Bildung einer MnWO_4 -Phase beobachtet.

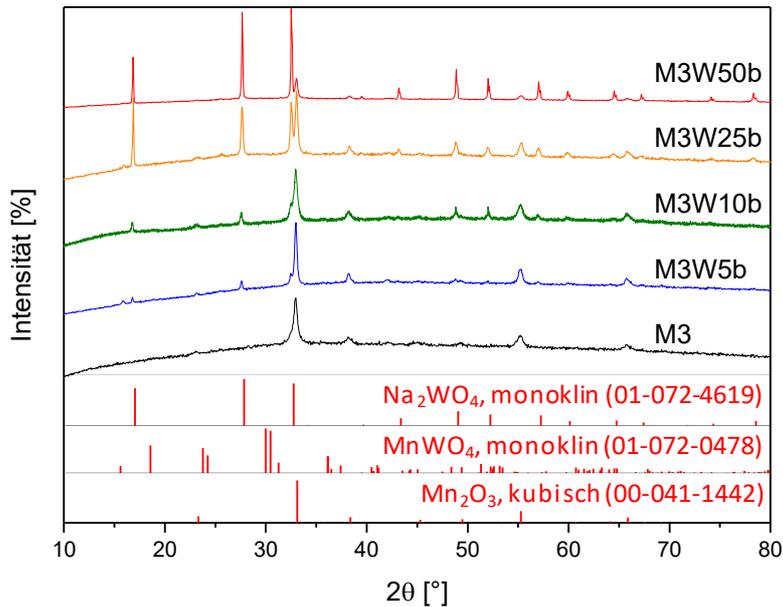


Abb. 72: WAXRD-Messungen von M3 und der Katalysatoren M3W5b (5 Gew.-% W@Mn₂O₃), M3W10b (10 Gew.-% W@Mn₂O₃), M3W25b (25 Gew.-% W@Mn₂O₃) und M3W50b (50 Gew.-% W@Mn₂O₃).

TEM-Messungen und BET-Ergebnisse der Katalysatoren zeigten zudem mit steigender Beladung durch Na₂WO₄ ein zunehmendes Kollabieren der porösen Struktur, was zur Bildung von größeren Partikeln und damit Erniedrigung der spezifischen Oberfläche von 48 m²/g auf bis zu 13 m²/g führte (Abb. 73, Tab. 11). Anschließende REM-Aufnahmen und EDX-Kartierungen von M3W50b ergaben, dass es sich bei den großen Partikeln um gebildete Na₂WO₄-Kristalle handelte (s. Abb. 74). Demnach kam es durch die hohe Beladung mit Na₂WO₄ nicht weiter zur Beschichtung und gleichmäßigen Beladung des Mn₂O₃-Trägers, sondern lediglich zu einer zunehmenden Phasentmischung von Mn₂O₃ und Na₂WO₄ im Katalysator. Hierbei waren die großen Kristalle von Na₂WO₄ von kleineren Partikeln des porösen Mn₂O₃-Trägers umgeben.

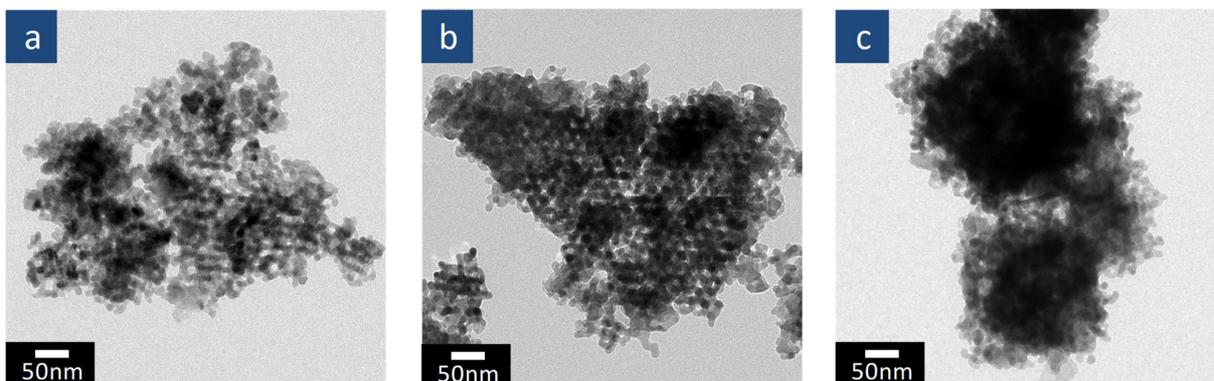


Abb. 73: TEM-Aufnahmen von (a) M3W5b (5 Gew.-% W@Mn₂O₃), (b) M3W25b (25 Gew.-% W@Mn₂O₃) und (c) M3W50b (50 Gew.-% W@Mn₂O₃).

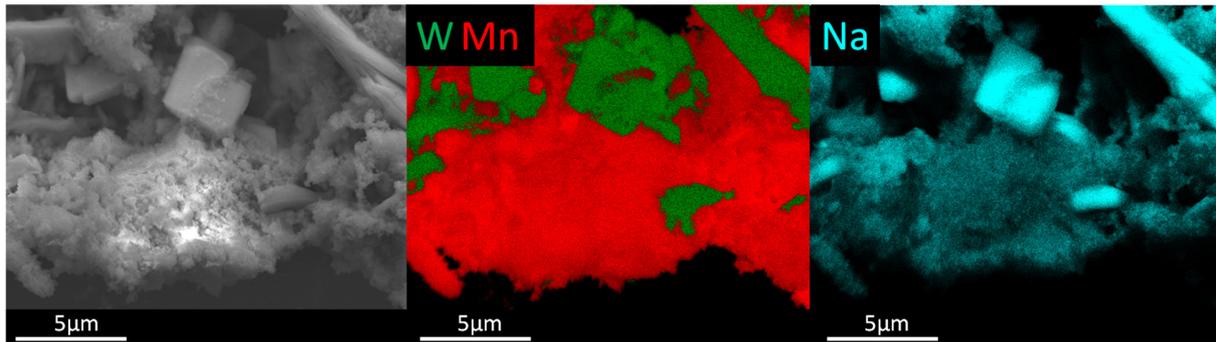


Abb. 74: REM-Aufnahme, W-Mn- und Na-Elementabbildung von M3W50b (grün - W (L-Linie), rot - Mn (K-Linie), cyan - Na (L-Linie)).

ICP-OES-Messungen ergaben für das Mn_2O_3 eine Beladung von rund 6, 11, 27 und 47 Gew.-% bei steigendem W-Gehalt und für Na von rund 2 - 10 Gew.-% für die jeweiligen Proben (Tab. 11). Die zunehmende Abweichung bei einer Beladung mit 50 Gew.-% W und 13 Gew.-% Na kann hierbei auf eventuell unzureichende Vermischung der Proben während der Präparation und zurückbleibende Reste in den jeweiligen Präparationsbehältern zurückgeführt werden.

Tab. 11: BET-Oberflächen und ICP-OES-Messungen der präparierten reinen Na/W/Mn-Katalysatoren.

Probe	W [Gew.-%]		Na [Gew.-%]		S_{BET} [m ² /g]
	Sollwert	ICP	Sollwert	ICP	
Mn3W10a	10	11,3	-	-	62
Mn3W5b	5	5,7	1,3	2,1	48
Mn3W10b	10	11,1	2,5	2,1	35
Mn3W25b	25	26,5	6,2	6,0	28
Mn3W50b	50	47,4	12,5	9,6	13

Die katalytischen Tests der unterschiedlich beladenen Proben nach 16 h Reaktionslaufzeit sind zum vereinfachten direkten Vergleich der CH_4 -Umsätze und der C_2+ -Selektivitäten der Katalysatoren untereinander in einem Balkendiagramm in Abb. 75 zusammengefasst (Katalyse über 16 h s. Anhang Abb. A 33). Mit Zunahme des W-Gehalts und somit auch Zunahme des Na-Gehalts konnte ein Anstieg der C_2+ -Selektivitäten auf bis zu 67 % beobachtet werden. Einen umgekehrten Trend ergaben die CH_4 -Umsätze. Mit steigender Beladung kam es zur Erniedrigung des CH_4 -Umsatzes auf bis zu 2 %. Da Na in großen Mengen in den hergestellten Katalysatoren in Form von Na_2WO_4 präsent ist, würden erneut die Annahmen von Jiang *et al.*^[91] und Takanabe *et al.*^[107] die beobachtete steigende C_2+ -Selektivität erklären (s. Kap. 1.3.1.).

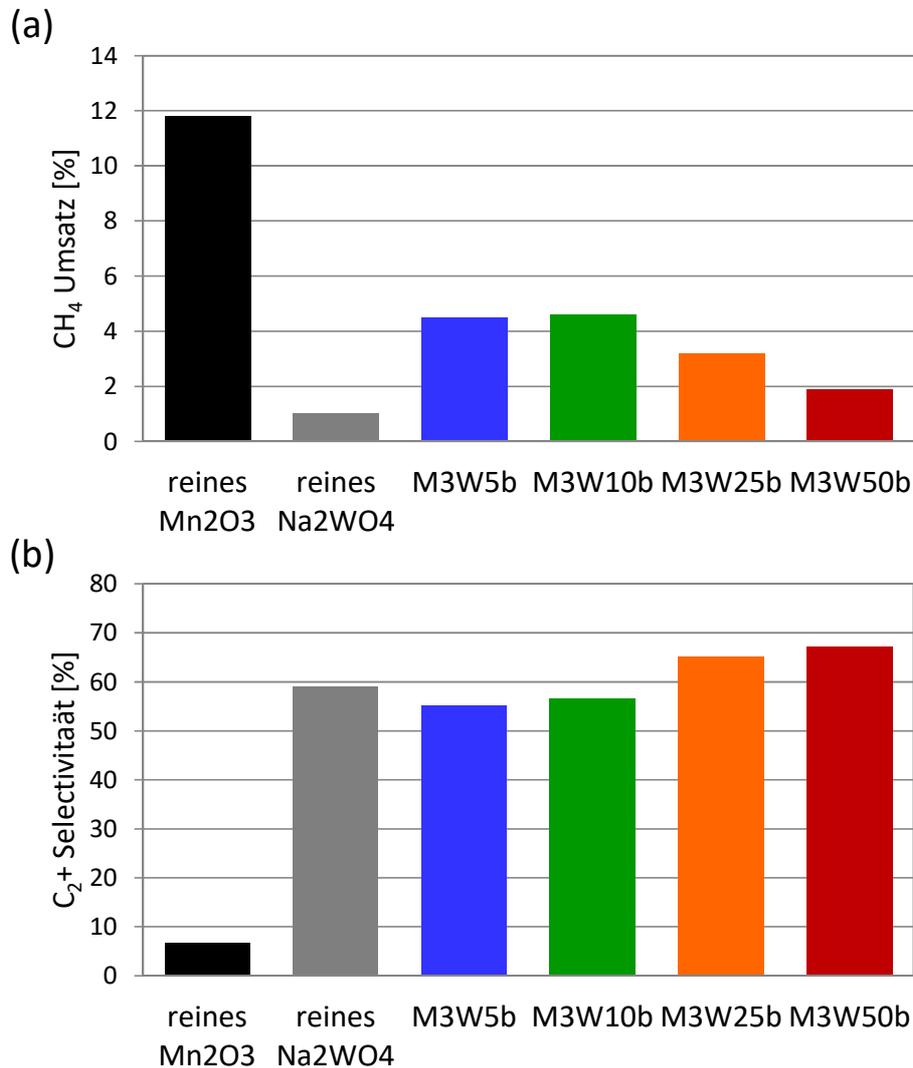


Abb. 75: CH₄-Umsatz (a) und C₂+Selektivität (b) von reinem porösen Mn₂O₃, reinem kommerziellem Na₂WO₄ und M3W5b – M3W50b nach 16 h in der OCM-Katalyse.

Bereits in Kap. 3.1.2. konnte anhand der Variation des Na-Gehalts im SiO₂-geträgerten Mn_xO_y/Na₂WO₄-Katalysators gezeigt werden, dass eine zusätzliche Ausbildung einer Na₂WO₄-Phase einen starken Einfluss auf die C₂+Selektivität des Katalysators hat. Die katalytischen Tests der reinen Metalloxid-Katalysatoren zeigten somit eindeutig, dass ein zunehmender Anteil an Na₂WO₄ zur zusätzlichen Ausbildung von selektiven Zentren beiträgt, sei es durch die Bildung von Na-stabilisierten selektiven WO₄²⁻-Spezies oder selektiv aktivierendem Na₂O₂. Die Abnahme des CH₄-Umsatzes mit steigender Beladung des Na-haltigen W-Präkursors kann auf die sinkende BET-Oberfläche und zunehmend auftretende Beschichtung des Mn₂O₃-Trägers durch Na₂WO₄ im Katalysator zurückgeführt werden. Durch die hohen Reaktionstemperaturen von 750 °C kommt es während der Katalyse zum Schmelzen der großen gebildeten

Na₂WO₄-Kristalle, was unter anderem zur zunehmenden Beschichtung und verschließen der Poren des Mn₂O₃-Trägers bei höherer Beladung führt sowie einen verringerten Umsatz von CH₄ durch Na₂WO₄ zur Folge hat. Werden die Ergebnisse der hergestellten Katalysatoren mit den Aktivitäten des reinen Mn₂O₃-Trägers M3 und einem reinen Na₂WO₄ (keine messbare Oberfläche, hergestellt aus Na₂WO₄·2H₂O (≥ 99 %, Sigma Aldrich)), die zuvor bei 750 °C thermisch behandelt wurden, verglichen, so erklärt sich die Änderung der Gesamtaktivitäten mit zunehmender Beladung der Proben. Reines Na₂WO₄ weist alleine als Katalysator lediglich eine hohe C₂+ -Selektivität von 60 % mit einem geringen CH₄-Umsatz von 1 % nach 16 h in der OCM vor (s. Abb. 75, Na₂WO₄ (grau), Katalyse über 16 h s. Anhang Abb. A 34). Im Gegensatz dazu zeigt, wie erwartet, reines Mn₂O₃ den umgekehrten Trend mit einem CH₄-Umsatz von 12 % und einer C₂+ -Selektivität von 7 % nach 16 h in der OCM (s. Abb. 75, Mn₂O₃ (schwarz), Katalyse über 16 h s. Anhang Abb. A 18a). Damit ist bei zunehmender Beladung des Mn₂O₃-Trägers mit Na₂WO₄ eine Senkung des CH₄-Umsatzes und eine Erhöhung der C₂+ -Selektivität zu beobachten. Nach der Katalyse besaßen die beladenen Metalloxid-Katalysatoren lediglich eine Oberfläche von maximal 5 m²/g. Beim Vergleich des gut bedeckten Katalysators M3W10b mit einem W-Gehalt von 10 Gew.-% mit dem geträgerten Referenzkatalysator aus Kap. 3.1.2. (Mn_xO_y/Na₂WO₄/SBA-15), ist eine Erhöhung der durchschnittlichen Selektivität von 42 % auf 56 % mit fast gleichbleibenden CH₄-Umsatz von 5 % zu beobachten.

In weiteren Untersuchungen wurden die präparierten Na-haltigen Katalysatoren ein zweites Mal bei einer Temperatur von 750 °C für 30 min unter Luft thermisch behandelt, um den weiteren Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die katalytischen Ergebnisse zu erhalten (M3W5b_750 – M3W50b_750). Erste WAXRD-Messungen der zusätzlich thermisch behandelten Katalysatoren ergaben die gleichen kristallinen Phasen von Mn₂O₃ und Na₂WO₄ sowie den gleichen Trend bei zunehmender Beladung mit Na₂WO₄ (s. Anhang Abb. A 35). Die BET-Oberflächen verringerten sich weiter drastisch auf bis zu 1 m²/g (Tab. 12).

Tab. 12: BET-Oberflächen der Na/W/Mn-Katalysatoren mit unterschiedlicher Beladung und thermischer Behandlung.

Probe	W [Gew.-%]	S _{BET} [m ² /g] (Katalysatoren kalziniert bei)	
		550 °C	750 °C
Mn3W5b	5	48	5
Mn3W10b	10	35	5
Mn3W25b	25	28	3
Mn3W50b	50	13	1

Zum direkten Vergleich der unterschiedlich kalzinierten Proben, wurden die erhaltenen Werte der CH_4 -Umsätze und C_2 +Selektivitäten nach 16 h in der OCM-Reaktion in einem Diagramm in Abb. 76 zusammengefasst (Katalyse über 16 h s. Anhang Abb. A 36). Hierbei wurden die C_2 +Selektivitäten und CH_4 -Umsätze der Proben über den dazugehörigen W-Gehalt aufgetragen, um die Abhängigkeit vom W-Anteil zu erhalten.

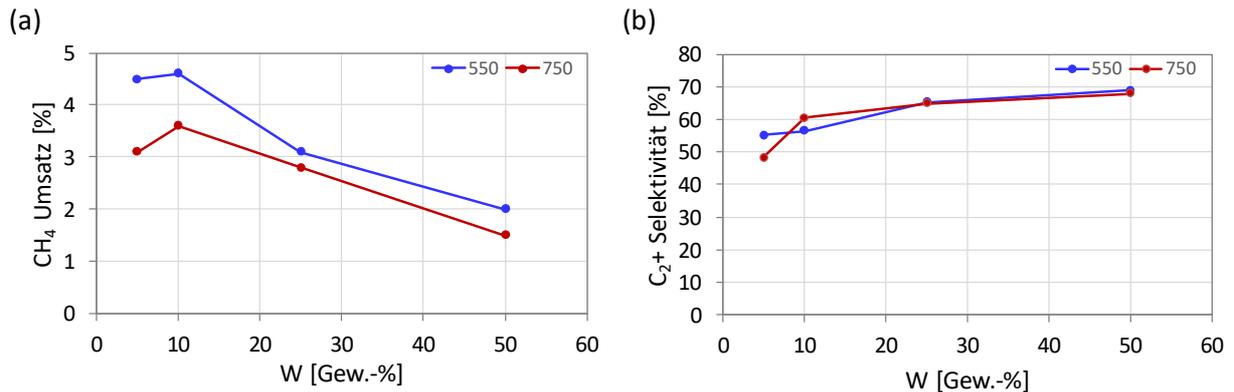


Abb. 76: Auftragung des CH_4 -Umsätze (a) und der C_2 +Selektivitäten (b) über die Gew.-% von W für M3W5b – M3W50b kalziniert bei 550 °C (blau) und M3W5b₇₅₀ – M3W50b₇₅₀ kalziniert bei 750 °C (rot).

Der CH_4 -Umsatz erreichte unabhängig von der thermischen Behandlung weiterhin ein Maximum bei einer Beladung mit 10 Gew.-% W. Ebenso unabhängig von der thermischen Behandlung wurde weiterhin das Maximum der C_2 +Selektivität bei einer Beladung mit 50 Gew.-% W erreicht. Im Vergleich der unterschiedlich thermisch behandelten Katalysatoren konnte nur eine geringe Abnahme im CH_4 -Umsatz um maximal 30 % mit einer fast gleichbleibenden C_2 +Selektivität mit ansteigenden W-Gehalt beobachtet werden. Damit hat ein zusätzliches Kollabieren des Katalysators lediglich einen Einfluss auf den CH_4 -Umsatz in der Reaktion durch die Abnahme der aktiven Oberflächenzentren. Trotz thermischer Behandlung zeigte der Katalysator M2W10b mit einem W-Gehalt von 10 Gew.-% weiterhin die höchste Ausbeute an C_2 +Produkten.

Beim Vergleich der TEM-Messungen der zusätzlich kalzinierten Proben M3W10₇₅₀ und M3W50₇₅₀ (s. Anhang Abb. A 37) konnte durch die hohe thermische Behandlung, eine zunehmende Ausbildung von großen Kristallen beobachtet werden, was mit $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als W-Präkursor zu erwarten war. REM-Aufnahmen und EDX-Elementabbildungen von M3W50₇₅₀ bestätigten hierbei erneut, dass es sich bei den zunehmend gebildeten großen Kristallen weiterhin um Na_2WO_4 -Kristalle handelte, die von kleineren Partikeln des Mn_2O_3 umgeben waren.

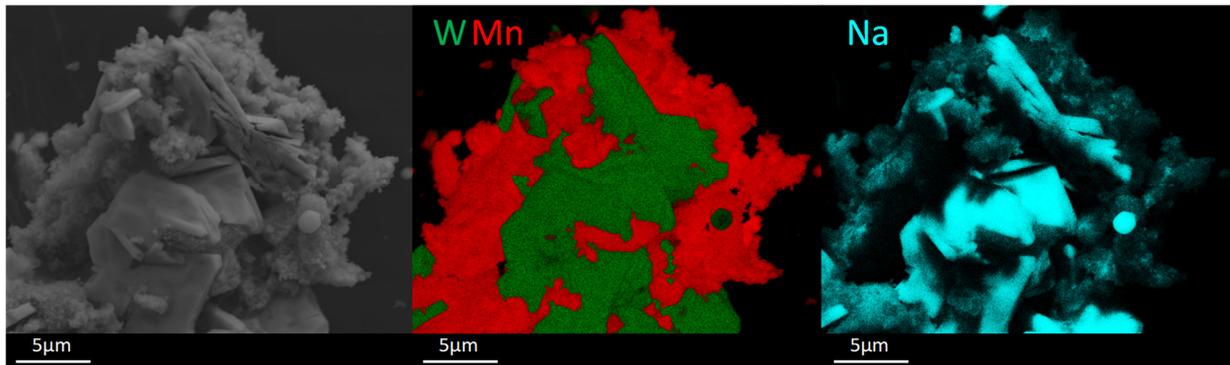


Abb. 77: REM-Aufnahme, W-Mn- und Na-Elementabbildung von M3W50_750 (grün - W (L-Linie), rot - Mn (K-Linie), cyan - Na (L-Linie)).

Die erhaltenen Ergebnisse über die Gesamtaktivität der unterschiedlich beladenen Katalysatoren mit und ohne Anwesenheit von Na im W-Präkursor sowie mit Zunahme der Beladung des porösen Mn_2O_3 -Trägers durch den verwendeten Na-haltigen W-Präkursor, zeigten deutlich, dass Na_2WO_4 einen starken und positiven Einfluss auf die C_2+ -Selektivitäten der Katalysatoren in der OCM hat. Obgleich mit Na_2WO_4 eine Na-stabilisiertes WO_4 -Spezies oder ein unter Reaktionsbedingungen gebildetes Na_2O_2 für die selektive Aktivierung von CH_4 gebildet wird – beide Wege würden die gemessenen Daten, insbesondere Selektivitäten, erklären und die Annahmen von Jiang *et al.*^[91] und Takanabe *et al.*^[107] unterstützen. Dennoch bestätigte sich auch weiterhin, dass Mn_2O_3 eine wichtige Komponente im Katalysator darstellt, um einen guten Umsatz von CH_4 zu erhalten und nur durch eine Beschichtung mit Na_2WO_4 eine selektive Umsetzung stattfindet. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass es, anders als bei den Mn-beladenen WO_3 -Trägern aus Kap. 3.2.1.1., zu keiner Reaktion zwischen dem Mn_2O_3 -Träger und dem aufgetragenen W-Präkursor während der Synthese kam. Zudem führte eine zu hohe Beladung zu einer Entmischung der Phasen und nicht weiteren Beschichtung des Trägers, was eine schlechtere Gesamtaktivität des Katalysators zur Folge hatte. Daher wurde der beste Katalysator mit einer gleichmäßigen Verteilung von W und Na bei einer Beladung von 10 Gew.-% W unter Verwendung von $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Präkursor erhalten.

3.2.2.2. Rhodium geträgert auf porösem Mn_2O_3 für die Synthesegas-zu-Ethanol Reaktion

In den letzten Jahren hat ebenso wie die OCM-Reaktion die StE-Reaktion zur Produktion von Ethanol erheblich an Aufmerksamkeit gewonnen. Ethanol bietet neben Nutzung in alltäglichen Produkten, wie z.B. in der Medizin, Haushalts- und Konsumprodukten, eine gute Brennstoffquelle für Autos und Wasserstoffquelle für Brennstoffzellen.^[108,109] Ethanol wird bis heute hauptsächlich durch Fermentierung von Biomasse hergestellt.^[110,111] Ein weiterer vielversprechender Produktionsweg ist die direkte katalytische Umsetzung von Synthesegas (Syngas, $\text{CO} + \text{H}_2$) zu Ethanol.^[113] Das für die StE-Reaktion benötigte Syngas kann über die thermochemisch durchgeführte Vergasung von Biomasse^[199], Kohlevergasung^[200], Dampfreformierung oder Partielle Oxidation von CH_4 ^[201] produziert werden. Die Verwendung einer StE-Reaktion bietet außerdem die Möglichkeit, Kohlenstoffoxide, die zumeist als Neben- oder Abfallprodukt in verschiedenen industriellen Prozessen anfallen, mit Zusatz von Wasserstoff als Syngas-Quelle zu nutzen.^[202,203] Wie in Kap. 1.3.2. beschrieben, stellt Rh mit Mn als Promotor einen aktiven Katalysator für die StE-Reaktion dar. Dabei wurden in der Literatur vor allem SiO_2 -geträgerte Rh/Mn-Katalysatoren in der Katalyse getestet.^[123,129,204–206] Da bereits in Kap. 3.2.2. für die Herstellung von reinen Metalloxid-Katalysatoren für die OCM ein nanoporös geordneter Mn_2O_3 -Träger synthetisiert wurde, wurde dieser im Rahmen der Doktorarbeit ebenso für die Synthese eines reinen Rh/Mn-Materials für die StE-Reaktion verwendet, um einen SiO_2 -freien Katalysator zu erhalten. Hierbei wurde der porös geordnete Mn_2O_3 -Träger in Anlehnung an die Synthese von Mao *et al.*^[206] mit Rh beladen. Als Träger wurde hierfür das Mn_2O_3 -Replika M3 aus Kap. 3.2.2. verwendet. In der Synthese wurde das Mn_2O_3 -Replika M3 mit 2,8 Gew.-% Rh über eine Trockenimprägnierung mit einer wässrigen Lösung von $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ beladen und anschließend in einem Temperaturprogramm bei bis zu $350\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und kalziniert (Abb. 78). Eine folgende Charakterisierung mittels WAXRD der hergestellten Probe M3Rh zeigte, dass lediglich die kubische Mn_2O_3 -Phase des verwendeten Trägers als kristalline Phase vorlag (Abb. 79b). Neben Mn_2O_3 wäre für Rh eine RhO_2 -Phase nach der Kalzinierung zu erwarten gewesen. Die Abwesenheit der RhO_2 -Phase ist hierbei eine Folge der sehr geringen Beladung mit Rh und starken Überlagerung der Mn_2O_3 -Reflexe im WAXRD.

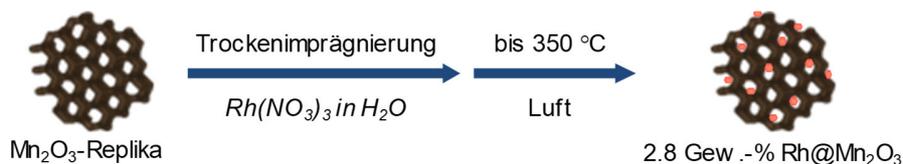


Abb. 78: Synthese des Rh-beladenen Mn_2O_3 -Katalysators M3Rh.

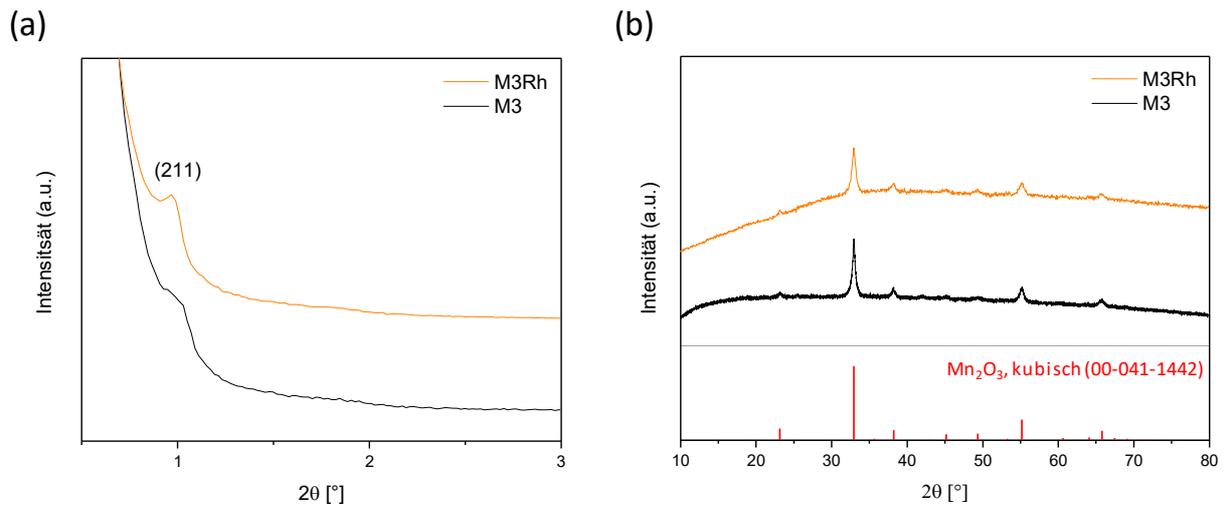


Abb. 79: (a) SAXRD- und (b) WAXRD- Messungen von M3 (Mn_2O_3 -Träger) und M3Rh (2,8 Gew.-% Rh@M3).

SAXRD-Messungen zeigten den zu erwartenden Reflex 211 für eine weiterhin kubisch geordnete Symmetrie ($la3d$ Raumgruppe) der hergestellten Probe. Die anschließende N_2 -Sorptionmessung und daraus erhaltene Porengrößenverteilung (DFT-Methode) ergaben, wie bei M3, eine Isotherme des Typs II und IV mit einer H3-Hysterese und Porengrößen von rund 6 nm und 15 nm sowie ein Porenvolumen von 0,39 cc/g für M3Rh (Abb. 80). Zudem besaß M3Rh eine BET-Oberfläche von $108 \text{ m}^2/\text{g}$. TEM-Aufnahmen bestätigten eine weiterhin porös geordnete Struktur des beladenen Trägers, wobei kein zusätzliches Kollabieren durch die Beladung mit Rh eintrat (Abb. 81).

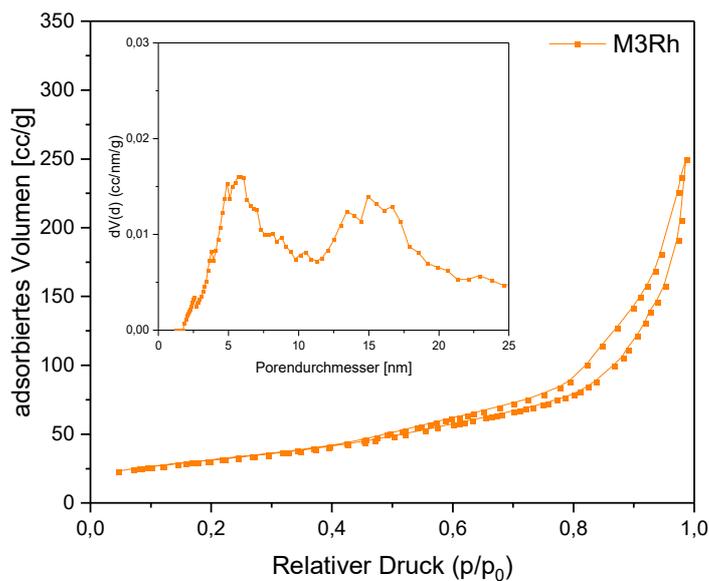


Abb. 80: N_2 -Sorptionmessungen und Porengrößenverteilung (DFT, zylindrische Poren, eingefügt) von M3Rh.

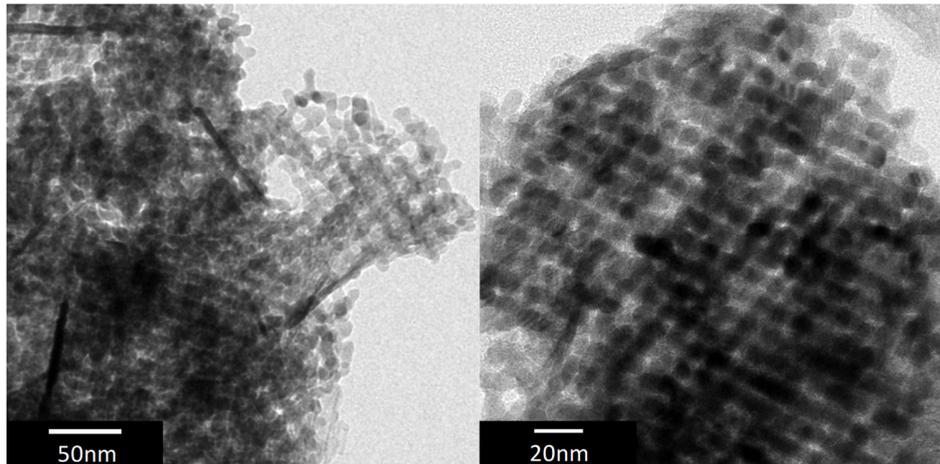


Abb. 81: TEM-Aufnahmen von M3Rh.

Zur weiteren Untersuchung und Aufklärung der Oxidationsstufen von Mn und Rh im Katalysator wurden XPS-Messungen durchgeführt. Abb. 82 zeigt das Mn2p und Rh3d XPS-Spektrum von M3Rh. Das Mn2p XPS-Spektrum zeigte die charakteristischen Mn2p_{1/2} und Mn2p_{3/2} Peaks bei 653,4 eV und 641,8 eV für die Oxidationsstufe III von Mn. Das Rh3d XPS-Spektrum ergab die typischen Rh3d_{3/2} und Rh3d_{5/2} Peaks bei 313,9 eV und 309,2 eV für die Oxidationsstufe IV von Rh.^[207,208]

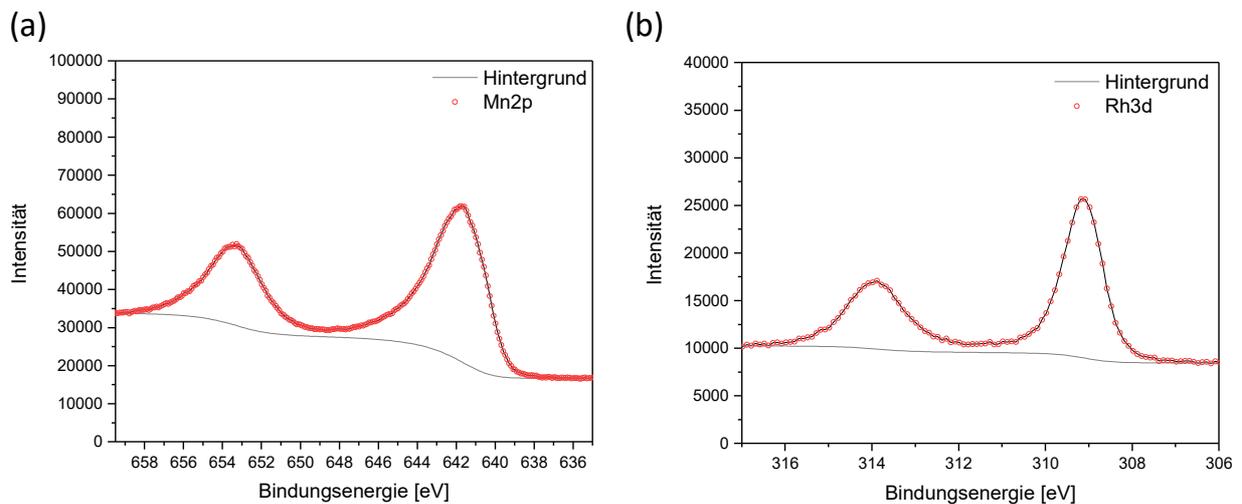


Abb. 82: Mn2p und Rh3d XPS-Spektrum von M3Rh.

Damit konnte bestätigt werden, dass, neben reinem Mn₂O₃, Rh als RhO₂ im Katalysator vorliegt (Gesamtes Spektrum s. Anhang Abb. A 38). ICP-OES-Messungen von M3Rh ergaben die erwartete Beladung mit 2,8 Gew.-% Rh. Um vor der eigentlichen Katalyse die Verteilung der Rh-Partikel im Katalysator zu untersuchen, wurden ADF-RTEM-Messungen am aktivierten Katalysator durchgeführt. Hierfür wurde der

hergestellte Katalysator bei 265 °C für 1 h unter 5 % H₂ und Normaldruck reduziert. Die hochauflösenden ADF-RTM-Messungen des aktivierten Katalysators ergaben eine gleichmäßige Verteilung der gebildeten Rh-Partikel, wobei Partikelgrößen zwischen 0,2 nm und 4,5 nm beobachtet wurden (Abb. 83). Die durchschnittliche Partikelgröße betrug 1 nm. Des Weiteren zeigten die Aufnahmen keine Agglomerationen der Rh-Partikel. Die Untersuchung eines großen gebildeten Rh-Partikels durch ein EDX-Linienprofil ergab zudem, dass die erhaltenen Partikel als reines Rh vorlagen und nicht durch das umliegende Mn₂O₃ überdeckt wurden (Abb. 84). Somit konnte davon ausgegangen werden, dass in der Katalyse eine direkte Reaktion auf der Oberfläche der Rh-Partikel stattfindet.

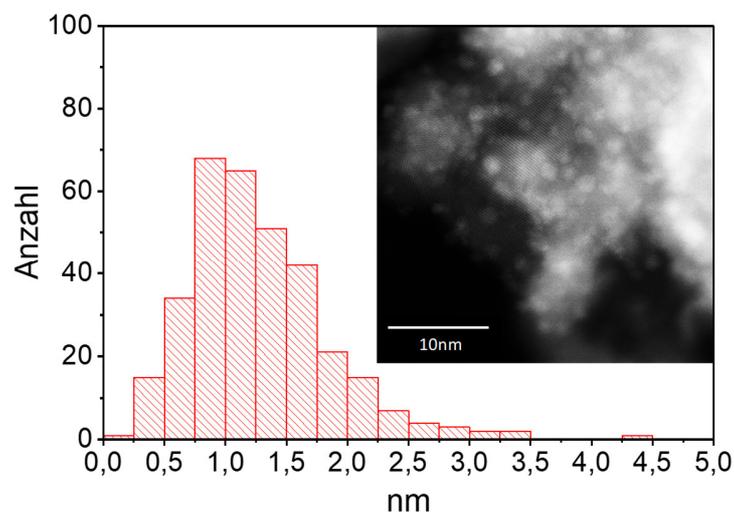


Abb. 83: Histogramm von erhaltenen Rh-Partikelgrößen und ADF-RTM-Aufnahme (eingefügt) vom aktivierten M3Rh nach Reduzierung bei 265°C unter 5% H₂.

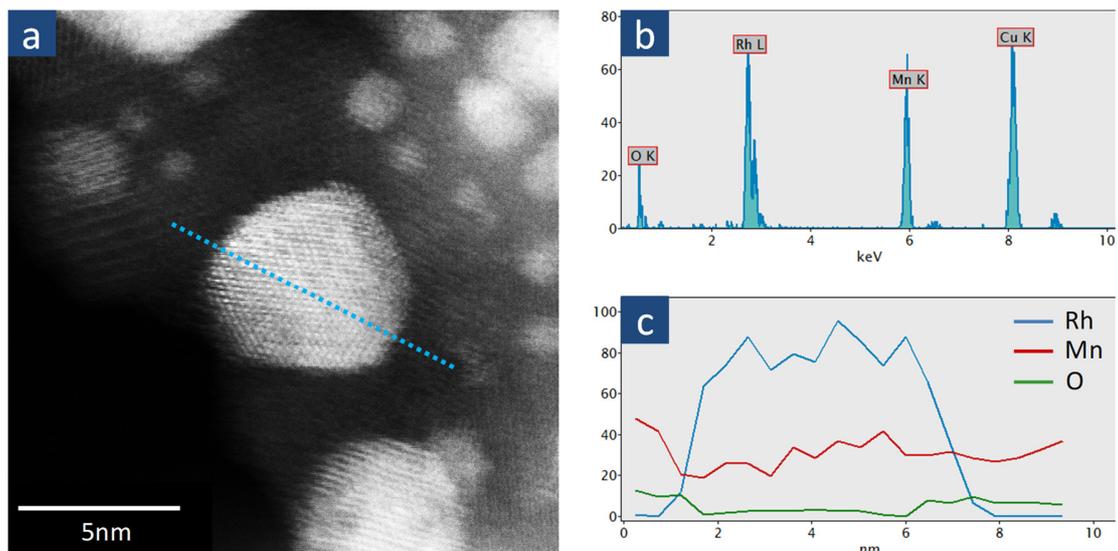


Abb. 84: ADF-RTM-Aufnahme (a), EDX-Spektrum(b) und EDX-Linienprofil (c) vom reduzierten Katalysator M3Rh.

Der Katalysator M3Rh wurde von J. Bauer (BasCat, BASF-Unicat Jointlab) in der StE-Reaktion getestet (Bedingungen s. experimenteller Teil Kap. 5.2.2.). Zum Vergleich mit einem SiO₂-geträgerten Katalysator wurde eine interne Referenz der BasCat, ein Katalysator mit 2,8 Gew.-% Rh und 1,5 Gew.-% Mn geträgert auf SiO₂ (Davisil), verwendet. Beide Katalysatoren wurden vor der Katalyse bei 265 °C unter 5 Vol % H₂ mit 10 Vol % Ar und 85 Vol % N₂ als inerte Gase behandelt, um Rh zu reduzieren und somit beide Materialien zu aktivieren. Die anschließende Katalyse beinhaltete drei Reaktionstemperaturen, 243 °C, 250 °C und 260 °C, wobei jede Temperatur für 25,5 h gehalten wurde. Zusätzlich wurden die Eingangsgaskonzentrationen der Gase variiert. Das Reaktionsgemisch bestand hierbei aus 60 Vol % H₂, 10 % Ar und 20 Vol % bzw. 30 Vol % CO. Je nach CO-Vol % wurde mit 0 - 10 Vol % N₂ ausgeglichen. Erste Ergebnisse aus der Katalyse zeigten, dass die besten Aktivitäten bei einer Temperatur von 260 °C und einem Reaktionsgasgemisch von 60 Vol % H₂, 30 Vol % CO und 10 % Ar in der StE-Reaktion erhalten wurden. In Abb. 85 sind die CO-Umsätze und Selektivitäten zu den erhaltenen Produkten von M3Rh und des Referenzkatalysators bei 260 °C nach 25,5 h vereinfacht in einem Balkendiagramm dargestellt. Im Vergleich des M3Rh-Katalysators mit dem Referenzkatalysator konnten unterschiedliche Aktivitäten beobachtet werden. Zeigte die Referenz einen CO-Umsatz von 23 % so wurde für M3Rh nur ein CO-Umsatz von 6 % erhalten. Die Selektivitäten beider Katalysatoren sind hierbei trotz der verschiedenen CO-Umsätze weiterhin vergleichbar, da die katalytischen Tests zeigten, dass sich die Produktselektivitäten über einen variierenden Umsatz im betrachteten Bereich nicht signifikant änderten. Im Gegensatz zum Umsatz stieg die Selektivität zum gewünschten Produkt Ethanol (C₂H₅OH) von 11 % der Referenz auf 22 % für M3Rh.

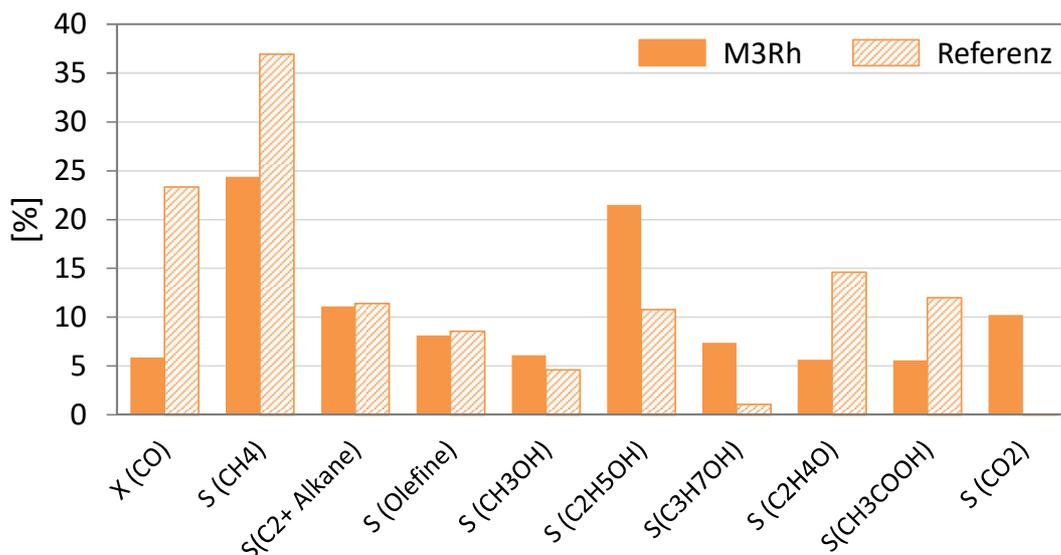


Abb. 85: Katalytische Ergebnisse von M3Rh (ausgefüllt) und des Referenzkatalysators (gestrichelt) bei 260 °C in der StE-Reaktion nach 25,5 h (X = Umsatz, S = Selektivität).

Ebenso erhöhte sich die Selektivität zu Methanol und Propanol um 1 % bzw. 6 %. Zudem wurde mit M3Rh deutlich weniger das unerwünschte Nebenprodukt CH_4 gebildet. M3Rh erreichte eine CH_4 -Selektivität von 24 % und damit eine Erniedrigung um 13 % zum Referenzkatalysator. Des Weiteren wurde die Bildung von C_2 -Alkanen, Olefinen, Acetaldehyd und Essigsäure verringert. Durch die Verwendung eines reinen Metalloxid-Katalysators konnte im Gegensatz zum Referenzkatalysator die zusätzliche Produktion von CO_2 gemessen werden. Dies könnte als Folge der großen Menge an Mn_2O_3 oder einer zusätzlich auftretenden WGS-Reaktion begründet werden. Da jedoch die Möglichkeit zur Wiederverwendung von CO_2 im Prozess besteht, muss die Bildung des Nebenprodukts nicht als Nachteil gesehen werden.^[202,203] Um weitere Aussagen über die verbesserte katalytische Aktivität des ersten reinen Rh/Mn-Katalysator machen zu können, wären zusätzliche Untersuchungen wie die CO-Chemisorption nötig, um z. B. die zugänglichen Rh-Zentren zu quantifizieren.

Die ersten Ergebnisse zeigten dennoch deutlich, dass Rh geträgert auf reinem mesoporösen Mn_2O_3 ein sehr interessanter Katalysator für die StE-Reaktion, mit deutlich verbesserter Ethanol-Selektivität, darstellt. Zudem weist das reine Rh/Mn-Material ohne die Anwendung eines SiO_2 -Trägers eine sehr gute Verteilung der Rh-Partikel vor.

3.3. La₂O₃-Nanostäbe für die oxidative Kupplung von Methan

Allgemein können die Morphologie oder Form von Nanopartikeln einen erheblichen Einfluss auf die katalytische Aktivität haben.^[209–211] Neben dem unvermeidlichen Unterschied in der Gesamtoberfläche der Nanopartikel, wenn die Morphologie und Größe modifiziert wurden, wurde dieser Effekt hauptsächlich der Variierung der aktiven Zentren zugeschrieben, die sich während der Änderung der Morphologie mit der Anreicherung von mehr oder weniger reaktiven kristallinen Facetten verändern. Um jedoch diese Morphologie-abhängige katalytische Aktivität von Nanopartikeln auszunutzen, ist es wichtig, dass die Nanopartikel während des katalytischen Prozesses strukturell stabil sind.

Reines Lanthanoxid (La₂O₃) ist ebenso wie der SiO₂-geträgerte Mn_xO_y/Na₂WO₄-Katalysator ein vielversprechender Katalysator für die OCM-Reaktion.^[68] Trotz der hohen Reaktionstemperaturen in der OCM, konnte im Falle von La₂O₃, ein starker Einfluss der Morphologie des Katalysators auf die Aktivität in der OCM beobachtet werden.^[134–136] Diese Beobachtung ist eher ungewöhnlich, da die OCM bei Reaktionstemperaturen bei weit über 600 °C durchgeführt wird. Bei solch hohen Temperaturen verändern sich bzw. kollabieren Nanostrukturen für gewöhnlich und es werden Materialien mit niedrigen Oberflächen erhalten, so dass unter diesen Bedingungen keine deutliche Morphologie-Abhängigkeit zu erwarten wäre. Daher ist die Beobachtung von Morphologie-Effekten im La₂O₃-basierten Katalysator in der OCM von hohem Interesse. Wie in Kap. 1.3.1. bereits erwähnt, konnte an dem OCM-Katalysator Mn_xO_y/Na₂WO₄ geträgert auf SiO₂ gezeigt werden, dass durch Verwendung eines geordneten mesoporösen SiO₂-Trägers, wie SBA-15, anstatt eines kommerziellen ungeordneten SiO₂-Trägers, die Aktivität und vor allem die C₂-Selektivität signifikant verbessert wird.^[88,97,99] In diesem Fall kam es bereits bei der Vorbehandlung des Katalysators zum Kollabieren der geordneten mesoporösen Struktur, wobei sich zeigte, dass die Verwendung von verschiedenen SiO₂-Trägern einen deutlichen Einfluss auf die Verteilung des Mn_xO_y/Na₂WO₄-Katalysators im synthetisierten Material hatte.

Virus-basierte La₂O₃-Nanodrähte von Siluria Technologies Inc. zeigten im Vergleich zu kommerziellem La₂O₃-Pulver höhere Aktivitäten bei niedrigen Temperaturen^[136], wobei keine weiteren Erklärungen zu dem signifikanten Morphologie-Effekt gegeben wurden. Die Nanodrahtstruktur von La₂O₃ kann einen Vorteil für die Reaktion mit sich bringen, was bereits Huang *et al.*^[135] mit dem Vergleich von La₂O₃-Nanodrähten mit sphärischen La₂O₃-Nanopartikeln als Katalysatoren in der OCM zeigte. Hierbei benötigten die La₂O₃-Nanodrähte eine geringere Reaktionstemperatur, wobei die maximale

C₂-Selektivität weiterhin bei 43 % lag. Ebenso beobachtete Le Van *et al.*, dass La₂O₃-Plättchen im Vergleich zu La₂O₃-Partikeln eine bessere katalytische Aktivität in der OCM zeigten.^[134]

Zur Untersuchung des Einflusses von Morphologien, der zugänglichen Oberflächen und der Stabilität von verschieden geformten Nanostäben auf die Aktivität von La₂O₃ in der OCM, wurden im Rahmen der Doktorarbeit La₂O₃-Nanostäbe hergestellt und unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Dabei wurden die präparierten La₂O₃-Nanostäbe mit kommerziell handelsüblich erhältlichen La₂O₃-Pulver (99,99 %, Sigma Aldrich) verglichen. Die La₂O₃-Nanostäbe wurden in Anlehnung an die Synthesemethode von Sun *et al.*^[135] hergestellt (Schema 6). Eine konzentrierte Ammoniak-Lösung (NH₃·H₂O) wurde zu einer wässrigen Lösung von Lanthannitrat Hexahydrat (La(NO₃)₃·6H₂O) gegeben und für eine Stunde stark gerührt. Der daraus erhaltene weiße Niederschlag von Lanthanhydroxid (La(OH)₃) wurde anschließend einmalig mit H₂O gewaschen und bei 105 °C unter Reflux für 24 h erneut gerührt. Nach Abkühlen der Lösung wurde der Niederschlag durch erneutes Zentrifugieren der Lösung abgetrennt und in EtOH resuspendiert. Anschließend wurde die Ethanol-Lösung mit den weiterhin befindlichen kleineren La(OH)₃-Partikeln von den herabgesunkenen größeren La(OH)₃-Partikeln abdekantiert und unter Vakuum konzentriert. Nach einer Trocknung bei 65 °C über Nacht wurde das erhaltene Pulver unterschiedlich thermisch zu einem Niedrig- (LT-La₂O₃) und Hoch-temperatur La₂O₃ (HT-La₂O₃) behandelt.



Schema 6: Synthese von LT- und HT-La₂O₃-Nanostäben.

Als erstes wurde LT-La₂O₃ durch Kalzinierung des erhaltenen La(OH)₃-Pulvers bei 550 °C unter O₂ hergestellt (Temperaturprogramm s. experimenteller Teil Kap. 5.1.8.). Zur Simulation der Reaktionstemperaturen wurde über eine zweite Kalzinierung des LT-La₂O₃ bei 800 °C unter O₂ das HT-La₂O₃ erhalten. Die Charakterisierung der hergestellten La₂O₃-Strukturen wurde durch TEM- und BET-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 86 und Tab. 13 zusammengefasst. Das hergestellte LT-La₂O₃ zeigte eine klar definierte Nanostabstruktur mit Durchmessern von etwa 22 nm und Längen bis zu 320 nm und damit einem Seitenverhältnis (Länge/Durchmesser) von 14,5 (Abb. 86b). BET-Messungen ergaben eine Oberfläche von 49 m²/g. Nach erneuter Kalzinierung bei 800 °C bildeten sich aus den Nanostäben abgerundete und verformte Partikel und das Seitenverhältnis sowie die BET-Oberfläche sanken auf 7 bzw. 24 m²/g (Abb. 86c). Die Untersuchung der Nanostäbe nach den katalytischen Tests zeigte, dass die

Nanostab-Morphologie unter Reaktionsbedingungen nicht stabil war und das Seitenverhältnis auf 1 sank, da nur nahezu sphärische Partikel nachgewiesen werden konnten (Abb. 86d).

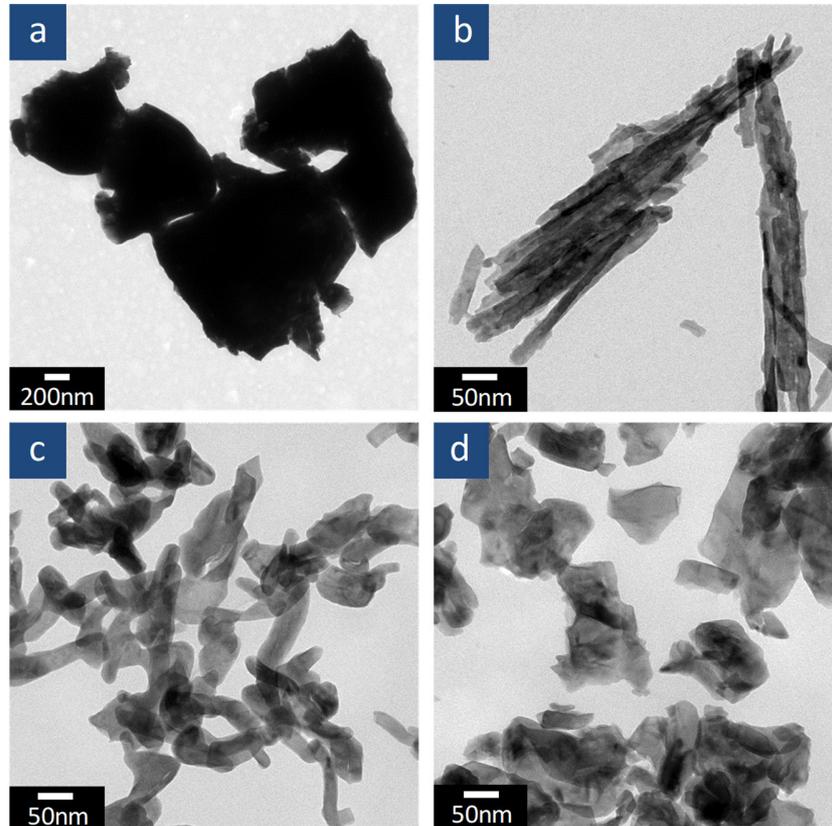


Abb. 86: TEM-Aufnahmen von a) kommerziellem La_2O_3 , b) $\text{LT-La}_2\text{O}_3$, c) $\text{HT-La}_2\text{O}_3$ vor und d) $\text{LT-La}_2\text{O}_3$ nach der OCM-Reaktion ($\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$).

Die BET-Oberfläche sank dabei weiter auf $17\text{ m}^2/\text{g}$. Zum Vergleich wurde das kommerzielle La_2O_3 -Pulver ebenso vor und nach der Katalyse durch TEM-Messungen analysiert. Bereits vor den katalytischen Tests bestand das kommerzielle La_2O_3 -Pulver aus großen Partikeln mit einer BET-Oberfläche von $1\text{ m}^2/\text{g}$. Somit war die Oberfläche des kommerziellen La_2O_3 -Pulver bereits vor der Katalyse wesentlich geringer als die Oberfläche der Nanostabproben vor und nach der durchgeführten Reaktion (Abb. 86a).

Tab. 13: Ergebnisse von TEM- und N_2 -Sorptionsmessungen.

Probe	S_{BET} [m^2/g]	Seitenverhältnis (Länge/Höhe)
Kommerziell	1	~ 1
$\text{LT-La}_2\text{O}_3$	49	14.5
$\text{HT-La}_2\text{O}_3$	24	7
$\text{LT-La}_2\text{O}_3$ nach Katalyse	17	~ 1

Die Katalysatorproben wurden ferner durch WAXRD-Messungen bezüglich ihrer Struktur charakterisiert (Abb. 87). In allen Fällen wurde die Anwesenheit von La_2O_3 und/oder $\text{La}(\text{OH})_3$ beobachtet. Nach Trocknung bei 65°C während der Synthese wurde reines $\text{La}(\text{OH})_3$ gebildet. Während der ersten Kalzinierung bei 550°C wurde $\text{La}(\text{OH})_3$ in La_2O_3 mit geringen Mengen an $\text{La}(\text{OH})_3$ (LT- La_2O_3) umgewandelt. Für das HT- La_2O_3 wurde eine Mischung aus La_2O_3 und $\text{La}(\text{OH})_3$ beobachtet. Die Anwesenheit des Hydroxids ist darauf zurückzuführen, dass das $\text{La}(\text{OH})_3$ zwar bei 490°C vollständig zu La_2O_3 dehydriert wird^[212], jedoch aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften des La_2O_3 nach der durchgeführten Kalzinierung, durch die Reaktion mit Wasser aus der Luft, erneut $\text{La}(\text{OH})_3$ gebildet wird.^[213]

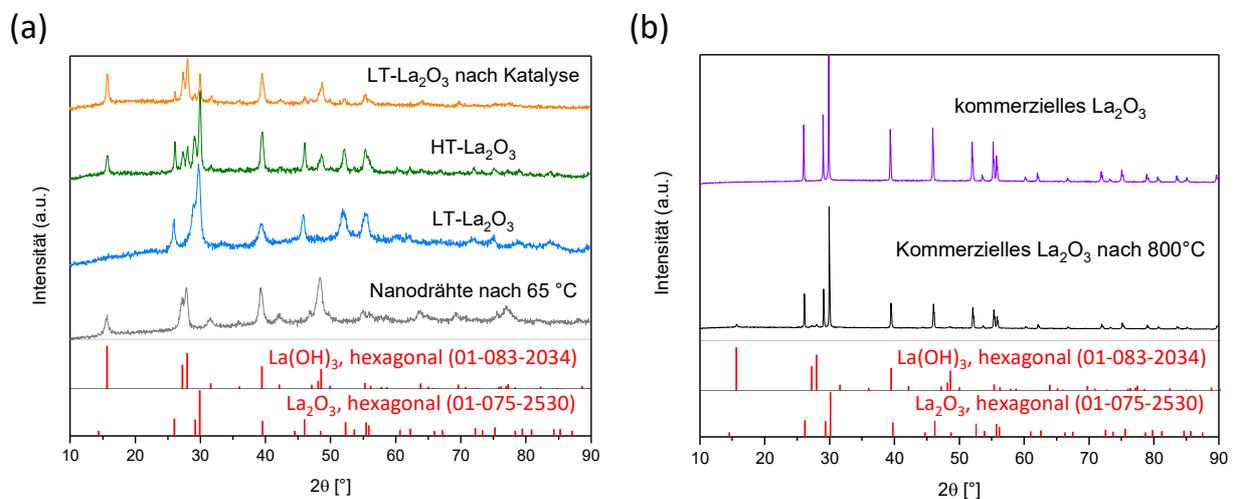


Abb. 87: WAXRD-Messungen (a) der Nanostabproben nach Trocknung bei 65°C , nach Kalzinierung bei 550°C (LT- La_2O_3), nach Kalzinierung bei 800°C (HT- La_2O_3) und von LT- La_2O_3 nach der Katalyse sowie (b) vom kommerziellen La_2O_3 vor und nach der Kalzinierung bei 800°C .

Daher bestanden die Nanostäbe hauptsächlich aus $\text{La}(\text{OH})_3$ zum Zeitpunkt der Einführung in den katalytischen Testaufbau, während La_2O_3 bei Reaktionstemperatur gebildet wurde. Das LT- La_2O_3 wurde ebenso nach den katalytischen Tests analysiert, wobei erneut eine Mischung aus La_2O_3 und $\text{La}(\text{OH})_3$ nachgewiesen werden konnte, was weiterhin den hygroskopischen Eigenschaften von La_2O_3 zugeordnet werden kann und somit Bildung von $\text{La}(\text{OH})_3$. Für das kommerzielle La_2O_3 wurde hauptsächlich La_2O_3 vor und nach dem Reaktionsprozess beobachtet, was auf die gering oberflächige Struktur der Probe zurückzuführen ist, welche langsamer hydratisiert wird.

Die katalytischen Tests wurden von J. Bauer (BasCat, BASF Unicat Jointlab) durchgeführt (Bedingungen s. experimenteller Teil Kap. 5.2.3.). Die Ergebnisse bezüglich der temperaturabhängigen Aktivität in Hinsicht auf CH_4 - und O_2 -Umwandlungen sowie C_2 - und CO_x - Selektivitäten mit üblicher Zufuhrzusammensetzung von 85 % CH_4 , 5 % O_2 und 10 % N_2 sind in Abb. 88 dargestellt.

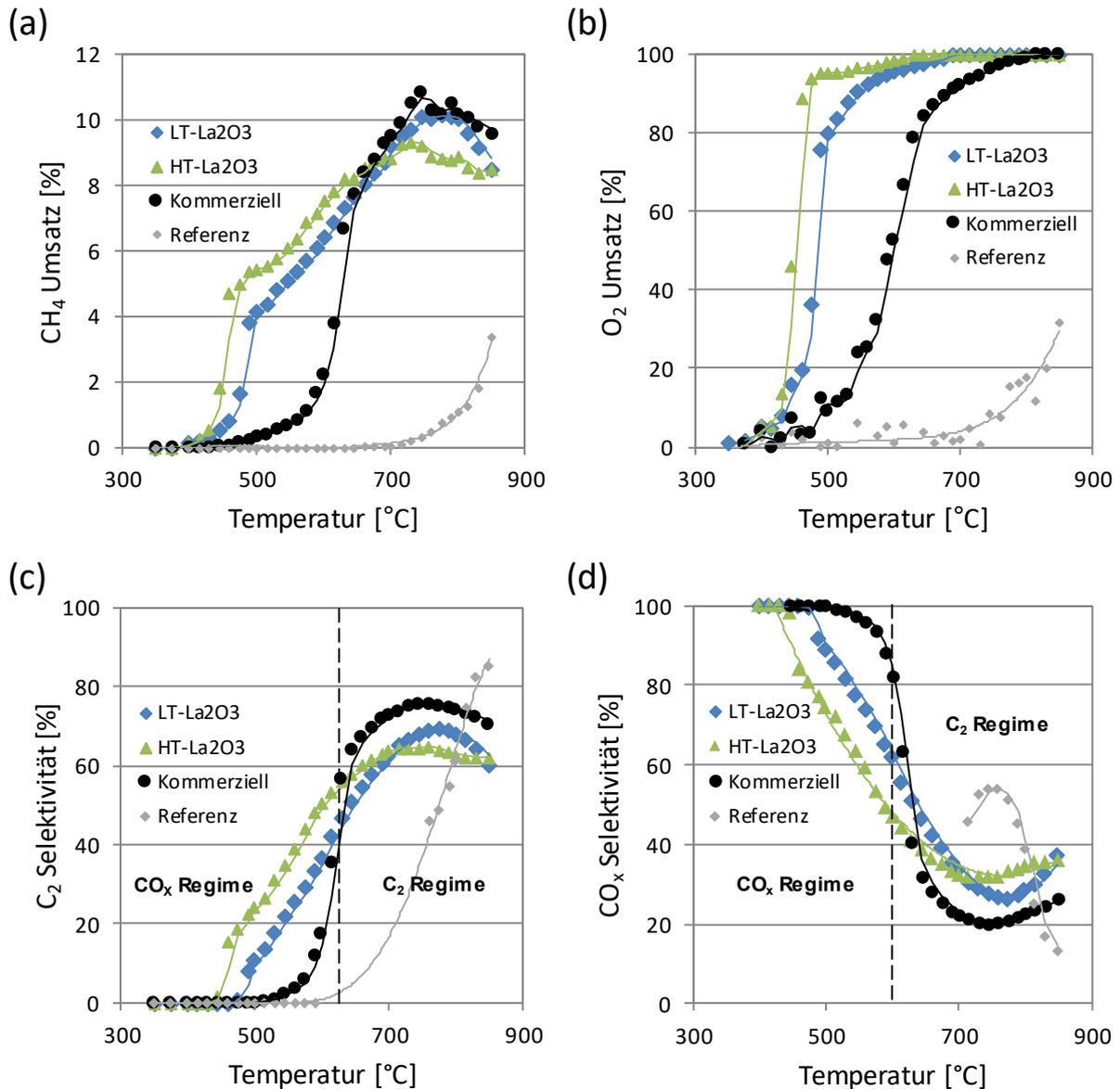


Abb. 88: CH₄-Umsätze (a), O₂-Umsätze (b), C₂-Selektivitäten (c) und CO_x-Selektivitäten (d) der La₂O₃-Katalysatoren und des Referenzkatalysators (Mn_xO_y/Na₂WO₄/SBA-15) als eine Funktion der OCM-Reaktionstemperatur.

Als Produkte wurden Ethan (C₂H₆), Ethylen (C₂H₄), Propan (C₃H₈), Propylen (C₃H₆), Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenstoffdioxid (CO₂) detektiert. Zur Auswertung der Katalyse wurde die C₂-Selektivität lediglich als Summe der C₂-Produkte Ethan und Ethylen berechnet. Im Vergleich zum Referenzsystem (Mn_xO_y/Na₂WO₄/SBA-15, Yildiz *et al.*^[88]) und dem handelsüblichen La₂O₃-Pulver zeigten beide La₂O₃-Nanostabproben eine erhöhte Aktivität bei einer vergleichsweise niedrigen Reaktionstemperatur von 400 °C. Der Referenzkatalysator zeigte die ersten nachweisbaren Reaktionen bei einer Temperatur von 600 °C und das kommerzielle La₂O₃ bei 460 °C. Da die Aktivität für alle La₂O₃-Katalysatoren bei

Temperaturen über 600 °C nur noch durch den verfügbaren Sauerstoff begrenzt ist und ein ähnliches Selektivitätsmuster zeigen, weisen diese bei hohen Temperaturen einen ähnlichen CH₄-Umsatz vor. Der maximale CH₄-Umsatz für LT-La₂O₃, HT-La₂O₃ und das kommerzielle La₂O₃ beträgt bis zu 10 % bei 700 - 750 °C, unabhängig von der Morphologie oder der zugänglichen Oberfläche. Durch die Begrenzung der CH₄-Umwandlung durch den vollen Sauerstoffverbrauch wurde die Aktivität der La₂O₃-Katalysatoren weiter hinsichtlich der Temperaturen verglichen, bei der beim Aufheizen erstmals ein Stoffumsatz beobachtet wurde. Die Produktion von C₂-Produkten beginnt für die La₂O₃-Nanostabproben bei 475 °C und für kommerzielles La₂O₃ als Katalysator bei 515 °C. Für das Referenzsystem können C₂-Produkte unter 745 °C nicht detektiert werden. Damit wurde bestätigt, dass nanostrukturiertes La₂O₃ einen zusätzlichen starken Einfluss auf die katalytische Aktivität bei niedrigen Reaktionstemperaturen hat. Beim direkten Vergleich der katalytischen Aktivitäten der thermisch unterschiedlich behandelten Proben LT-La₂O₃ und HT-La₂O₃ untereinander, ist bei niedrigen Reaktionstemperaturen von 400 – 630 °C ein Anstieg in der Aktivität mit Verwendung der Hochtemperatur behandelten Nanostäbe zu beobachten. Die höhere Aktivität hängt in diesem Fall mit der Änderung der Morphologie der La₂O₃-Nanostäbe zusammen. Die LT-La₂O₃ zeigten ein Seitenverhältnis von 14,5, das sich weiter auf 7 mit HT-La₂O₃ verringerte, wodurch mehr kürzere Facetten an den Seitenkanten der Stäbe zur Verfügung standen. Untersuchungen von La₂O₂CO₃-Katalysatoren mit unterschiedlichen Morphologien in der OCM durch Hou *et al.*^[214] zeigten, dass durch Anwesenheit von bestimmten Facetten in stabförmigen Katalysatoren eine bessere Aktivität in der OCM zu beobachten ist. Es wurden O₂-TPD-Messungen durchgeführt, die den jeweiligen erhaltenen kristallographischen Facetten zugeordnet wurden. Unter den exponierten Facetten besaßen die (110), (1 $\bar{2}$ 0) und (2 $\bar{1}$ 0) Facetten an den kurzen Seitenkanten relativ lockere Atomkonfigurationen, die die Umwandlung von Methan in der OCM erhöhten. Darüber hinaus waren diese Facetten für die Bildung der chemisorbierten Sauerstoffspezies vorteilhaft, die die Selektivität in der OCM verbesserten. Die Ergebnisse von Hou *et al.*^[214] würden somit auch die bessere katalytische Aktivität von HT-La₂O₃ erklären. Werden jedoch höhere Reaktionstemperaturen erreicht, so sind die Nanostrukturen der Katalysatoren nicht weiter stabil und es werden gleiche Aktivitäten erreicht. Die Selektivität gegenüber C₂-Produkten steigt mit zunehmenden Temperaturen für alle La₂O₃-Katalysatoren. Die maximale C₂-Selektivität wird bei einer Ofentemperatur von 730 °C und 775 °C für die Nanostäbe bzw. das kommerzielle La₂O₃-Pulver erreicht. Interessanterweise steigt auch bei voller Sauerstoffumwandlung der CH₄-Umsatz mit erhöhter Temperatur an. Dies ergibt sich aus einer Produktselektivitätsverschiebung von CO_x-Produkten zu Ethan und Ethylen (s. Abb. 88c, d). Ebenso zeigten die Nanostabproben LT-La₂O₃ und HT-La₂O₃ ein Zündverhalten durch eine rasche Zunahme ihrer

Umsatzraten, was auf eine hohe Wärmeerzeugung schließen lässt. Aufgrund der hohen Aktivität der Nanostabproben kann die erzeugte Wärme der exothermen Reaktionen nicht ausreichend entfernt werden, was zu einer sehr starken Beschleunigung der Reaktion führt. Daher werden sogenannte „hot spots“ im Katalysatorbett erwartet. Frühere Studien zeigten, dass bei der Interpretation katalytischer Ergebnisse für die OCM-Reaktion „hot spots“ berücksichtigt werden müssen. Mleczko *et al.*^[215] beschrieb starke axiale Temperaturgradienten im Katalysatorbett mit bis zu 250 °C über einem La₂O₃/CaO-Katalysator. Lunsford *et al.*^[83] berichtete über relativ schmale „hot spots“, die Temperaturerhöhungen von 150 °C über Mn/Na₂WO₄/SiO₂ und Mn/Na₂WO₄/MgO-Katalysatoren erzeugen können. Für alle La₂O₃-Katalysatoren konnten zwei Selektivitätsregimes beobachtet werden. Bei niedrigen Temperaturen von 420 – 620 °C wird hauptsächlich CO_x produziert und bei höheren Temperaturen von 620 – 800 °C verschiebt sich die Selektivität hin zu C₂-Produkten (Abb. 88c,d). Die verschiedenen Beobachtungen der Einsetztemperaturen für die CO_x- und C₂-Produktion deuten auf zwei unterschiedliche Reaktionswege hin, die mit den Ergebnissen früherer Studien übereinstimmen. Balint *et al.*^[146] führte die C₂-Produktion auf alkalisch aktive Stellen (A) zurück, die bei niedrigen Temperaturen durch an der Oberfläche gebundenes CO₂ blockiert werden und durch die Entfernung von CO₂ bei steigenden Temperaturen, wie in Abb. 89 schematisch dargestellt, zur Verfügung stehen. Die CO₂-Produktion wird den sauren Stellen (B) zugeordnet.

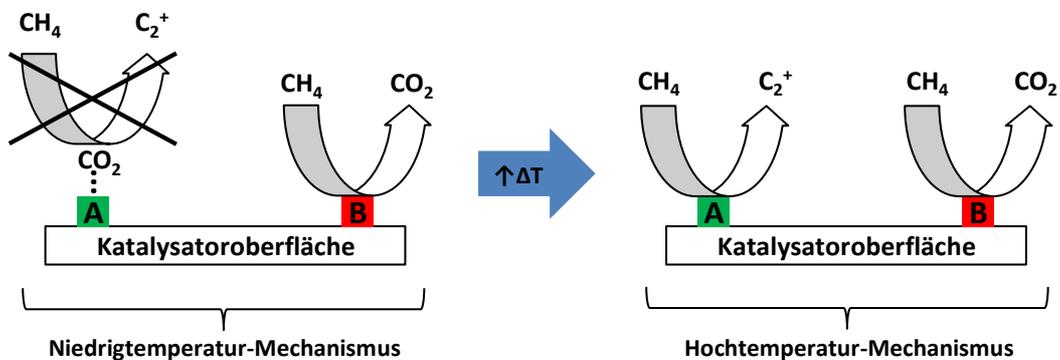


Abb. 89: Schematische Darstellung des Mischoxid-katalysierten OCM-Reaktionsmechanismus.^[146]

Ebenso kann die temperaturabhängige Umkehrung der Selektivität über Phasenübergänge von La₂O₃ bei Reaktionsbedingungen und/oder dabei verfügbare aktive Zentren erklärt werden. Es ist bekannt, dass die Phasenzusammensetzung von La₂O₃ in hohem Maße von der Präparationsmethode abhängig ist. Es besteht eine hohe Empfindlichkeit bei der Anwesenheit von Gasphasen-H₂O und CO₂, wie in den durchgeführten Studien von Bernal *et al.*^[216] gezeigt wurde. Da CO₂ und H₂O zu den Hauptprodukten in der OCM gehören, müssen Phasenübergänge bei Reaktionstemperatur mit berücksichtigt werden.^[217]

Zur Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Katalysatorstruktur und Reaktivität in der OCM wurden in-situ XRD-Messungen des Katalysators LT-La₂O₃ durchgeführt (Abb. 90).

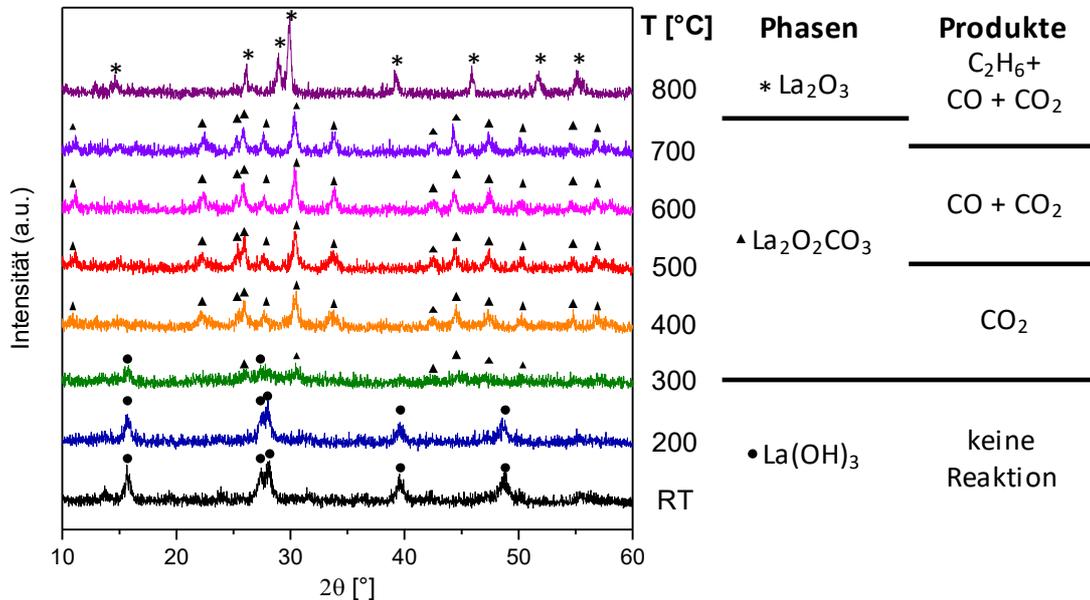
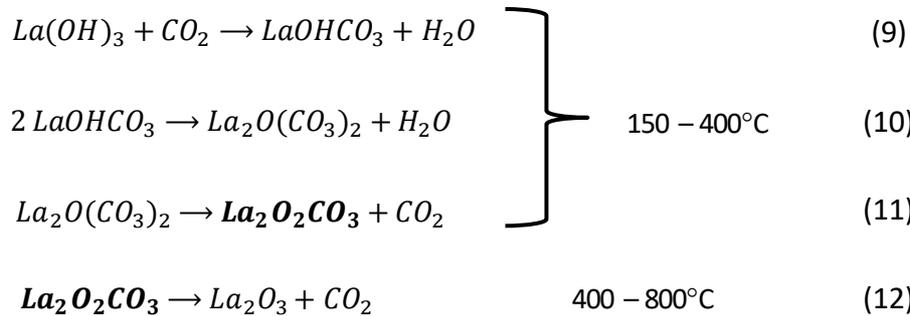


Abb. 90: In-situ XRD-Messungen mit Zusammenhang zwischen beobachteten Katalysatorphasen und detektierten Produkten bei unterschiedlichen Temperaturen in der OCM.

Trotz einer veränderten Gaszusammensetzung und Zellengeometrie zu der zuvor durchgeführten Katalyse, können einige Rückschlüsse aus den erhaltenen Ergebnissen gezogen werden (Bedingungen s. experimenteller Teil Kap. 5.3.2.). Bei niedrigen Temperaturen bis 300 °C wurde lediglich La(OH)₃ als Phase detektiert, wobei keine Reaktion stattfand. Nach einer Umwandlung von La(OH)₃ zu La₂O₂CO₃, ab einer Reaktionstemperatur von 300 °C, wurde CO₂ als einziges Produkt der Reaktion erhalten. Mit Erhöhung der Temperatur und einem erhöhten Grad an Kristallisation im Katalysator kam es zur zusätzlichen CO-Bildung. Erst ab einer Temperatur von 700 °C mit einer anfänglichen La₂O₂CO₃-Phase und zunehmenden Umwandlung zu La₂O₃, wurden C₂-Produkte beobachtet. Gleiche Beobachtungen für strukturelle Veränderungen während der Katalyse sind bereits in der Literatur bekannt. Wang *et al.*^[218] untersuchte verschiedene La-Spezies im Katalysatorsystem mittels simultaner dynamischer Differenzkalorimetrie und thermogravimetrischer Analyse (DSC-TGA). Die Ergebnisse sind in Schema 7 zusammengefasst.



Schema 7: Verschiedene La-Spezies bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen beobachtet von Wang *et al.*^[218]

In einer CO₂-haltigen Atmosphäre wird La(OH)₃ zu LaOHCO₃ (Lanthanhydroxycarbonat) durch Kondensation umgewandelt (Gl. 9). Durch Dehydratisierung wird La₂O(CO₃)₂ (Lanthanoxidcarbonat) geformt (Gl. 10), welches sich in La₂O₂CO₃ (Lanthanoxycarbonat) umwandelt (Gl. 11). Die Bildung des La₂O₂CO₃ aus La(OH)₃ erfolgt in einem Temperaturbereich von 150 °C bis 400 °C. In einem höheren Temperaturbereich von 400 °C bis 800 °C zersetzt sich La₂O₂CO₃ wieder in La₂O₃ und CO₂ (Gl. 12).^[217,218] La₂O₂CO₃ stellt in Bezug auf die Aktivität und Stabilität eine Schlüsselspezies in verschiedenen Lanthanbasierten Katalysatoren dar. Die Fähigkeit von La₂O₂CO₃ abgeschiedenen Oberflächenkohlenstoff in CO umzuwandeln und damit die Deaktivierung des Katalysators zu verhindern, wird dafür verantwortlich gemacht, dass La₂O₃-basierte Katalysatoren eine hohe Stabilität in der Katalyse zeigen.^[219] Speziell für die OCM wurde festgestellt, dass Katalysatoren, die eine hohe Konzentration an La₂O₂CO₃ enthalten, die bisher höchste Aktivität zeigen.^[220] Le Van *et al.* fanden heraus, dass etwa 15 % der Oberfläche des Katalysators bei 650 °C in La₂O₂CO₃ umgewandelt wird und bei Reaktionstemperatur stabil ist.^[221] In der Literatur wurde ein weiterer Mechanismus etabliert, der die Bildung von katalytisch aktiven Zentren mit der Zersetzung von La₂O₂CO₃ verbindet, wobei während des Prozesses O₂⁻-Zentren gebildet werden.^[222] Es wird angenommen, dass diese Zentren in der Lage sind, gasförmigen Sauerstoff in atomare Spezies zu dissoziieren, die dann das CH₄-Molekül aktivieren. Die Selektivitäten der hier präparierten La₂O₃-Katalysatoren steigen im Experiment von 450 °C bis 750 °C. Damit passt das beobachtete Verhalten gut zu dem angenommenen bzw. beobachteten Zersetzungstemperaturbereich von La₂O₂CO₃ zu La₂O₃, wie in Tab. 14 zusammengefasst.

Tab. 14: Eigenschaften der zwei beobachteten Selektivitätsregimes.

Regime	Temperaturbereich	Angenommene Phase	Selektivität
CO _x Regime	420-620 °C	La ₂ O ₂ CO ₃	50-100 % CO _x 0-50 % C ₂
C ₂ Regime	620-800 °C	La ₂ O ₃	20-50 % CO _x 50-75 % C ₂

Die katalytische Stabilität der verschiedenen Katalysatoren wurde durch den Vergleich der CH₄-Umsätze bei 600 °C und 700 °C nach 63 h, 93 h und 153 h im Betrieb erhalten (Abb. 91). Hierbei zeigte das kommerzielle La₂O₃ insgesamt eine stärkere Deaktivierung. Bei 700 °C lag der CH₄-Umsatz nach 63 h bei 9,6 % und fiel auf 6,8 % nach 153 h im katalytischen Betrieb. Im Vergleich zeigten LT-La₂O₃ und HT-La₂O₃ keine Deaktivierung und einen konstanten CH₄-Umsatz von rund 9 %. Der gleiche Trend konnte bei 600 °C beobachtet werden. Bei dieser Temperatur lag der O₂-Umsatz für beide, LT- und HT-La₂O₃ nahe, aber weiterhin unter 100 %, so dass eine mögliche Deaktivierung der Katalysatoren zu beobachten wäre. Das kommerzielle La₂O₃ verlor fast 50 % Aktivität im laufenden Betrieb, während die beiden anderen Katalysatoren stabil blieben.

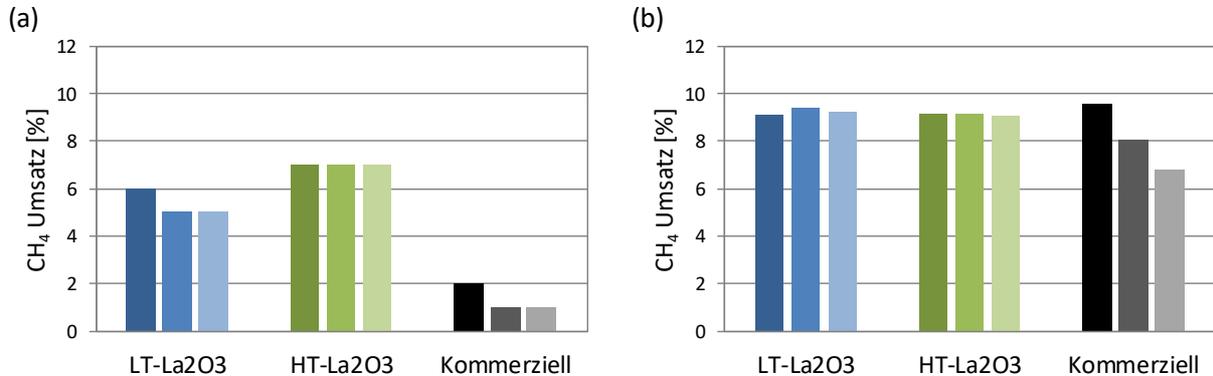


Abb. 91: CH₄-Umsatz bei 600 °C (a) und 700 °C (b) nach 63 h (dunkle Farbe), 93 h (mittel) und 153 h (hell) im katalytischen Betrieb.

Da die TEM-Analyse eine starke Strukturänderung der Katalysatoren bei Reaktionsbedingungen und die Bildung eines nanopartikulären Pulvers zeigte, könnte die hohe Stabilität der Nanostabproben in der Aktivität der OCM nicht auf ihre Morphologie, sondern lediglich auf ihre weiterhin höhere verbliebene Oberfläche zurückgeführt werden. Nach der Reaktion zeigten sie eine 17-fach höhere Oberfläche im Vergleich zum kommerziellen Katalysator. Damit dient die anfängliche Nanostabstruktur eher als "struktureller Präkursor" zur Erzeugung eines langzeitstabilen und -aktiven hochoberflächigen

nanopartikulären Katalysators, wobei die anfängliche Form keinen Einfluss auf die C₂-Selektivität bei hohen Temperaturen hat.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigten, dass die La₂O₃-Nanostäbe zwar eine verbesserte Aktivität bei deutlich niedrigeren Temperaturen im Vergleich zum kommerziellen La₂O₃-Pulver und der Referenz Mn_xO_y/Na₂WO₄/SBA-15^[78] besaßen, aber bei gegebenen niedrigen Reaktionstemperaturen lediglich die Oxidation von CH₄ zu CO_x dominierte. Erst bei steigenden Temperaturen dominierte die gewünschte OCM-Reaktion zu C₂-Produkten. Bei höheren Temperaturen hatte die Form der Katalysatorpartikel keinen weiteren Einfluss auf die Selektivität, da die Nanostabstruktur unter den harschen Reaktionsbedingungen nicht weiter stabil war. Die zusätzliche Kalzinierung der La₂O₃-Nanostäbe bei 800 °C zur Simulation der Reaktionstemperatur verringerte zwar die Oberfläche der Probe, hatte aber ebenfalls keinen großen Einfluss auf die katalytische Aktivität bei hohen Reaktionstemperaturen. Damit ist die höhere spezifische Oberfläche der präparierten La₂O₃-Nanostäbe lediglich dafür notwendig, um eine gute Langzeitstabilität aufrecht zu erhalten. Somit kann die Nanostabstruktur eher als "struktureller Präkursor" für die Erzeugung von hoch oberflächlichem nanopartikulären Pulver gesehen werden. Die einzelnen aktiven Zentren für die Produktbildung konnten nicht in der Untersuchung identifiziert werden, dennoch wurde gezeigt, dass die La₂O₃-Phase für die C₂-Bildung in der OCM-Reaktion notwendig ist. Mit der Präsenz einer La₂O₂CO₃-Phase wurde lediglich eine unselektive Oxidation beobachtet. Ob es als unselektive Seite agiert oder nur die aktiven Stellen bei der Zersetzung produziert und eine andere Seite für die CO_x-Bildung verantwortlich ist – beide Wege würden die gemessenen Daten erklären und die diskutierten Mechanismen von Balint *et al.*^[146] und Wang *et al.*^[218] unterstützen.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorgelegte Dissertation beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von reinen Metalloxiden und unterschiedlich geträgerten Metalloxid-Katalysatoren sowie deren Untersuchung in der Katalyse.

Durch die Variierung und Optimierung der Synthesemethode des $Mn_xO_y/Na_2WO_4/SiO_2$ -Katalysators sollte, neben der weiteren Verbesserung, der direkte Einfluss der Metalle auf die Struktur und die damit verbundenen katalytischen Aktivitäten in der OCM-Reaktion untersucht werden. Zudem sollten die Annahmen von Jiang *et al.*^[91] und Takanabe *et al.*^[107], dass Na bzw. Na_2WO_4 zur selektiven Aktivierung von CH_4 beitragen, mit den strukturellen und katalytischen Ergebnissen verglichen werden.

SiO_2 -geträgerte Mn_xO_y/Na_2WO_4 -Katalysatoren wurden über eine zweistufige Standardsynthesemethode und eine optimierte „one-step“ Synthese hergestellt, wobei der SiO_2 -Träger und die Na-Komponente im Material variiert wurden. Mittels der Standardsynthesemethode und Verwendung von verschiedenen porösen SiO_2 -Trägern (SBA-15, KIT-6, Silika-Monolithe) konnten Katalysatoren mit hohen Oberflächen und verbesserten Aktivitäten in der OCM-Reaktion erhalten werden. Die Variation des porös geordneten SiO_2 -Trägers hatte einen zunehmenden Anstieg des CH_4 -Umsatzes mit größerer spezifischer Oberfläche der hergestellten Materialien zur Folge, wobei weiterhin hohe Selektivitäten zu C_2+ -Produkten (Ethan, Ethylen, Propan, Propylen) erhalten wurden. Der SBA-15-geträgerte Katalysator besaß hierbei die höchste Gesamtaktivität mit einem durchschnittlichen CH_4 -Umsatz von 13 % und einer C_2+ -Selektivität von 50 %. Eine Vereinfachung und Optimierung der Standardsynthesemethode konnte durch eine „one-step“ Synthese erzielt werden, mit der unter anderem eine weitere Untersuchung des Mn_xO_y/Na_2WO_4 -Katalysators durch die individuelle Änderung des Na-Gehalts ermöglicht wurde. Die Veränderung der Metalloxidzusammensetzung durch Variation des Na-Gehalts im Mn_xO_y/Na_2WO_4 -Katalysator zeigte einen starken Einfluss auf die kristallinen Phasen, Morphologie, Oberfläche und katalytische Aktivität des geträgerten Materials. Neben der Kristallisierung des amorphen SiO_2 -Trägers zu α -Cristobalit und Kollabieren der porösen Struktur, führte ein Anstieg des Na-Gehalts zur zusätzlichen Ausbildung einer Na_2WO_4 -Phase mit Zunahme der C_2+ -Selektivität in der OCM-Reaktion. Damit konnte deutlich gezeigt werden, dass Na als chemischer und struktureller Promotor aktiv ist und die Struktur und Gesamtaktivität des Katalysators stark beeinflusst.

Um den Einfluss des Trägermaterials auszuschließen und den direkten Einfluss der Metalloxidkomponenten auf die katalytische Aktivität des Katalysators zu erhalten, wurden zur weiteren Untersuchung reine Metalloxid-Katalysatoren hergestellt. Hierfür wurden anstatt eines SiO_2 -Trägers mesoporös geordnetes WO_3 und Mn_2O_3 , die über eine harte Templatierung synthetisiert wurden, als Träger verwendet.

Für die Synthese des porösen WO_3 -Trägers wurden verschiedene W-Präkursoren, porös geordnete Template und Kalzinierungstemperaturen getestet. Phosphorwolframsäure ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{WO}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) und KIT-6 zeigten sich hierbei als am besten geeignet um ein vollständig geordnetes WO_3 -Replika mit hoher spezifischer Oberfläche (bis $90 \text{ m}^2/\text{g}$) zu synthetisieren. Eine zusätzliche thermische Behandlung bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ während der Synthese des porösen WO_3 führte neben einer Verringerung der spezifischen Oberfläche zu einer verbesserten Replika-Struktur mit einer stärkeren Ausbildung einer monoklinen WO_3 -Phase. Zur Herstellung des porösen Mn_2O_3 -Trägers wurde $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als Mn-Präkursor, KIT-6 als hartes Templat und ebenso verschiedene Kalzinierungstemperaturen verwendet. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Entfernung des SiO_2 -Templates mit Vorsicht durchgeführt werden muss, um die Bildung einer Na-haltigen Phase im Replika zu vermeiden. Ein Na-freies poröses Mn_2O_3 mit hoher Oberfläche (bis zu $130 \text{ m}^2/\text{g}$) konnte letztendlich über eine geringere Reaktionstemperatur und kürzere Reaktionszeit in der NaOH-Lösung sowie Nachbehandlung mit einer wässrigen H_2SO_4 -Lösung erhalten werden. Eine unterschiedliche thermische Behandlung während der Synthese des Mn_2O_3 -Replikas führte lediglich zu einer Verringerung der spezifischen Oberfläche, wobei weiterhin eine geordnete Struktur vorlag.

Die hergestellten porösen Metalloxid-Träger, wurden jeweils mit den restlichen Katalysatorkomponenten Na, Mn bzw. W über eine einfache Trockenimprägnierung beladen und auf ihre katalytische Aktivität in der OCM-Reaktion untersucht.

WO_3 -Träger mit unterschiedlicher Mn-Beladung (5, 10, 25 und 50 Gew.-%) wurden über eine Trockenimprägnierung mit $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ hergestellt. Mittels XRD-Messungen konnte mit Anstieg der Beladung eine zunehmende Bildung einer MnWO_4 -Phase und zuletzt bei hohen Mn-Anteilen einer Mn_2O_3 -Phase im hergestellten Katalysator nachgewiesen werden. Die Ausbildung von MnWO_4 konnte hierbei über eine Reaktion des WO_3 -Trägers mit dem Mn-Präkursor erklärt werden. Katalytische Untersuchungen der unterschiedlich Mn-beladenen WO_3 -Trägern zeigten deutlich, dass WO_3 und MnWO_4 eine selektive Reaktion katalysieren, jedoch nur mit Mn_2O_3 ein CH_4 -Umsatz in der OCM stattfindet. Zudem ergab der Vergleich mit einem kommerziellen WO_3 als Träger, dass ein poröser Träger den Katalysator in seiner

Gesamtaktivität zusätzlich verbessert. Die Synthese von Na-haltigen W/Mn-Katalysatoren zeigte, dass Na als chemischer Promotor die Bildung und Kristallisierung von reinen Metalloxiden, in diesen Fall MnWO_4 , beeinflusst. Des Weiteren konnte anhand der katalytischen Tests eindeutig bestätigt werden, dass mit Zugabe von Na im Metalloxid-Katalysator die C_2 -Selektivität in der OCM wesentlich verbessert wird. Hierbei wurde in erster Linie davon ausgegangen, dass Na allein durch die stärkere Ausbildung von MnWO_4 die unselektive Umwandlung von CH_4 durch Mn_2O_3 verringert hat. Zudem legte die gute Verteilung von Na nahe, dass es unter Reaktionsbedingungen in der Katalyse ebenso zur Ausbildung von Na-stabilisierten WO_4^{2-} -Spezies auf der Oberfläche der MnWO_4 -Partikel kam, was die vermehrt selektive Reaktion in der OCM zusätzlich erklärt. Die reinen Na/W/Mn-Katalysatoren mit einer Beladung von 25 Gew.-% und 50 Gew.-% Mn besaßen die höchste Gesamtaktivität mit einer C_2 -Selektivität von bis zu 68 % und einem durchschnittlich gleichbleibenden CH_4 -Umsatz von 5 %.

Mn_2O_3 -Träger mit unterschiedlicher W-Beladung (5, 10, 25 und 50 Gew.-%) wurden ebenfalls über eine Trockenimprägnierung erhalten, wobei $[\text{WO}_2(\text{O}_2)\text{H}_2\text{O}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als W-Präkursor verwendet wurden. Die zunehmende Beladung durch den Na-haltigen W-Präkursor zeigte dabei einen starken Einfluss auf die Morphologie, Oberfläche und Selektivität der Katalysatoren. Neben Kollabieren der porösen Struktur, führte eine zunehmende Beladung des Mn_2O_3 -Trägers durch Na_2WO_4 zu einer starken Zunahme der C_2 -Selektivität in der OCM-Reaktion. Damit konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass eine Na_2WO_4 -Phase zur zusätzlichen Ausbildung von selektiven Zentren beiträgt und damit den Katalysator in seiner Selektivität optimiert. Obgleich eine Na-stabilisierte WO_4^{2-} -Spezies oder ein unter Reaktionsbedingungen gebildetes Na_2O_2 für die selektive Aktivierung von CH_4 zuständig ist – beide Wege würden die gemessenen Daten, insbesondere Selektivitäten, erklären und die Annahmen von Jiang *et al.*^[91] und Takanabe *et al.*^[107] unterstützen. Demnach ist Na bzw. Na_2WO_4 unverzichtbar, um eine gute Selektivität in der OCM-Reaktion zu erhalten. Des Weiteren konnte erneut verdeutlicht werden, dass nur mit Mn_2O_3 im Katalysator ein Umsatz von CH_4 stattfindet. Der Na/W/Mn-Katalysator mit einem W-Gehalt von 10 Gew.-% und einer guten Verteilung von W und Na besaß hierbei die beste katalytische Aktivität mit einem CH_4 -Umsatz von 5 % und einer C_2 -Selektivität von 56 %.

In weiterführenden Untersuchungen könnte es interessant sein einen reinen Mn_2O_3 -geträgerten Metalloxid-Katalysator zu synthetisieren, der auch bei hoher Beladung mit W und Na eine große Oberfläche und gleichmäßige Verteilung der Einzel-Komponenten vorweist. Damit könnte eine verbesserte C_2 -Ausbeute durch eine erhöhte CH_4 -Umwandlung erreicht werden. Zudem würde eine einfache Beladung des Mn_2O_3 -Trägers mit Na zusätzlich Aufschluss geben inwiefern W im reinen

Metalloxidkatalysator die Gesamtaktivität im trimetallischen System beeinflusst. Eine Durchführung von in-situ Messungen an den reinen Metalloxid-Katalysatoren während der OCM-Katalyse, wie z.B. XRD und XPS, würden zudem weitere Einblicke geben welche Phasen letztendlich bei hohen Reaktionstemperaturen gebildet werden und einen katalytischen Einfluss auf die Reaktion haben.

Reines La_2O_3 besitzt ebenso wie der $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ -Katalysator eine hohe Aktivität in der OCM-Reaktion, wobei die Morphologie, trotz hoher katalytischer Reaktionstemperaturen, einen starken Einfluss auf die Aktivität des Katalysators hat.^[134–136] Um die Einflüsse der Morphologie, zugänglichen Oberflächen und Stabilität von La_2O_3 weiter zu untersuchen, wurden La_2O_3 -Nanostäbe hergestellt und unter verschiedenen Bedingungen mit kommerziell erhältlichem La_2O_3 -Pulver verglichen. Bei dem Vergleich der unterschiedlich thermisch behandelten La_2O_3 -Nanostäbe mit einem kommerziellen La_2O_3 -Pulver und der Referenz $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SBA-15}$ ^[88] zeigten die Nanostäbe eine höhere Aktivität bei deutlich niedrigeren Temperaturen, wobei dort die Oxidation von CH_4 zu CO_x dominierte. Bei hohen Temperaturen zeigten alle La_2O_3 -Katalysatoren den gleichen CH_4 -Umsatz von rund 10 % und eine C_2 -Selektivität von 65-75 % in der OCM-Reaktion. Damit konnte gezeigt werden, dass die Form der Katalysatorpartikel keinen Einfluss auf die Selektivität bei hohen Temperaturen hat. Dennoch zeigten Stabilitätsuntersuchungen, dass die höhere spezifische Oberfläche der präparierten La_2O_3 -Nanostäbe notwendig ist, um eine gute Langzeitstabilität aufrecht zu erhalten. Daraus wurde geschlossen, dass die Nanostabstruktur lediglich als „struktureller Präkursor“ für die Erzeugung von hochoberflächigem, nanopartikulärem und stabilem Pulver dient. Die einzelnen aktiven Zentren für die Produktbildung konnten nicht in der Untersuchung identifiziert werden, dennoch wurde mittels in-situ XRD-Messungen eindeutig gezeigt, dass die La_2O_3 -Phase für die C_2 -Bildung in der OCM-Reaktion notwendig ist und die Bildung sowie Anwesenheit einer $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Phase während der Katalyse eine unselektive Oxidation katalysiert. Damit lagen die katalytischen Ergebnisse in Übereinstimmung mit den in der Literatur diskutierten Mechanismen von Balint *et al.*^[146] und Wang *et al.*^[218]. In weiteren Untersuchungen könnte es interessant sein, andere Metalle in die Katalysatoren auf Lanthan-Basis einzubauen und den Einfluss auf die Phasenübergänge zu untersuchen. Die Verschiebung der Umwandlungstemperatur des gebildeten Oxycarbonats zur Oxidstruktur zu niedrigeren Temperaturen würde die Reaktionstemperatur auf den industriell relevanten Bereich von etwa 600 °C verschieben und die Nanostabstruktur wesentlich besser erhalten. Ebenso kann eine Blockierung der zweiten aktiven Seite, die Kohlenstoffoxide bildet, die C_2 -Selektivität drastisch erhöhen.

Über die Trockenimprägnierung des porösen Mn_2O_3 mit einer $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung konnte erstmals erfolgreich ein reiner Rh/Mn-Katalysator für die Synthesegas-zu-Ethanol Reaktion hergestellt werden. Erste katalytische Tests zeigten, dass das reine Rh/Mn-Material einen sehr interessanten Katalysator für die StE-Reaktion, mit deutlich verbesserter Aktivität in der Ethanol-Selektivität, darstellt. Um jedoch weitere Aussagen über den neuen Katalysator machen zu können, wären weitere analytische Untersuchungen nötig, um z.B. die zugänglichen Rh-Zentren zu quantifizieren. Des Weiteren könnte eine Änderung der Rh-Menge einen Aufschluss geben inwiefern die Rh-Beladung die katalytische Aktivität bzw. die Partikelgröße beeinflusst. Die Zugabe von weiteren Promotoren kann zudem zur Minimierung der Rh-Beladung und weiteren Optimierung des Katalysators beitragen, was die Rohstoffkosten des Katalysators zusätzlich verringern würde.

5. Experimenteller Teil

5.1. Synthesen

5.1.1. Synthesen von porösen SiO₂-Materialien

KIT-6

6,00 g Pluronic P123 ($M_n \sim 5800$ g/mol, Merck) wurde in eine Lösung aus 220,00 g H₂O und 11,30 g konzentrierter HCl (37 %, Carl Roth) gelöst. Nach 6 h Rühren bei 35 °C wurden 6,00 g Butanol (80,95 mmol, 99,8 %, Sigma Aldrich) hinzugegeben und erneut für 1 h gerührt. Anschließend wurde 12,50 g TEOS (13,4 ml; 60,00 mmol, 98 %, Sigma Aldrich) hinzugefügt und die Mischung für weitere 24 h bei 35 °C gerührt. Danach wurde hydrothermal bei 100 °C für 24 h behandelt, gefiltert, mit H₂O gewaschen, bei 80 °C über Nacht getrocknet und bei 550 °C für 4 h (1 °C/min) unter Luft kalziniert.

SBA-15

1,50 g Pluronic P123 ($M_n \sim 5800$ g/mol, Merck) wurde in einer Mischung aus 22,50 g H₂O und 45,00 g HCl-Lösung (2,4 M) gelöst und für 1 h bei 35 °C gerührt. Anschließend wurde 3,15 g TEOS (3,35 ml; 15,12 mmol, 98 %, Sigma Aldrich) hinzugegeben, für 24 h bei 35 °C gerührt und bei 100 °C für 24 h hydrothermal behandelt. Danach wurde die erhaltene Suspension gefiltert, bei 100 °C über Nacht getrocknet und bei 500 °C für 4 h (1 °C/min) unter Luft kalziniert.

SM

1,14 g Polyethylenoxid ($M = 10.000$ g/mol, Sigma Aldrich) wurde in 10,00 ml Essigsäure (0,01 M) gelöst und 4,50 ml TMOS (30,45 mmol, 99 %, Sigma Aldrich) unter starkem Rühren und Eisbadkühlung hinzugegeben. Die Mischung wurde solange gerührt bis eine homogene Lösung entstand. Anschließend wurde die gekühlte Lösung in circa dreizehn zugeschnittene 1 ml-Spritzen aufgezogen und bei 40 °C für 35 h getrocknet. Danach wurden die erhaltenen getrockneten Monolithe in einer 1 M NH₄OH-Lösung bei 120 °C für 9 h unter Reflux gekocht und nach Neutralisation mit einer wässrigen 0,1 M HNO₃-Lösung mit Aceton gewaschen, bei 50 °C für 3 Tage getrocknet und bei 700 °C für 2 h (5 °C/min) unter Luft kalziniert.

5.1.2. Synthesen von SiO₂-geträgerten Mn_xO_y/Na₂WO₄-Katalysatoren

Vor jeder Trockenimprägnierung wurden die verwendeten SiO₂-Träger bei 120 °C über Nacht im Vakuumofen vorgetrocknet.

WMn1 – WMn3

Über die Trockenimprägnierung wurden drei Katalysatoren mit 3,13 Gew.-% W, 0,78 Gew.-% Na (bedingt durch den Na_2WO_4 -Präkursor) und 2,00 Gew.-% Mn (Molverhältnis $\text{W} : \text{Na} : \text{Mn} = 1,0 : 2,2 : 2,0$) hergestellt. Als Träger wurden KIT-6 (WMn1), SBA-15 (WMn2) und SM (WMn3) verwendet. 189,7 mg des SiO_2 -Trägers wurden mit einer Lösung von 12,6 mg $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ (0,073 mmol, 98 %, Sigma Aldrich) in H_2O imprägniert. Nach Trocknung bei 75 °C (12 h) wurde die Probe erneut mit einer Lösung von 11,2 mg $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,034 mmol, ≥ 99 %, Sigma Aldrich) in H_2O imprägniert und bei 75 °C für 12 h getrocknet. Zum Erhalt einer optimalen Trockenimprägnierung, wurden für KIT-6 0,8 ml, für SBA-15 1,8 ml und für SM 0,6 ml H_2O für die Präkursorlösung verwendet. Anschließend wurden die erhaltenen Präkatalysatoren bei 750 °C für 1 h (1°C/min) unter Luft kalziniert.

WMn4– WMn6

Über die „one-step“ Synthese wurden drei Katalysatoren mit 3,13 Gew.-% W, und 2,00 Gew.-% Mn hergestellt. Als Träger wurden KIT-6 (WMn4), SBA-15 (WMn5) und SM (WMn6) verwendet. 189,7 mg SiO_2 -Träger wurden mittels einer einfachen Trockenimprägnierung mit einer Lösung von $[\text{WO}_2(\text{O}_2) \text{H}_2\text{O}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (HTP, (6,3 mg W (0,034 mmol, 99,9 %, Sigma Aldrich) in 0,05 ml 30 % H_2O_2 (Carl Roth)) und 12,6 mg $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ (0,073 mmol, 98 %, Sigma Aldrich) in H_2O benetzt und bei 75 °C für 12 h getrocknet. Zum Erhalt einer optimalen Imprägnierung, wurden für KIT-6 0,8 ml, für SBA-15 1,8 ml und für SM 0,6 ml H_2O für die Präkursorlösung verwendet. Anschließend wurden die erhaltenen Präkatalysatoren bei 750 °C für 1 h (1°C/min) unter Luft kalziniert.

WMnNa1- WMnNa3

Über die „one-step“ Synthese wurden drei Proben mit SBA-15 als Träger und mit einem unterschiedlichen Molverhältnis von $\text{W} : \text{Na} : \text{Mn}$ synthetisiert (s. Tab. 15). Als erstes wurden 189,7 mg SiO_2 -Träger mit einer Lösung aus HTP (6,3 mg W (99,9 %, Sigma Aldrich) in 0,05 ml 30 % H_2O_2), $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ (98 %, Sigma Aldrich) und NaOAc (99,0+%, Sigma Aldrich) in 1,8 ml H_2O imprägniert. Im Anschluss wurde die Probe bei 75 °C für 12 h getrocknet und bei 750 °C für 1 h (1°C/min) unter Luft kalziniert.

Tab. 15: Liste der präparierten $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Katalysatoren geträgert auf SBA-15 mit unterschiedlichen Mengen an Na.

Probe	Molverhältnis W:Na:Mn	W		$\text{Mn}(\text{OAc})_2$		NaOAc	
		m [mg]	n [mmol]	m [mg]	n [mmol]	m [mg]	n [mmol]
WMnNa1	1:1,1:2	6,3	0,034	12,6	0,073	2,8	0,034
WMnNa2	1:2,2:2	6,3	0,034	12,6	0,073	5,6	0,068
WMnNa3	1:3,3:2	6,3	0,034	12,6	0,073	8,4	0,102

5.1.3. Synthesen von porösem WO_3

Vor jeder Trockenimprägnierung wurden die verwendeten SiO_2 -Template bei 120 °C über Nacht im Vakuumofen vorgetrocknet.

W1

500,0 mg KIT-6 wurden dreimal mit einer Lösung von 500,0 mg $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,174 mmol, Sigma Aldrich) in 13,0 ml EtOH imprägniert (2. und 3. Imprägnierung mit 10,0 ml), jeweils bei 60 °C für 12 h getrocknet und zum Schluss bei 550 °C für 3 h (5 °C/min) unter Luft kalziniert. Nach Entfernung des SiO_2 -Templates mit einer 5,69 M NH_4HF_2 -Lösung (~50 ml) über 24 h, wurde das erhaltene WO_3 -Replika mit H_2O (2x) und EtOH (2x) gewaschen, zentrifugiert und bei 80 °C für 12 h getrocknet.

W3

103,5 mg SBA-15 wurde dreimal mit einer Lösung von 103,5 mg $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,036 mmol, Sigma Aldrich) in 1 ml EtOH imprägniert (2. und 3. Imprägnierung mit 0,7 ml), jeweils bei 60 °C (12 h) getrocknet und danach bei 550 °C für 3 h (5 °C/min) unter Luft kalziniert. Nach Entfernung des SiO_2 -Templates mit einer 5,69 M NH_4HF_2 -Lösung (~12 ml) über 24 h, wurde das erhaltene WO_3 -Replika mit H_2O (2x) und EtOH (2x) gewaschen, zentrifugiert und bei 80 °C für 12 h getrocknet.

W2 und W4

3,00 g KIT-6 bzw. SBA-15 wurden dreimal mit einer Lösung von 3,00 g $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (10,42 mmol, Sigma Aldrich) in 13 ml (KIT-6) bzw. 25 ml (SBA-15) EtOH imprägniert (2. und 3. Imprägnierung mit 10 ml (KIT-6) bzw. 20 ml (SBA-15)), jeweils bei 60 °C für 12 h getrocknet und danach bei 550 °C für 3 h (5 °C/min) unter Luft kalziniert. Anschließend wurde erneut bei 800 °C für 3 h (5 °C/min) unter Luft kalziniert und die SiO_2 -Template mit einer 5,69 M NH_4HF_2 -Lösung (~240 ml) über 24 h entfernt. Nach Waschen mit H_2O (2x) und EtOH (2x) sowie Zentrifugieren des erhaltenen WO_3 -Replikas, wurde bei 80 °C für 12 h getrocknet.

W5

Als erstes wurde die benötigte Präkursorlösung von $[\text{WO}_2(\text{O}_2) \text{H}_2\text{O}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (HTP) über eine Reaktion von 367,80 g purem W-Pulver (2,00 mmol, 99,9 %, Sigma Aldrich) mit einer wässrigen Lösung von 30 % H_2O_2 (H_2O_2 1. Lösung: 4 ml, H_2O_2 2. und 3. Lösung: 2 ml, Carl Roth) hergestellt. 1,00 g KIT-6 wurden dreimal mit der Lösung von HTP in 2,0 ml EtOH imprägniert, jeweils bei 80 °C (12 h) getrocknet und bei 550 °C für 3 h (5 °C/min) unter Luft kalziniert. Nach Entfernung des SiO_2 -Templates mit einer 4 M NH_4HF_2 -Lösung (100 ml), wurde das erhaltene WO_3 -Replika mit H_2O (2x) und EtOH (2x) gewaschen, zentrifugiert und bei 80 °C für 12 h getrocknet.

W6a

Die benötigte Präkursorlösung von HTP wurde über eine Reaktion von 2,20 g reinem W-Pulver (11,96 mmol, 99,9 %, Sigma Aldrich) mit einer wässrigen Lösung von 30 % H_2O_2 (6,0 ml, Carl Roth) hergestellt. 3,00 g KIT-6 wurden zweimal mit der Lösung von HTP in 7,0 ml EtOH (2. Imprägnierung: 4,0 ml EtOH) imprägniert, jeweils bei 80 °C (12 h) getrocknet und bei 550 °C für 3 h (5 °C/min) unter Luft kalziniert. Nach einer folgenden dritten Imprägnierung mit HTP in 4,0 ml EtOH und Trocknung bei 80 °C (12 h) wurde erneut bei 550 °C (3 h, 5 °C/min) unter Luft kalziniert und das SiO_2 -Templat mit einer 4 M NH_4HF_2 -Lösung (300 ml) entfernt. Anschließend wurde das erhaltene WO_3 -Replika mit H_2O (2x) und EtOH (2x) gewaschen, zentrifugiert und bei 80 °C für 12 h getrocknet.

W6b

W6b wurde wie W6a hergestellt, wobei das WO_3 /KIT-6-Komposit zusätzlich bei 800 °C für 3 h unter Luft kalziniert wurde. Danach wurde das SiO_2 -Templat, wie bei W6a, mit einer 4 M NH_4HF_2 -Lösung (300 ml) entfernt, das erhaltene WO_3 -Replika mit H_2O (2x) und EtOH (2x) gewaschen, zentrifugiert und bei 80 °C für 12 h getrocknet.

5.1.4. Synthesen zur Beladung von porösen WO_3 -Trägern mit Mn und Na

Vor jeder Trockenimprägnierung wurden die verwendeten WO_3 -Träger bei 100 °C über Nacht im Vakuumofen vorgetrocknet.

W2Mn5 - W2Mn50

W2 wurde mit verschiedenen konzentrierten wässrigen Lösung von $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ (5-50 Gew.-% Mn, 98 %, Sigma Aldrich) imprägniert (s. Tab. 16). Anschließend wurden die unterschiedlich beladenen Proben bei 75 °C (12 h) getrocknet und bei 550 °C (30 min, 5 °C/min) unter Luft kalziniert.

Tab. 16: Liste der präparierten W/Mn-Katalysatoren mit unterschiedlichen Mengen an Mn.

Gew.-% Mn	W2		Mn(OAc) ₂		H ₂ O
	m [mg]	n [mmol]	m [mg]	n [mmol]	V [ml]
5	237,5	1,024	39,4	0,228	0,5
10	225,0	0,971	78,7	0,017	0,5
25	187,5	0,809	196,8	1,138	0,5
50	125,0	0,539	393,7	2,275	0,7

b-WMn5 – b-WMn50

Kommerzielles b-WO₃ (b = bulk, keine Oberfläche, 99,9 %, Sigma Aldrich) wurde in gleichem Ansatz und Verhältnissen wie W2Mn5 – W2Mn50 mit einer unterschiedlich konzentrierten wässrigen Lösung von Mn(OAc)₂ (5-50 Gew.-% Mn, 98 %, Sigma Aldrich) imprägniert. Nach Trocknung bei 75 °C (12 h) wurden die Proben zuerst bei 550 °C (30 min, 5 °C/min) und anschließend bei 750 °C (30 min, 5 °C/min) unter Luft kalziniert.

W2Mn5Na2 - W2Mn50Na2

W2 wurde mit 0,6 ml einer verschieden konzentrierten wässrigen Lösung aus Mn(OAc)₂ (5-50 Gew.-% Mn, 98 %, Sigma Aldrich) und NaOAc (1-2 Gew.-% Na, 99,0+%, Sigma Aldrich) imprägniert (Tab. 17). Nach Trocknung bei 75 °C (12 h) wurden die Proben bei 550 °C (30 min, 5 °C/min) unter Luft kalziniert.

Tab. 17: Liste der präparierten Na/W/Mn-Katalysatoren mit unterschiedlichen Mengen an Mn.

Gew.-%Mn	W2		Mn(OAc) ₂		NaOAc		H ₂ O
	m [mg]	n [mmol]	m [mg]	n [mmol]	m [mg]	n [mmol]	V [ml]
5	237,5	1,024	39,4	0,228	17,0	0,207	0,5
10	225,0	0,971	78,7	0,017	16,1	0,196	0,5
25	187,5	0,809	196,8	1,137	13,4	0,163	0,5
50	125,0	0,539	393,7	2,275	8,9	0,109	0,8

5.1.5. Synthesen von porösem Mn₂O₃

Vor jeder Trockenimprägnierung wurden die verwendeten SiO₂-Template bei 120 °C über Nacht im Vakuumofen vorgetrocknet.

M1

250,0 g KIT-6 wurden zweimal mit einer Lösung von 356,0 mg Mn(NO₃)₂·4H₂O (1,418 mmol, 97 %, Sigma Aldrich) in 1,5 ml EtOH imprägniert, in einem Temperaturprogramm bei bis zu 150 °C (30 min → 80 °C 2 h → 30 min → 150 °C 10 h) getrocknet und anschließend bei 550 °C (6 h, 1°C/min) unter Luft kalziniert.

Nach einer folgenden dritten Imprägnierung wurde erneut bei bis zu 150 °C getrocknet, bei 550 °C (6 h, 1 °C/min) kalziniert und das KIT-6-Templat mit einer heißen 2 M NaOH-Lösung (30,0 ml, 70 °C, 2 x 24 h) entfernt. Anschließend wurde das erhaltene Mn₂O₃-Replika mit H₂O (2x) und EtOH (2x) gewaschen, zentrifugiert und bei 80 °C für 12 h getrocknet.

M1-HCl und M1-H₂SO₄

Zur Nachbehandlung des erhaltenen Mn₂O₃-Replika M1 wurde mit einer wässrigen Lösung von 2,4 M HCl bzw. 0,25 M H₂SO₄ und H₂O (2x) gewaschen um vorhandenes Natrium aus dem vorherigen Templat Entfernungsschritt mit 2 M NaOH zu entfernen. Danach wurde bei 80 °C für 12 h getrocknet.

M2

3,00 g KIT-6 wurden zweimal mit einer Lösung von 5,75 g Mn(NO₃)₂·4H₂O (22,91 mmol, 97 %, Sigma Aldrich) in 13,0 ml EtOH imprägniert (2. Imprägnierung: 10,0 ml), jeweils in einem Temperaturprogramm bei bis zu 150 °C (30 min → 80 °C 2 h → 30 min → 150 °C 10 h) getrocknet und anschließend bei 550 °C (6 h, 1 °C/min) unter Luft kalziniert. Nach einer folgenden dritten Imprägnierung (3. Imprägnierung: 10,0 ml EtOH) wurde erneut bei bis zu 150 °C getrocknet, bei 550 °C kalziniert und das KIT-6-Templat mit einer heißen 2 M NaOH-Lösung (180 ml, 50 °C, 20 h, Wechsel der NaOH-Lösung nach 17 h) entfernt. Das erhaltene Mn₂O₃-Replika wurde anschließend mit H₂O (2x) und EtOH (2x) gewaschen, zentrifugiert und bei 80 °C für 12 h getrocknet.

M3

Das bei 550 °C kalzinierte Mn₂O₃/KIT-6-Komposit von M2 wurde erneut bei 800 °C (1 h, 5 °C/min) unter Luft kalziniert. Nach Entfernung des KIT-6-Templates mit einer heißen 2 M NaOH-Lösung (180 ml, 50 °C, 20 h, Wechsel der NaOH-Lösung nach 17 h), wurde das Mn₂O₃-Replika mit H₂O (2x) und EtOH (2x) gewaschen, zentrifugiert und bei 80 °C für 12 h getrocknet. Anschließend wurde das erhaltene Mn₂O₃-Replika mit einer wässrigen Lösung von 0,125 M H₂SO₄ und H₂O (2x) gewaschen und erneut bei 80 °C getrocknet, um eventuell vorhandenes Natrium aus der vorherigen Templatentfernung zu beseitigen.

5.1.6. Synthese zur Beladung von porösen Mn₂O₃-Trägern mit W

Vor jeder Trockenimprägnierung wurde der verwendete Mn₂O₃-Träger bei 100 °C über Nacht im Vakuumofen vorgetrocknet.

M3W10a und M3W5b – M3W50b

M3 wurde mit einer wässrigen Lösung von HTP (10 Gew.-% W; W (99,9 %, Sigma Aldrich) in 30 % H₂O₂) oder von Na₂WO₄·2H₂O (5-50 Gew.-% W; ≥ 99 %, Sigma Aldrich) imprägniert (Tab. 18). Nach Trocknung bei 75 °C (12 h) wurden die Proben anschließend bei 550 °C (30 min, 5 °C/min) unter Luft kalziniert.

Tab. 18: Liste der präparierten Na/W/Mn-Katalysatoren mit unterschiedlichen Mengen an W.

Probe	W [Gew.-%]	M3		Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O		W		H ₂ O ₂ (30%)	H ₂ O
		m [mg]	n [mmol]	m [mg]	n [mmol]	m [mg]	n [mmol]	V [ml]	V [ml]
M3W5b	5	237,5	1,504	39,4	0,120	-	-	-	0,5
M3W10b	10	225,0	1,425	78,7	0,239	-	-	-	0,5
M3W10a	10	225,0	1,425	-	-	25,0	0,136	0,2	0,5
M3W25b	25	187,5	1,188	196,8	0,597	-	-	-	0,5
M3W50b	50	125,0	0,792	393,7	1,194	-	-	-	0,7

5.1.7. Synthese zur Beladung eines porösen Mn₂O₃-Trägers mit Rh

Vor der Trockenimprägnierung wurde der verwendete Mn₂O₃-Träger bei 100 °C über Nacht im Vakuumofen vorgetrocknet.

M3Rh

243,0 g M3 wurden mit einer wässrigen Lösung von Rh(NO₃)₃ (55,2 µl, 10 % (w/w), Rh in >5 Gew.-% HNO₃, Sigma Aldrich) in 0,4 ml H₂O imprägniert. Anschließend wurde die imprägnierte Probe in einem Temperaturprogramm getrocknet und bei bis zu 350 °C (30 min → 80 °C 2 h → 30 min → 100 °C 30 min → 30 min → 120 °C 3 h → 30 min → 350 °C 3 h) unter Luft kalziniert.

5.1.8. Synthese von La₂O₃-Nanostäben*LT-La₂O₃ und HT-La₂O₃*

9,8 ml konzentrierte Ammoniaklösung (506,4 mmol, 30-32 %, Carl Roth) wurde zu einer Lösung von 21,70 g La(NO₃)₃·6 H₂O (50,11 mmol, 99%, ABCR) in 500 ml H₂O gegeben und für 1 h stark gerührt. Der erhaltene weiße Niederschlag wurde zentrifugiert und einmal mit H₂O gewaschen. Anschließend wurde der gewaschene Niederschlag in 250 ml H₂O unter Reflux bei 105 °C für 24 h gerührt. Nach Abkühlung der Lösung, wurde der weiße Niederschlag durch Zentrifugieren von der Lösung abgetrennt und erneut in 40,0 ml EtOH resuspendiert. Anschließend wurde die Lösung mit den weiterhin befindlichen kleineren La(OH)₃-Partikeln von den herabgesunkenen größeren La(OH)₃-Partikeln abdekantiert, unter vermindertem Druck konzentriert und bei 65 °C über Nacht getrocknet. Danach wurde

das erhaltene weiße Pulver in einem Temperaturprogramm von 100 °C bis 550 °C (30 min → 100 °C 30 min → 1 h → 400 °C 4 h → 30 min → 550 °C 4 h) für 4 h unter O₂ kalziniert, um ein Niedrigtemperatur-Lanthanoxid (LT-La₂O₃) zu erhalten. Das Hochtemperatur-Lanthanoxid (HT-La₂O₃) wurde über eine zweite Kalzinierung des präparierten LT- La₂O₃ bei 800 °C (2 h, 5 °C/min) unter O₂ hergestellt.

5.2. Katalytische Tests

5.2.1. Reine Metalloxide und SiO₂-geträgerte Mn_xO_y/Na₂WO₄-Katalysatoren

Für die katalytischen Tests wurden alle Katalysatoren in einem 6-fach Parallelreaktor (Integrated Lab Solutions Berlin und Premex Reactor AG) mit gepackten linearen Rohrreaktoren aus Quarzglas getestet. Dabei wurden 50 mg Katalysator in 1,5 ml Quarzsand (Partikelgröße von 0,2 - 0,8 mm, Merck, mit HCl gewaschen und kalziniert) gemischt. Zur Sicherstellung einer ordnungsgemäßen Wärmeübertragung wurde unterhalb sowie oberhalb des Katalysatorbetts eine geringe Menge an reinem Quarzsand gesetzt. Um einen Druckabfall im katalytischen Bett zu vermeiden wurde die Partikelgröße des Katalysators und des verwendeten Verdünnungsmaterials auf 100 – 200 µm gepresst und gesiebt. Die Katalyse wurde bei einer Reaktortemperatur von 750 °C, einem Gasfluss von 60 ml/min und einer Gaszusammensetzung von CH₄ : O₂ : N₂ = 4 : 1 : 4 (synthetische Luft als Sauerstoffquelle) durchgeführt. Die Analyse der Gase wurde mit einem Gaschromatographen Agilent 7890 A durchgeführt, der mit einem Flammenionisationsdetektor (FID), einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD), einem HP-PLOT/Q und einer HP Molsieb-Säule ausgestattet war. Als Trägergas wurde Helium verwendet (99,999 %, Air Liquide). Zu den analysierten Verbindungen zählten Sauerstoff (O₂), Stickstoff (N₂), Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Kohlenstoffmonoxid (CO) über den TCD sowie Methan (CH₄), Ethylen (C₂H₄), Ethan (C₂H₆), Propylen (C₃H₆) und Propan (C₃H₈) über den FID. Stickstoff wurde als interner Standard verwendet. Die Kohlenstoffbilanz in den katalytischen Tests war immer höher 95 %. Die erhaltenen gewünschten C₂+Produkte der oxidativen Kupplung von Methan sind C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ und C₃H₈. Die C₂+Selektivität wurde als Summe der vier C₂+Produkte berechnet. Unter den angewandten Reaktionsbedingungen ergab reiner Quarzsand ohne Anwesenheit eines Katalysators durchschnittlich einen O₂-Umsatz von 2,4 % und CH₄-Umsatz von 0,5 % mit einer C₂+Selektivität von 44,4 %.

5.2.2. Rh/Mn-Katalysatoren

Für die katalytischen Tests wurden die Katalysatoren zu Partikeln mit einer Größe von 100 – 200 µm durch Pressen und Sieben geformt. Es wurde ein Katalysatorvolumen von 1 ml verwendet. Die Proben wurden

vor den katalytischen Tests bei 265 °C unter 5 Vol % H₂ mit 10 Vol % Ar und 85 Vol % N₂ als inerte Gase reduziert. Die anschließenden Tests beinhalteten drei Reaktionstemperaturen, wobei zusätzlich die Eingangsgaskonzentrationen variiert wurden. Das Reaktionsgemisch bestand aus 60 Vol % H₂, 20 oder 30 Vol % CO und 10 % Ar (GHSV von 3500 h⁻¹). Je nach CO-Vol % wurde mit 0 - 10 Vol % N₂ ausgeglichen. Die Temperatur wurde von 243 °C bis 260 °C erhöht. Jede Temperatur wurde für 25,5 h gehalten. Die Online-Reaktionsgasanalyse wurde mit einem Agilent 7890A Gaschromatographen durchgeführt, der mit Molsieb 5A und Porapak Q Säulen ausgestattet ist. Die erkannten Produkte waren Methan (CH₄), Ethan (C₂H₆), Propan (C₃H₈), Butan (C₄H₁₀), Pentan (C₅H₁₂), Hexan (C₆H₁₄), Ethylen (C₂H₄), Propylene (C₃H₆), Buten (C₄H₈), Penten (C₅H₁₀), Hexen (C₆H₁₂), Methanol (CH₃OH), Ethanol (C₂H₅OH), Propanol (C₃H₇OH), Acetaldehyd (C₂H₄O), Essigsäure (CH₃COOH), Ethylacetat (C₄H₈O₂) und Kohlenstoffdioxid (CO₂). Die C₂-Selektivität der höheren Alkane wurde in C₂+Alkane und der höheren Alkene in Olefine zusammengefasst.

5.2.3. La₂O₃-Katalysatoren

Für die katalytischen Tests wurden alle Katalysatoren zu Partikeln mit einer Größe von 100 – 200 µm durch Pressen und Sieben geformt. Es wurde ein Katalysatorvolumen von 0,13 ml verwendet. Alle Proben durchliefen zuerst ein Temperatur-/Futterprogramm mit einem Reaktionsgemisch aus 85 % CH₄, 5 % O₂ und 10 % N₂, welches eine verbreitete Gaszusammensetzung für katalytische Untersuchungen der OCM-Reaktion (GHSV von 25000 - 50000 h⁻¹) ist. Die Temperatur wurde von 350 °C bis 850 °C erhöht. Jede Temperatur wurde für 3 h gehalten, um einen stationären Zustand zu erreichen. Die Online-Reaktionsgasanalyse wurde mit einem Agilent 7890A Gaschromatographen durchgeführt, der mit Molsieb 5A und Porapak Q Säulen ausgestattet ist. Die erkannten Produkte waren Ethan (C₂H₆), Ethylen (C₂H₄), Propan (C₃H₈), Propylen (C₃H₆), Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenstoffdioxid (CO₂). Die C₂-Selektivität wurde als Summe der C₂-Produkte Ethan und Ethylen berechnet. Die Einlasskonzentrationen von CH₄ und O₂ in den Reaktoreingang wurden über die Analyse des Gasstroms, der den Reaktor umgibt, erhalten. Stickstoff wurde als interner Standard verwendet. Alle Werte für die Konzentrationen wurden mit dem erhaltenen Gasausdehnungsfaktor korrigiert. Aufgrund der sehr kleinen Umsetzungen wurden die Produktkonzentrationen für die Berechnung der CH₄-Umwandlung verwendet.

5.2.4. Kalkulierung der Umsätze und Selektivitäten der Katalyse

Der Umsatz von Methan (X_{CH_4}), Sauerstoff (X_{O_2}) oder Kohlenstoffmonoxid (X_{CO}) und die Selektivität des Produkts j (S_j) wurden wie in Schema 8 beschrieben für die OCM- und StE-Katalyse berechnet.

$$X_{CH_4, O_2, CO} = \frac{\sum(\text{Reaktionsprodukte})}{\sum(\text{Reaktionsprodukte}) + (\text{nicht umgesetztes Edukt})} \quad (14)$$

$$S_j = \frac{\text{Produkt } j}{\sum(\text{Reaktionsprodukte})} \quad (15)$$

Schema 8: Allgemeine Formeln zur Berechnung der Umsätze und der Selektivitäten in der Katalyse.

5.3. Charakterisierungsmethoden

5.3.1. Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die XRD-Messungen wurden an einem Bruker D8 Advanced Röntgen Diffraktometer ausgeführt, das in der Bragg-Brentano Geometrie unter Verwendung der Cu K α_1 Linie ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) in einem 2θ -Bereich von $2^\circ - 90^\circ$ läuft. Die Software EVA Version 15.0.0.0 diente zur Analyse der XRD-Daten, wobei die erhaltenen Messungen mit der Datenbank von ICDD PDF-2 Release 2009 verglichen wurden.

5.3.2. In-situ Pulver-Röntgendiffraktometrie (in-situ XRD)

Die in-situ XRD-Messungen wurden an einem STOE Theta/theta Röntgen Diffraktometer (Cu K α_{1+2} Linie, sekundärer Graphitmonochromator, Szintillationszähler) durchgeführt, das mit einer Anton Paar XRK 900 in-situ Reaktorkammer ausgestattet ist. Die Gaszufuhr wurde mittels eines Bronkhorst Massendurchflussreglers vermischt unter Verwendung von Helium als inertes Ausgleichsgas und einem Gasfluss von 100 ml/min ($CH_4 : O_2 : He = 50 : 5 : 45$). Die Abgaszusammensetzung wurde mit einem Pfeiffer OmniStar Quadrupol-Massenspektrometer überwacht.

5.3.3. N₂-Sorptionsmessungen

Die N₂-Adsorptions/Desorptions-Isothermen wurden an einem Quadasorb Gassorptions, Oberflächen und Porengrößen Messgerät von Quantachrome Instruments bei einer Temperatur von flüssigem Stickstoff (-196°C) durchgeführt. Vor jeder Sorptionsmessung wurden alle Proben über Nacht bei 120°C entgast. Die spezifischen Oberflächen wurden über die BET-Methode kalkuliert. Die Porengrößenverteilungen wurden entweder über die BJH-Methode oder DFT-Methode kalkuliert, wobei die Daten aus der N₂-Adsorptions-Isotherme verwendet wurden.

5.3.4. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Für die TEM-Untersuchungen wurde eine kleine Menge des Probenpulvers mit Ethanol vermischt, für einige Minuten im Ultraschallbad dispergiert und auf ein TEM-Gitter (Carbon-Film auf 300-Mesh-Cu-Gitter, Plano GmbH, Wetzlar, Deutschland) gegeben. Die Nanostruktur in Form von Morphologie, Partikelgröße und Phasenzusammensetzung der Proben wurde am Zentrum für Elektronenmikroskopie (ZELMI), TU Berlin, untersucht. Es wurde ein FEI Tecnai G2 20 S-TWIN-Transmissions-Elektronenmikroskop (FEI-Firma, Eindhoven, Holland) mit einer LaB₆-Quelle und einer Beschleunigungsspannung von 200 kV verwendet. Hochauflösende ADF-RTEM –Messungen und zugehörige Linienspektren über EDX-Messungen von M3Rh wurden an einem Aberrations-korrigiertem JEOL JEM-ARM200F Transmissionselektronenmikroskop, das bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV arbeitet, am Fritz-Haber-Institut in Berlin durchgeführt. Für die Analyse wurde das zu untersuchende reduzierte Probenpulver über eine Trockenabscheidung auf einem Cu-TEM-Gitter in der Glovebox präpariert und ohne Luftkontakt in das TEM überführt.

5.3.5. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für die REM-Untersuchungen wurde eine kleine Menge des Probenpulvers auf einem Si-Einkristall oder TEM-Cu-Gitter präpariert. Proben die aus SiO₂ bestanden, wurden mit einem Silberleitlack auf einem Aluminiumprobenhalter fixiert und mehrmals mit Kohlenstoff beschichtet. Die Mikrostruktur in Form von Morphologie, Partikelgröße und Phasenzusammensetzung der Proben wurde am Zentrum für Elektronenmikroskopie (ZELMI), TU Berlin, untersucht. Es wurde ein Zeiss DSM 982 GEMINI Rasterelektronenmikroskop (Firma Zeiss, Deutschland) mit einer thermischen Feldemissionskathode und Beschleunigungsspannungen von 10 kV und 15 kV verwendet. Zur Durchführung der EDX-Messungen wurde ein EDAX EDX-System mit einem Apollo XPP Detektor (10 mm²) und einer TEAM-Software verwendet.

5.3.6. optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES)

Die Bestimmung der Beladung mit Metallen und des Phosphoranteils wurde mittels eines Horiba Scientific ICP Model Ultima 2 durchgeführt. Die zu untersuchenden Proben wurden hierfür in 2 ml HF und 5 ml HNO₃ bei 200 °C für 5 h in einem Autoklaven gelöst.

5.3.7. Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektren wurden bei Raumtemperatur unter Verwendung eines LabRam HR Mikro-Raman Spektrometers (Horiba-Jobin Yvon) durchgeführt. Als Anregungsquelle diente ein 514 nm Ar-Ionen Laser (Coherent Innova 300).

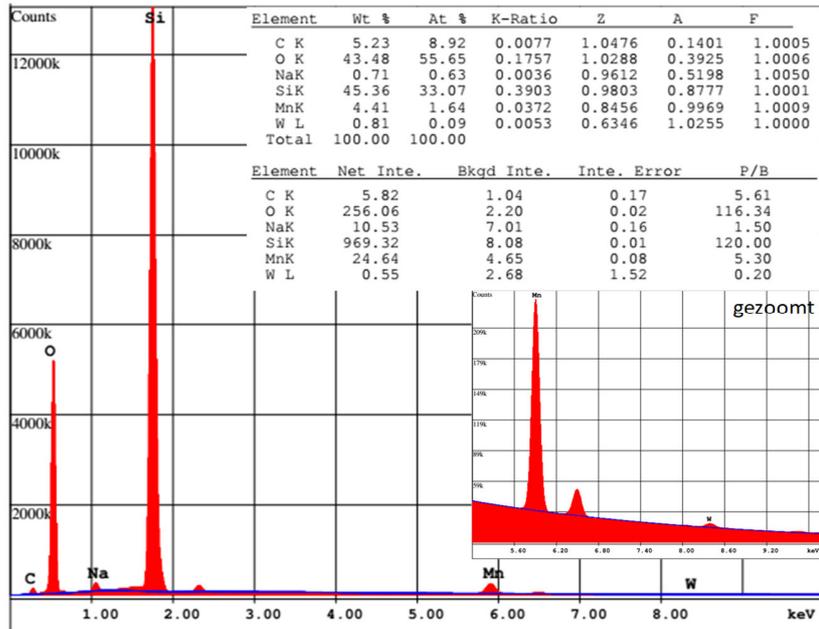
5.3.8. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die XPS-Messungen wurden an einem K-Alpha (Thermo Scientific) mit Al $K\alpha$ Strahlung (1486,6 eV) durchgeführt, um die atomaren Bestandteile und chemischen Bindungszustände zu bestimmen. Das Spektrometer wurde bei einer Bindungsenergie der C 1s Linie (284,8 eV) kalibriert.

6. Anhang

6.1. SiO₂-geträgertes Mn_xO_y/Na₂WO₄ für die OCM

(a)



(b)

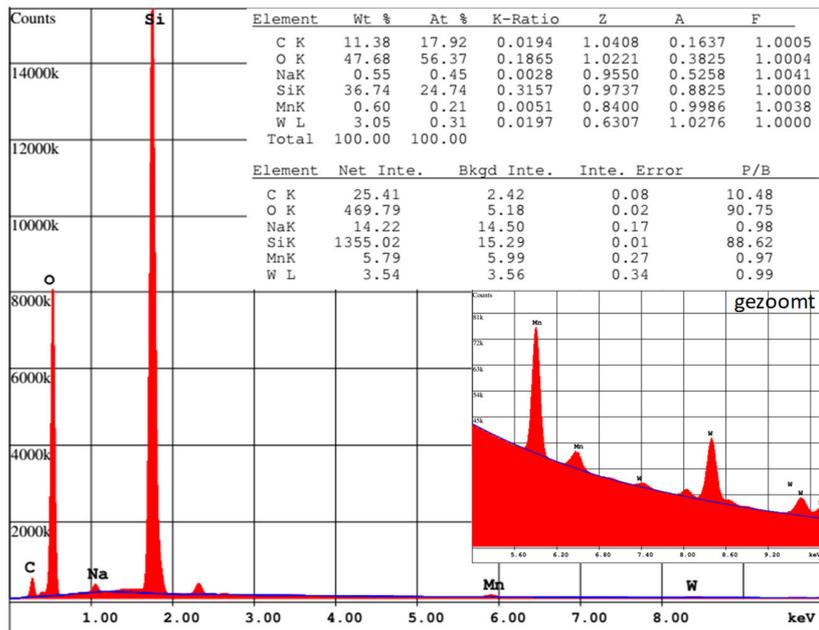


Abb. A 1: EDX-Messungen vom (a) inneren und (b) äußeren Bereich von WMn3 (C bezieht sich auf die durchgeführte Kohlenstoffbeschichtung).

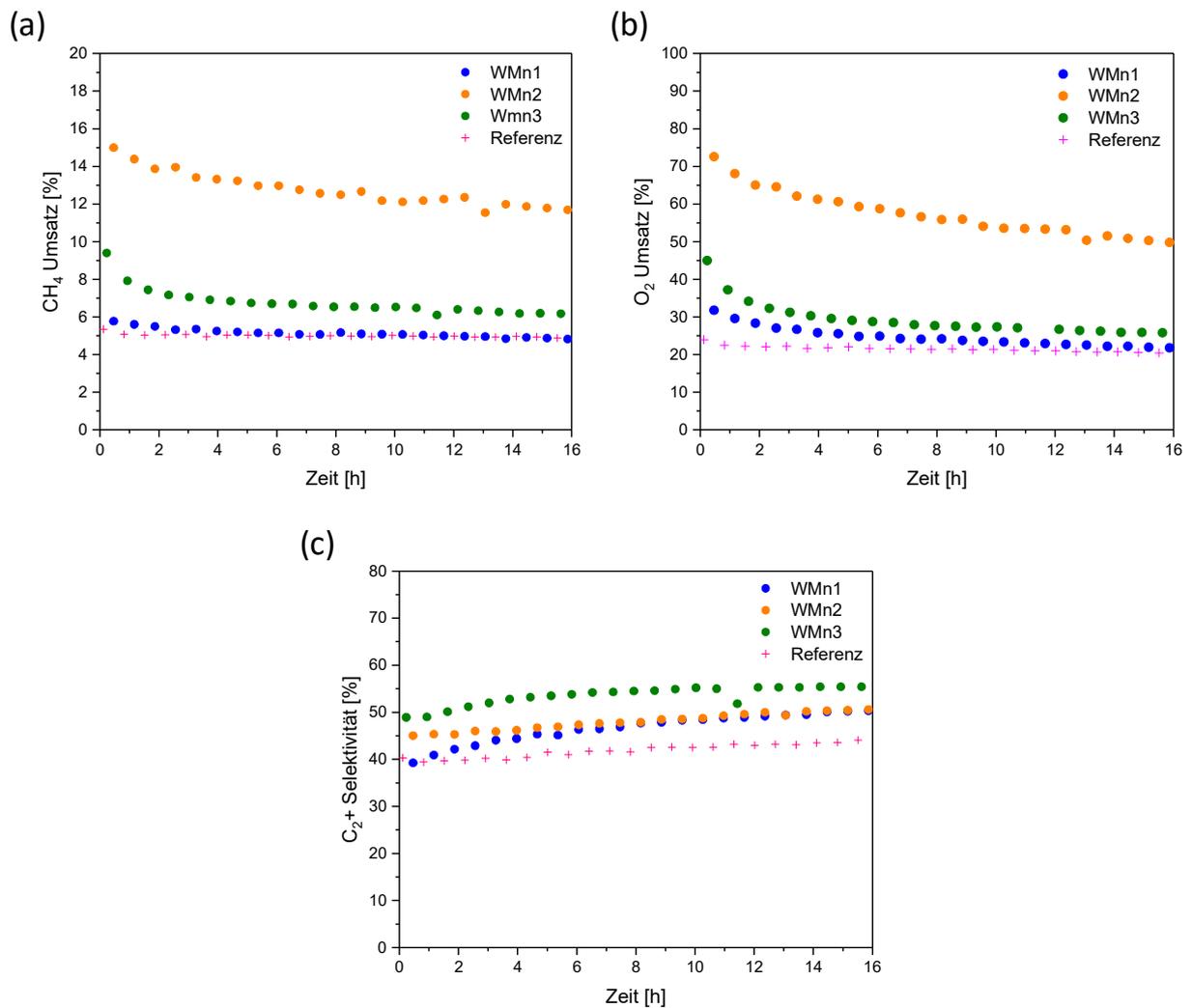
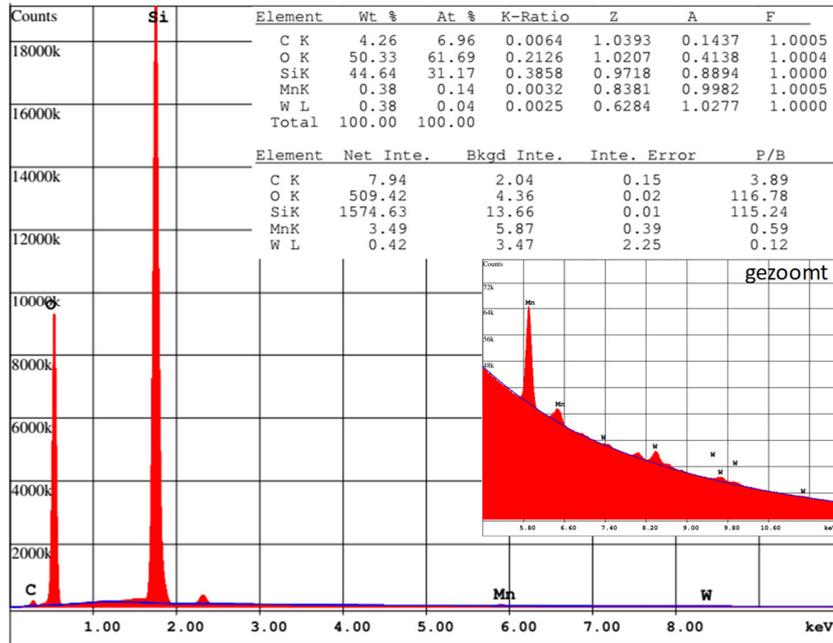


Abb. A 2: CH₄-Umsatz (a), O₂-Umsatz (b) und C₂+Selektivität (c) von WMn1, WMn2, WMn3 und dem Referenzkatalysator (Mn_xO_y/Na₂WO₄/SBA-15) über 16 h bei 750 °C in der OCM.

(a)



(b)

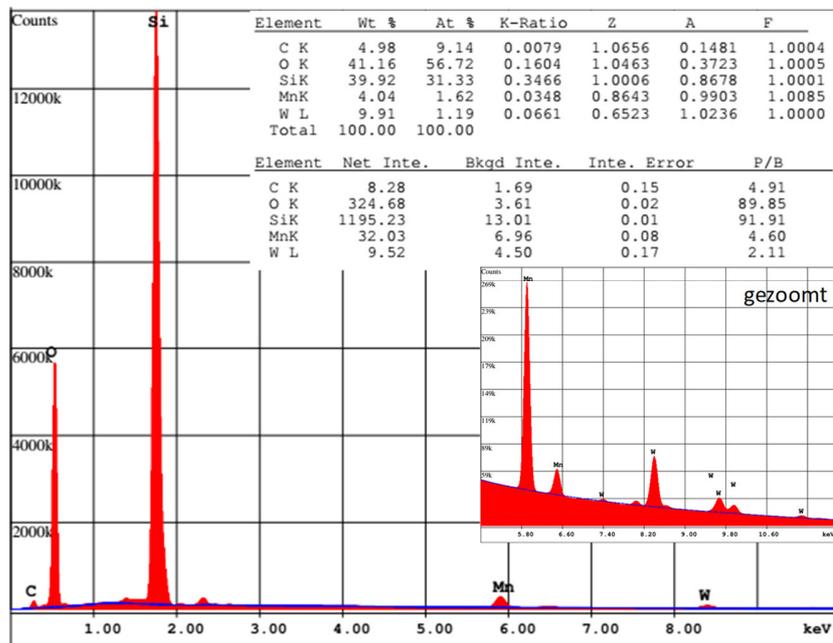


Abb. A 3: EDX-Messungen vom (a) inneren und (b) äußeren Bereich von WMn6 (C bezieht sich auf die durchgeführte Kohlenstoffbeschichtung).

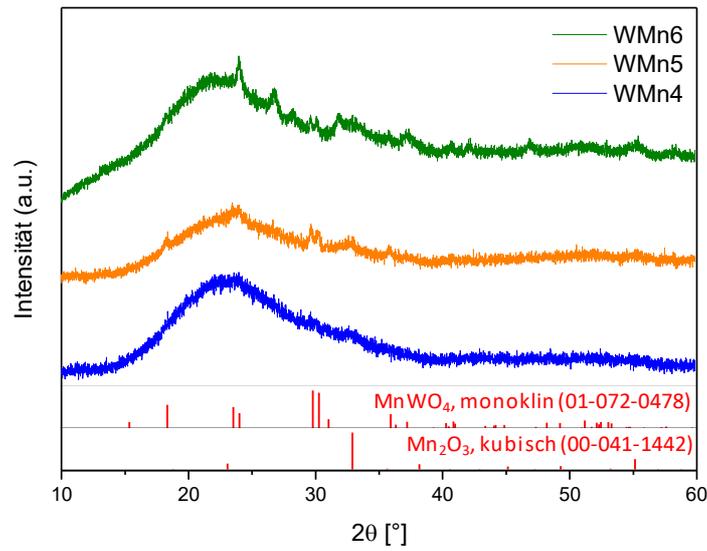


Abb. A 4: WAXRD-Messungen von WMn4, WMn5 und WMn6 nach Kalzinierung bei 750 °C.

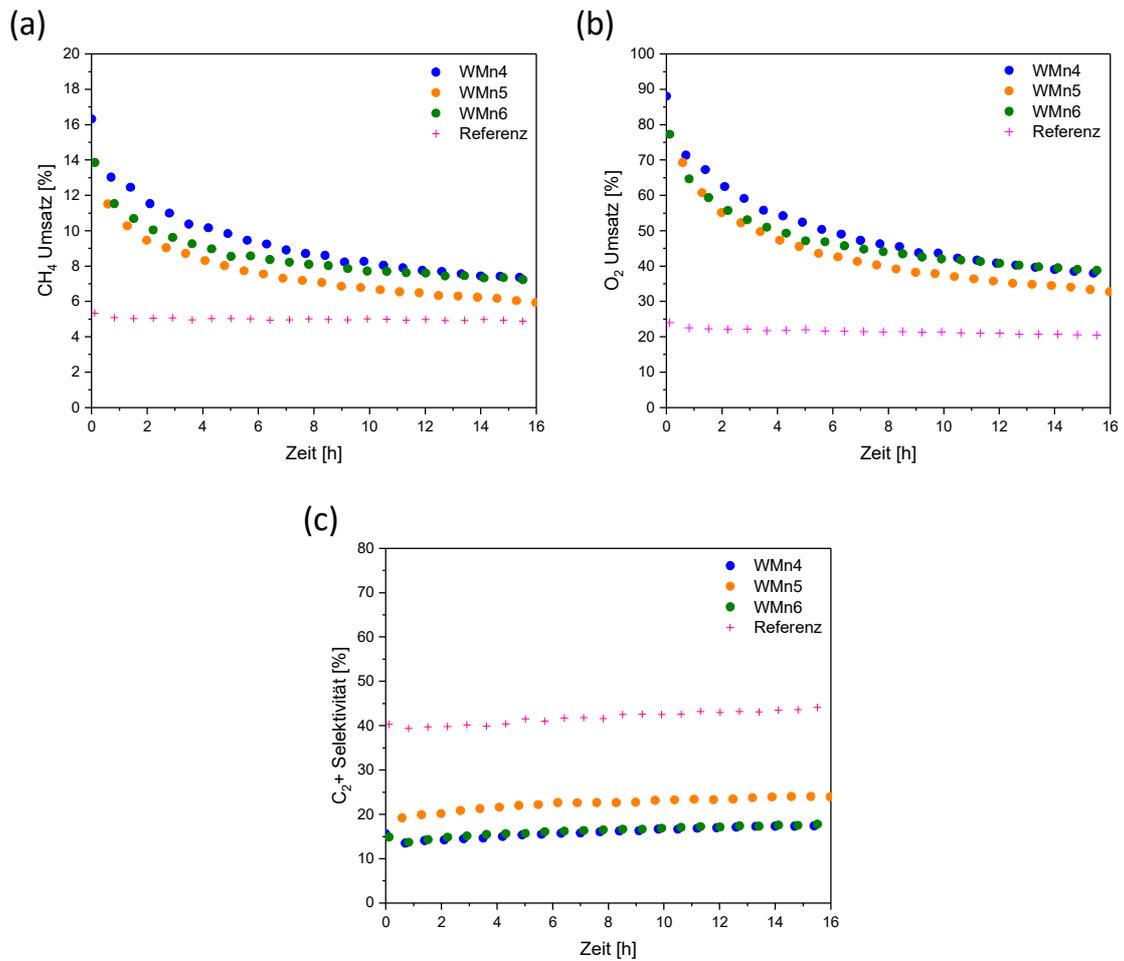


Abb. A 5: CH_4 -Umsatz (a), O_2 -Umsatz (b) und C_2+ -Selektivität (c) von WMn4, WMn5, WMn6 und dem Referenzkatalysator ($\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SBA-15}$) über 16 h bei 750 °C in der OCM.

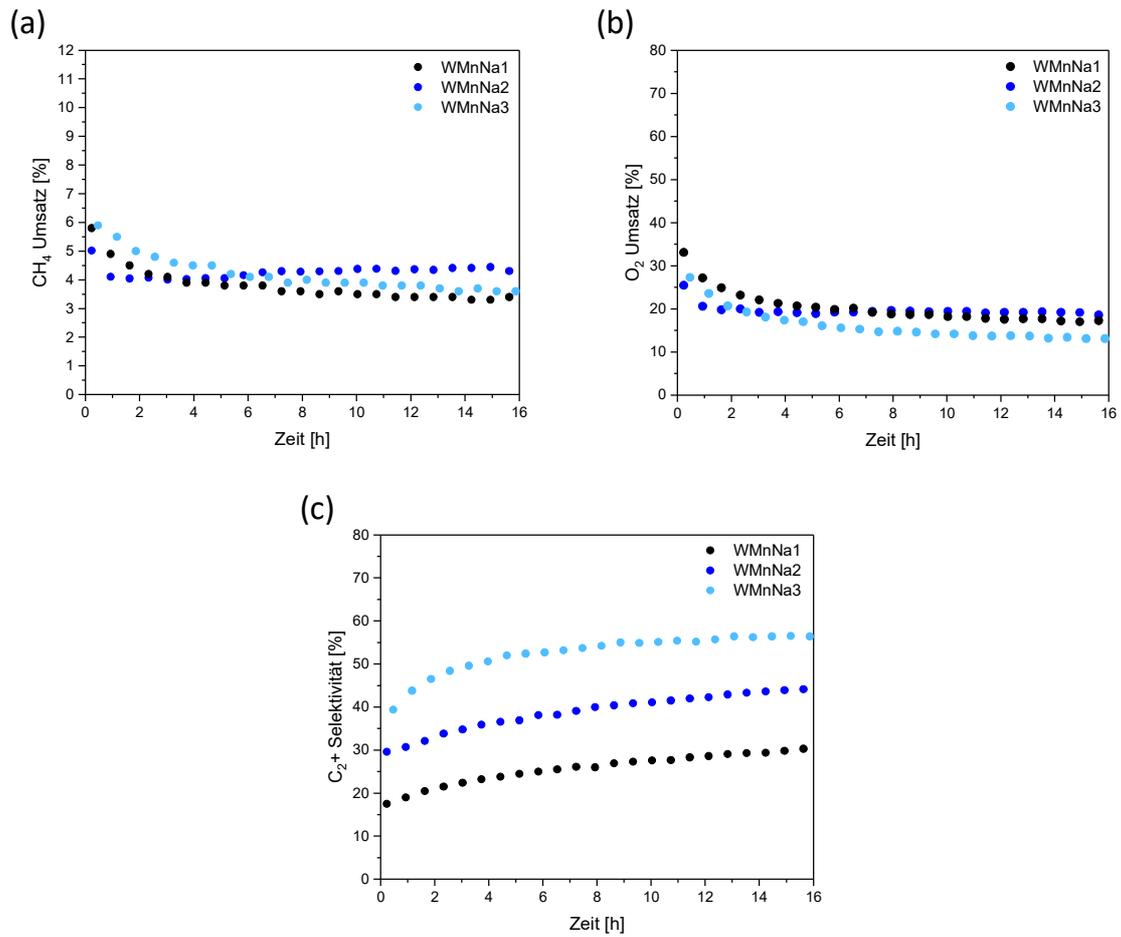


Abb. A 6: CH₄-Umsatz (a), O₂-Umsatz (b) und C₂+ Selektivität (c) von WMnNa1, WMnNa2, WMnNa3 über 16 h bei 750 °C in der OCM.

6.2. Synthese und Charakterisierung von porösen Wolframoxiden

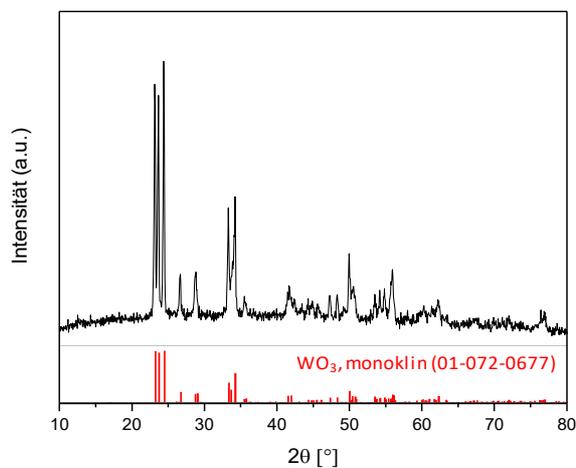


Abb. A 7: WAXRD-Messung von kommerziellem WO₃ (99,9 %, Sigma Aldrich).

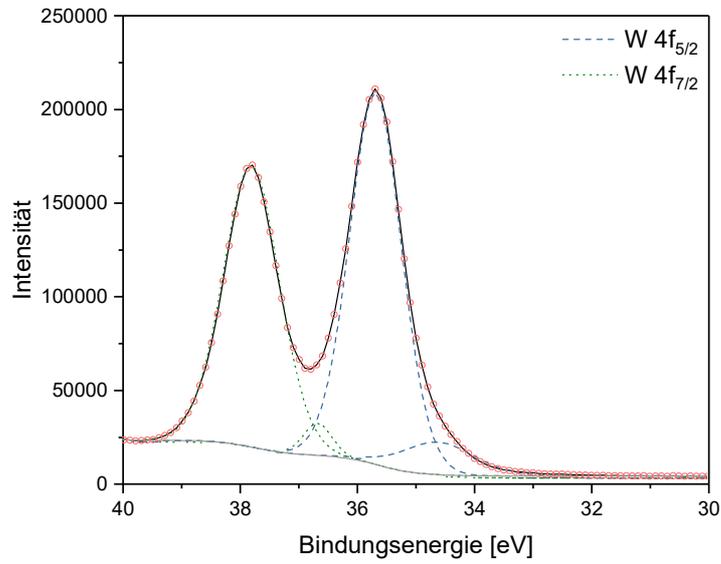


Abb. A 8: W4f XPS-Spektrum von kommerziellem WO₃.

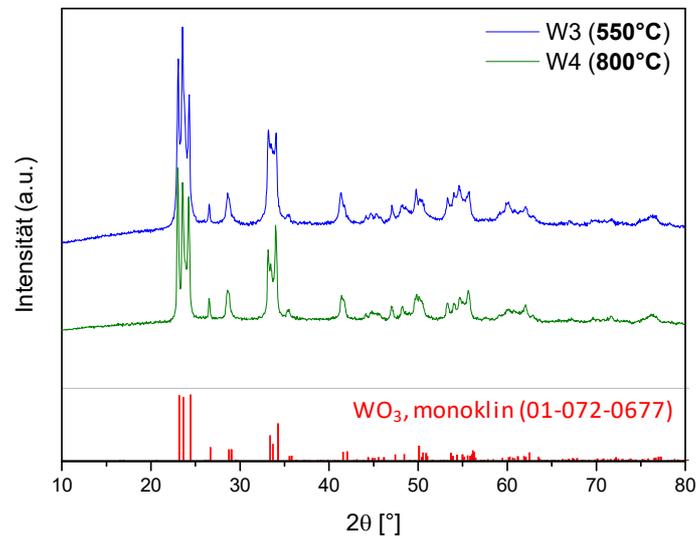


Abb. A 9: WAXRD-Messung von W3 und W4.

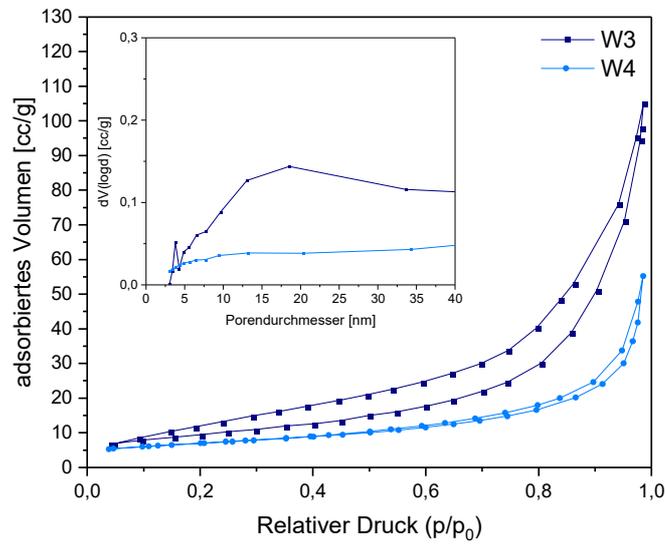


Abb. A 10: N₂-Sorptionsmessungen und BJH-Porengrößenverteilung (eingefügt) von W3 und W4.

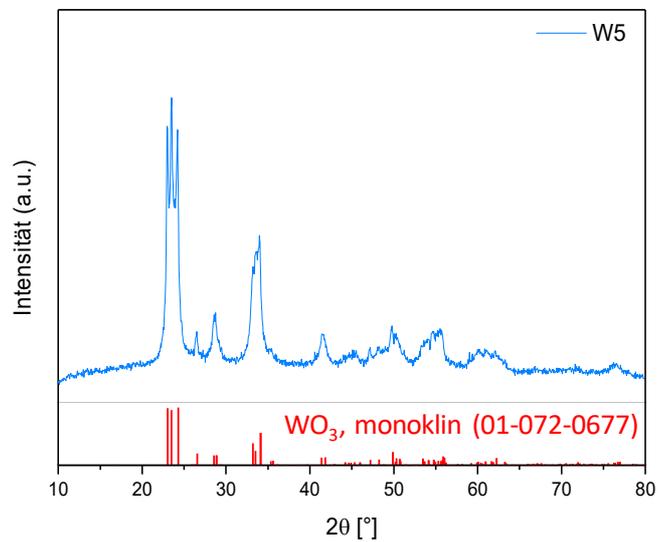


Abb. A 11: WAXRD-Messung von WO₃-Replika W5 unter Verwendung von [WO₂(O₂)H₂O] · n H₂O als Präkursor.

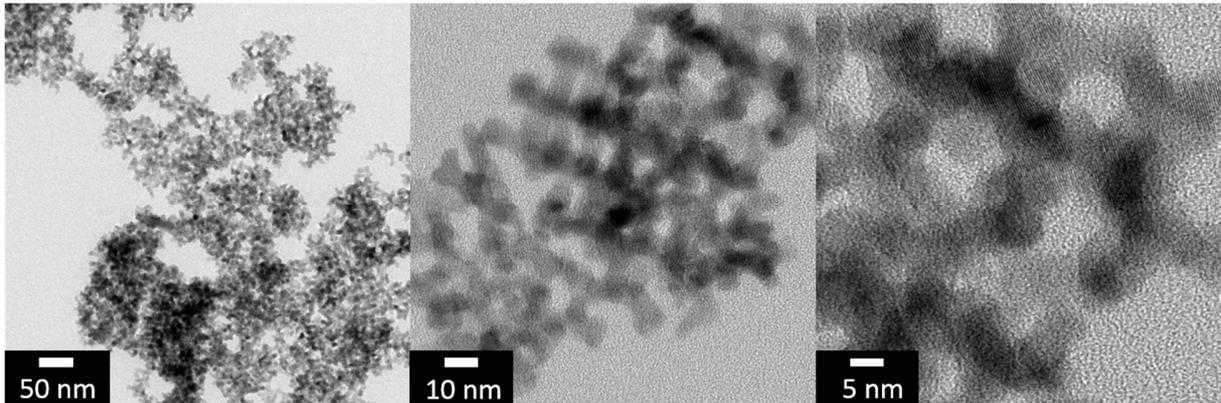


Abb. A 12: TEM-Aufnahmen von WO_3 -Replika W5.

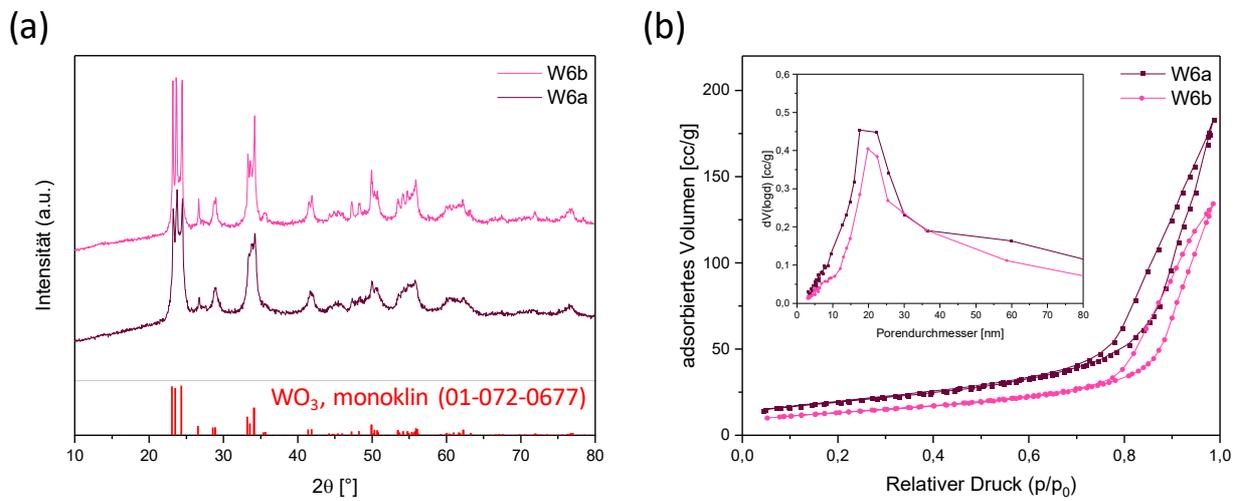


Abb. A 13: (a) WAXRD-Messung, (b) N_2 -Sorptionmessung und BJH-Porengrößenverteilung (eingefügt) vom WO_3 -Replika W6a und W6b.

6.3. Poröse geordnetes WO₃ zur Anwendung in der OCM

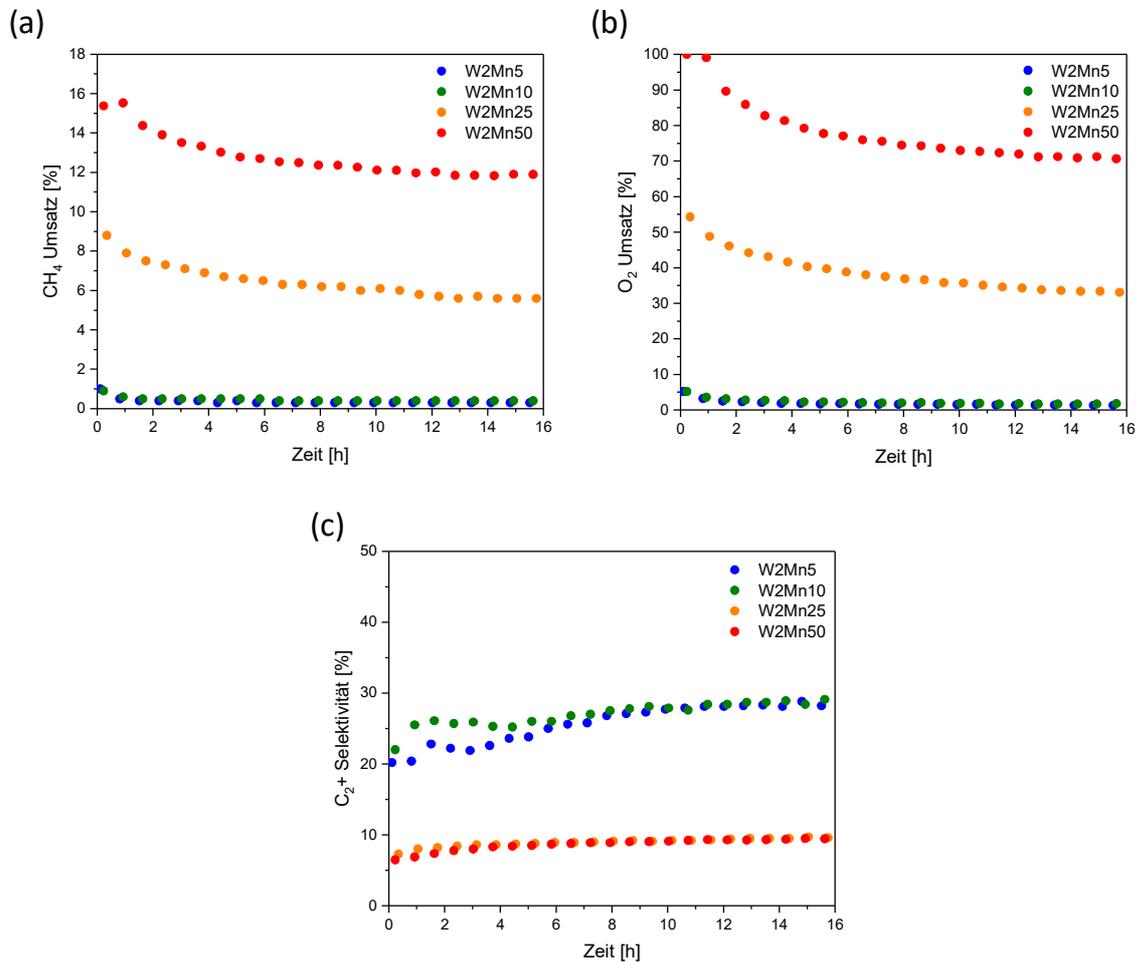


Abb. A 14: CH₄-Umsatz (a), O₂-Umsatz (b) und C₂+ Selektivität (c) von W2Mn5, W2Mn10, W2Mn25 und W2Mn50 über 16 h bei 750 °C in der OCM.

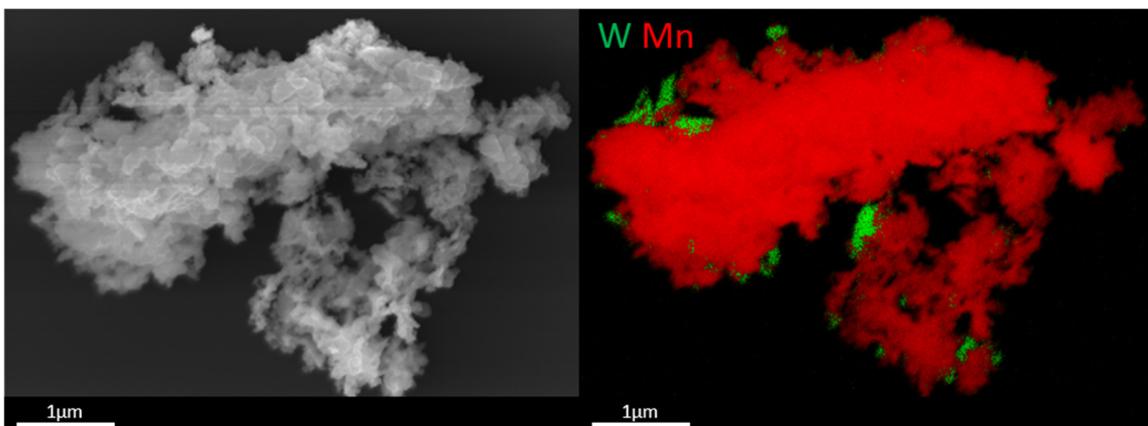


Abb. A 15: REM-Aufnahme und W-Mn-Elementabbildung von b-WMn50 (grün - W (L-Linie), rot - Mn (K-Linie)).

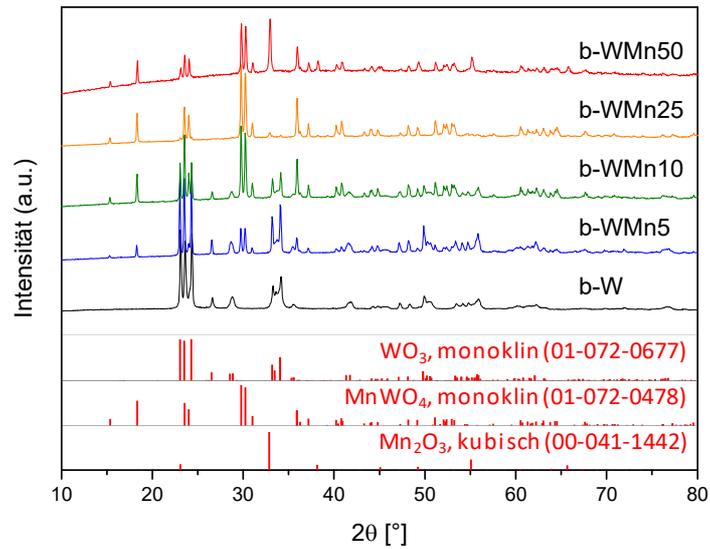


Abb. A 16: WAXRD-Messungen der präparierten Proben b-WMn5 (5 Gew.-%Mn), b-WMn10 (10 Gew.-%Mn), b-WMn25 (25 Gew.-%Mn) und b-WMn50 (50 Gew.-%Mn).

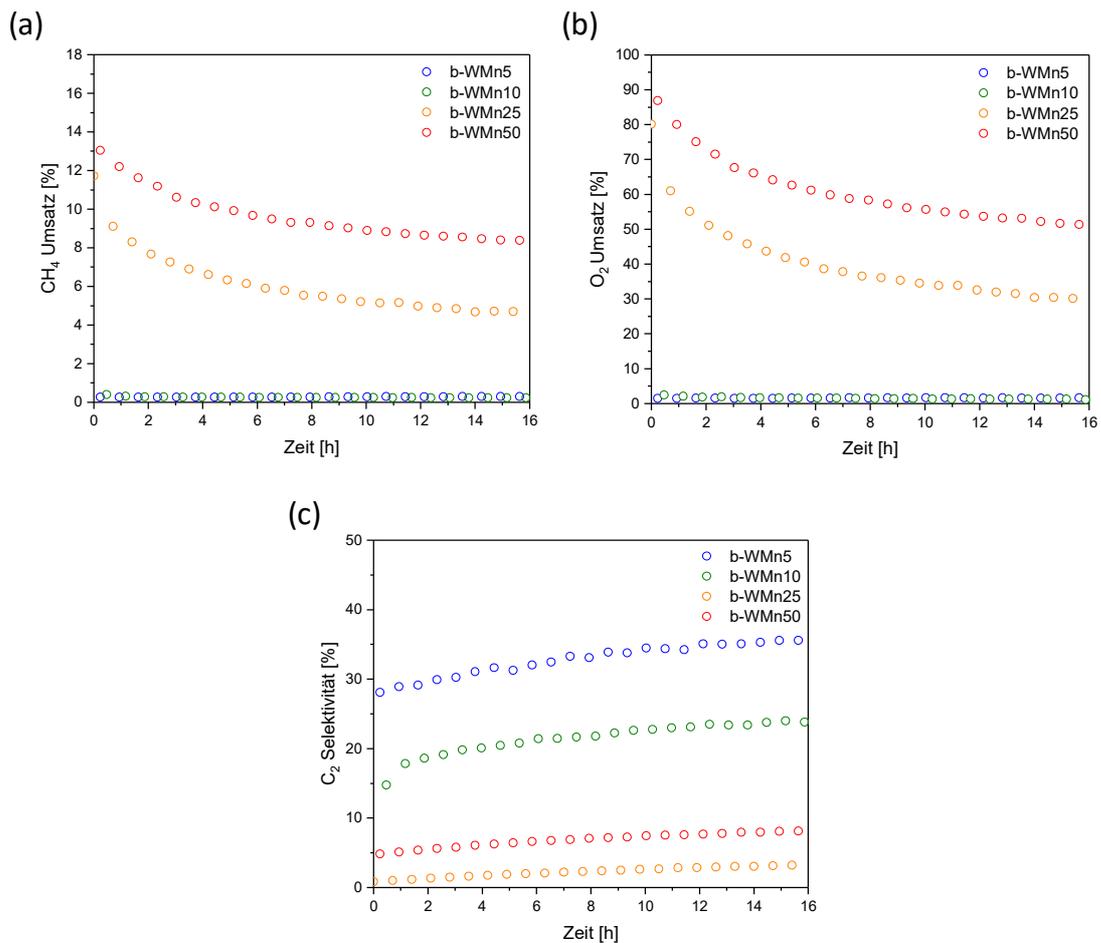


Abb. A 17: CH₄-Umsatz (a), O₂-Umsatz (b) und C₂+Selektivität (c) von b-WMn5, b-WMn10, b-W2Mn25 und b-WMn50 über 16 h bei 750 °C in der OCM.

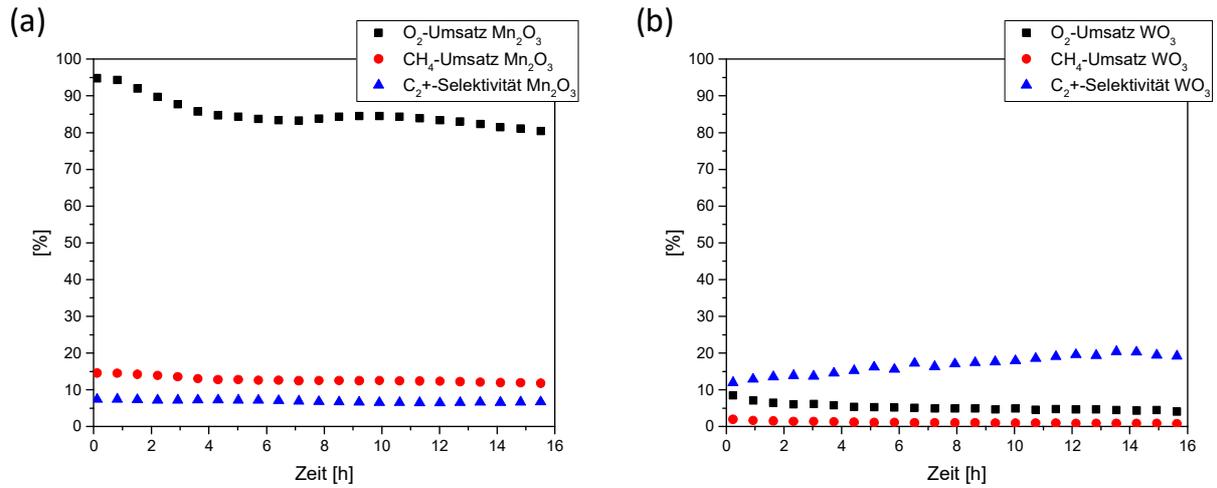


Abb. A 18: CH_4 -Umsatz, O_2 -Umsatz und C_2+ -Selektivität von (a) reinem porösen Mn_2O_3 und (b) WO_3 über 16 h bei 750 °C in der OCM.

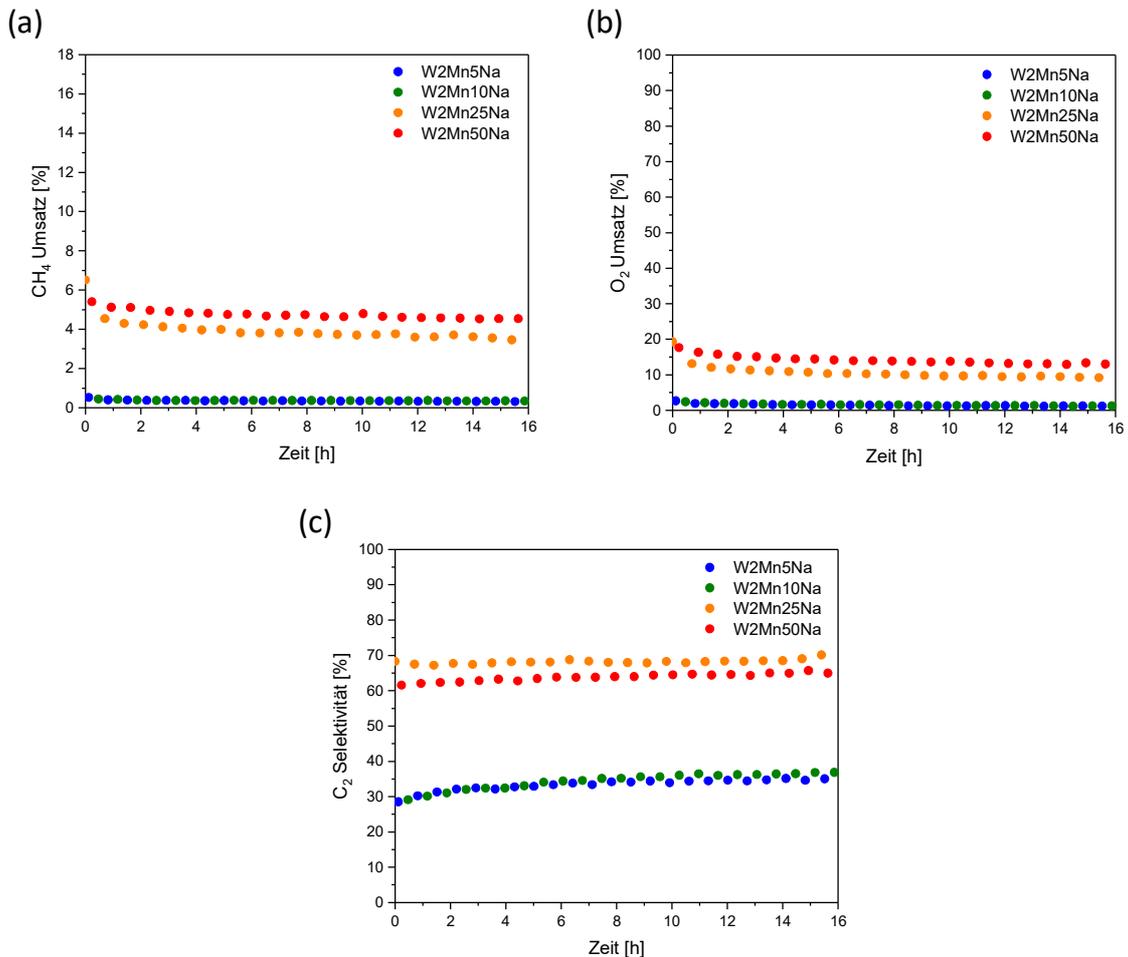


Abb. A 19: CH_4 -Umsatz (a), O_2 -Umsatz (b) und C_2+ -Selektivität (c) von W2Mn5Na, W2Mn10Na, W2Mn25Na und W2Mn50Na über 16 h bei 750 °C in der OCM.

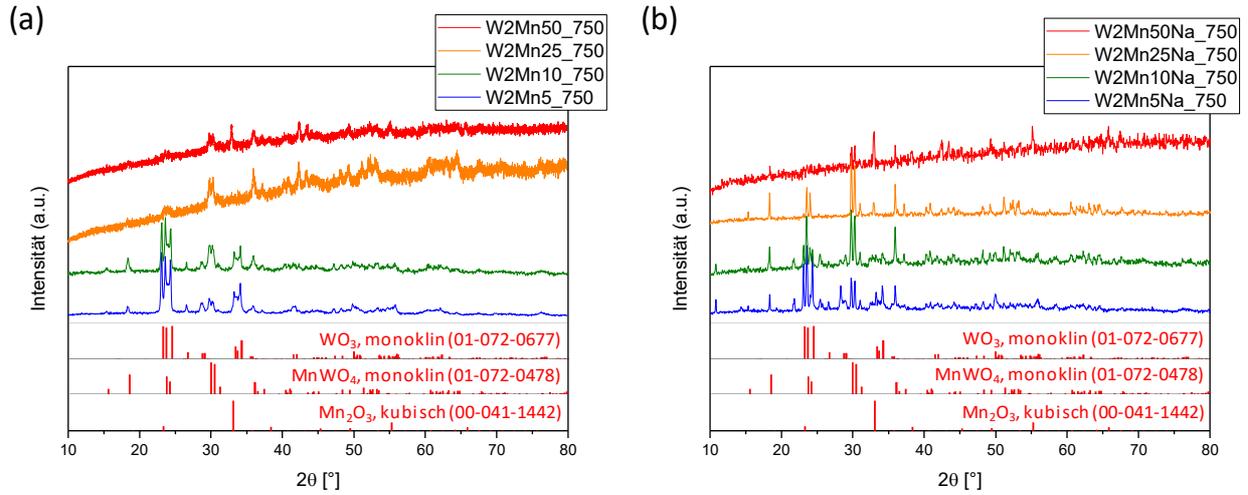


Abb. A 20: WAXRD-Messungen von (a) W2Mn5_750 - W2Mn50_750 und (b) W2Mn5Na_750 - W2Mn50Na_750.

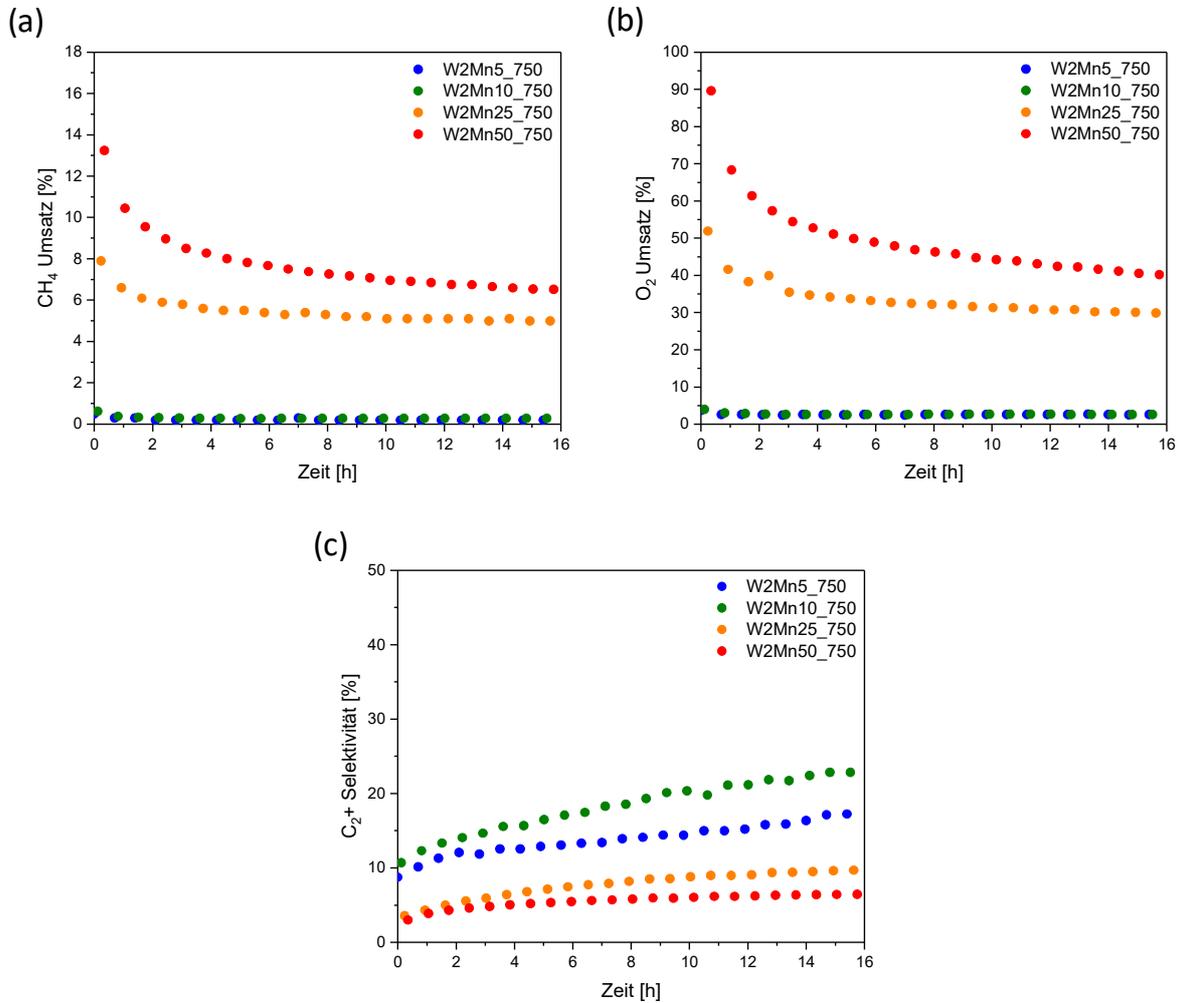


Abb. A 21: CH_4 -Umsatz (a), O_2 -Umsatz (b) und C_2^+ -Selektivität (c) von W2Mn5_750, W2Mn10_750, W2Mn25_750 und W2Mn50_750 über 16 h bei 750 °C in der OCM.

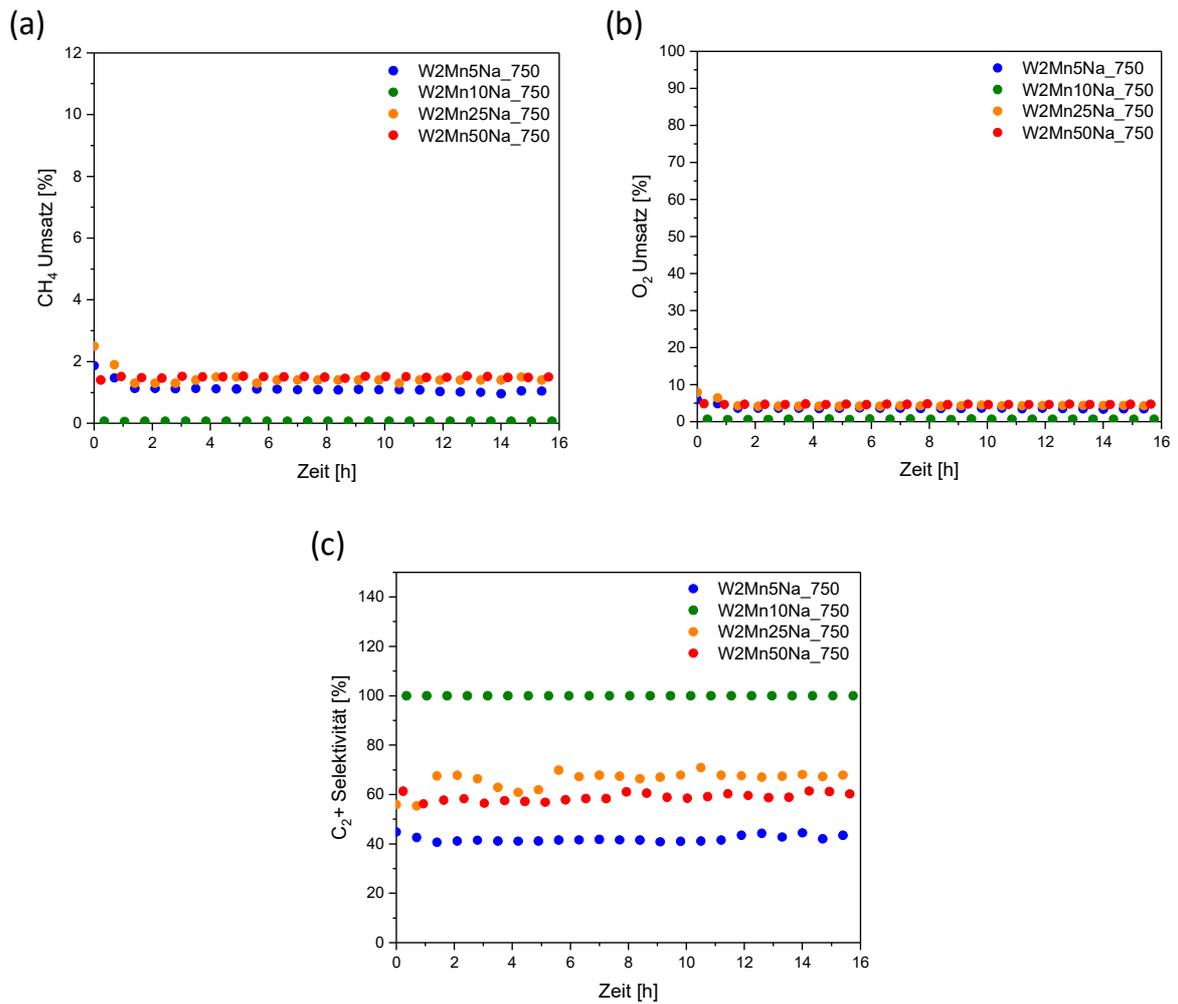


Abb. A 22: CH_4 -Umsatz (a), O_2 -Umsatz (b) und C_2+ -Selektivität (c) von W2Mn5Na₂_750, W2Mn10Na₂_750, W2Mn25Na₂_750 und W2Mn50Na₂_750 über 16 h bei 750 °C in der OCM.

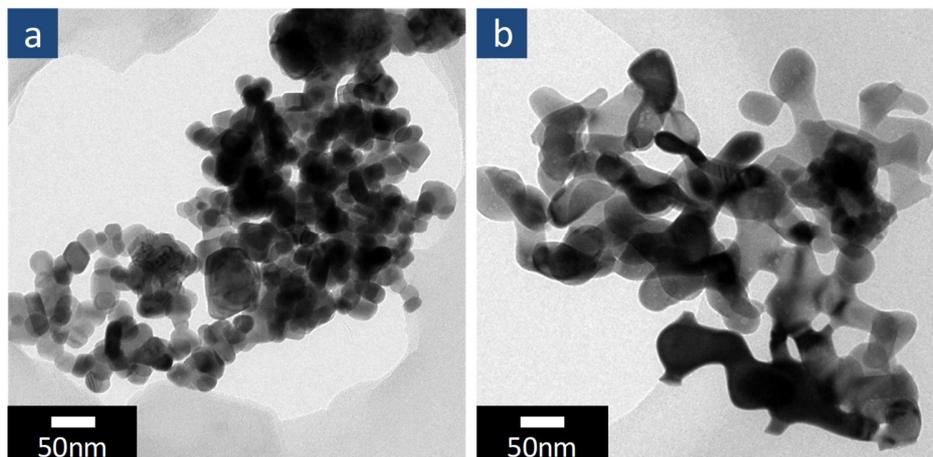


Abb. A 23: TEM-Aufnahmen von (a) W2Mn10_750 und (b) W2Mn50_750.

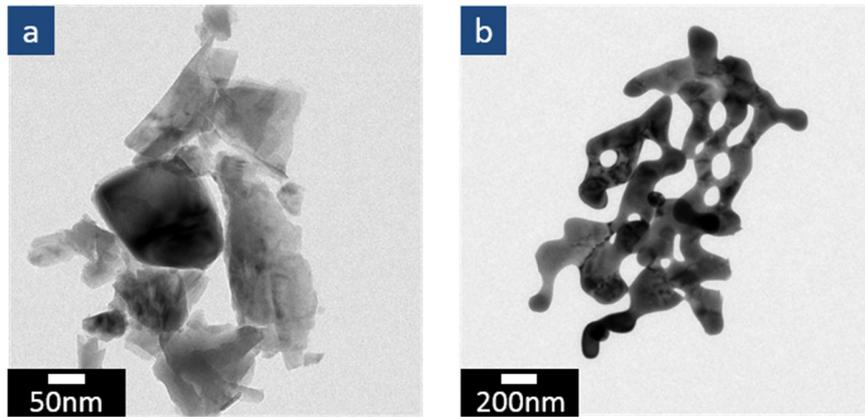


Abb. A 24: TEM-Aufnahmen von (a) W₂Mn₅Na₇₅₀ und (b) W₂Mn₂₅Na₇₅₀.

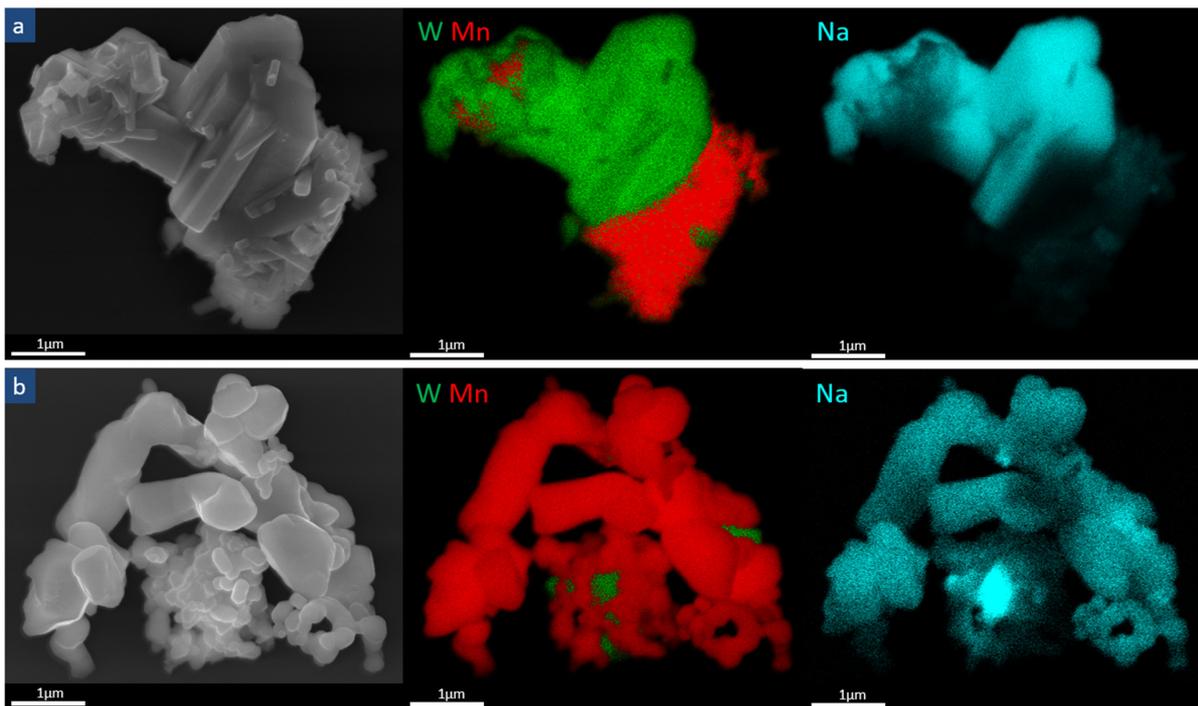


Abb. A 25: REM-Aufnahmen, W-Mn- und Na-Elementabbildungen von (a) W₂Mn₁₀Na₇₅₀ und (b) W₂Mn₅₀Na₇₅₀ (W-grün (L-Linie), Mn-rot (K-Linie), Na-cyan (K-Linie)).

6.4. Synthese und Charakterisierung von porösen Manganoxiden

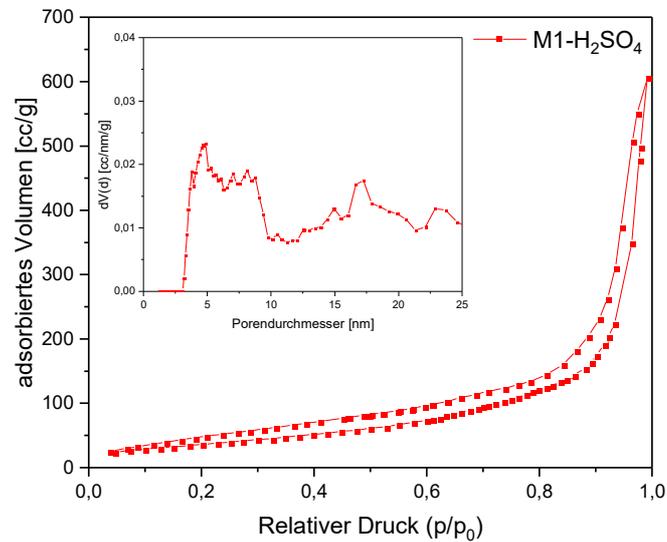


Abb. A 26: N₂-Sorptionsisotherme und Porengrößenverteilung (nach DFT-Methode, zylindrische Poren) von M1-H₂SO₄.

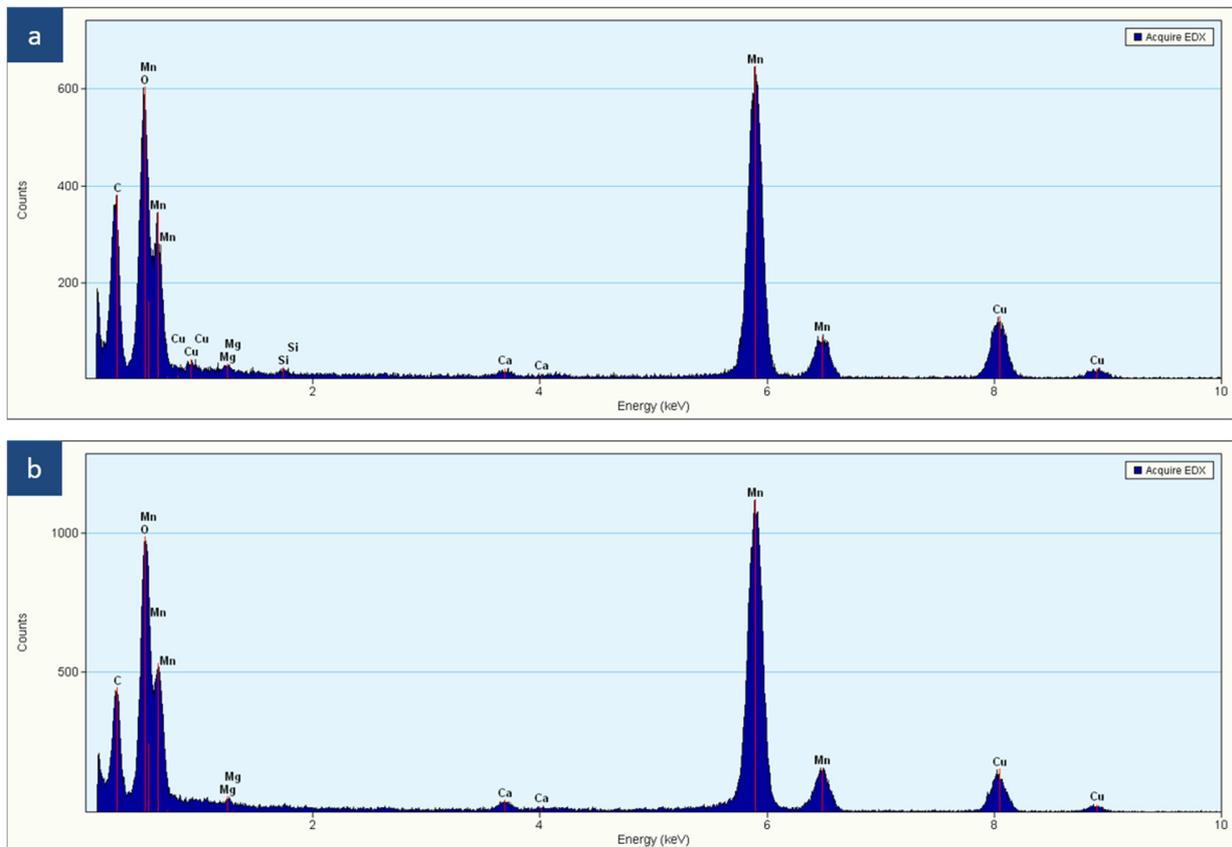


Abb. A 27: EDX-Messungen von (a) M1-H₂SO₄ und (b) M1-HCl (C und Cu beziehen sich auf die Peaks des verwendeten Kupferprobenhalters mit C-Film).

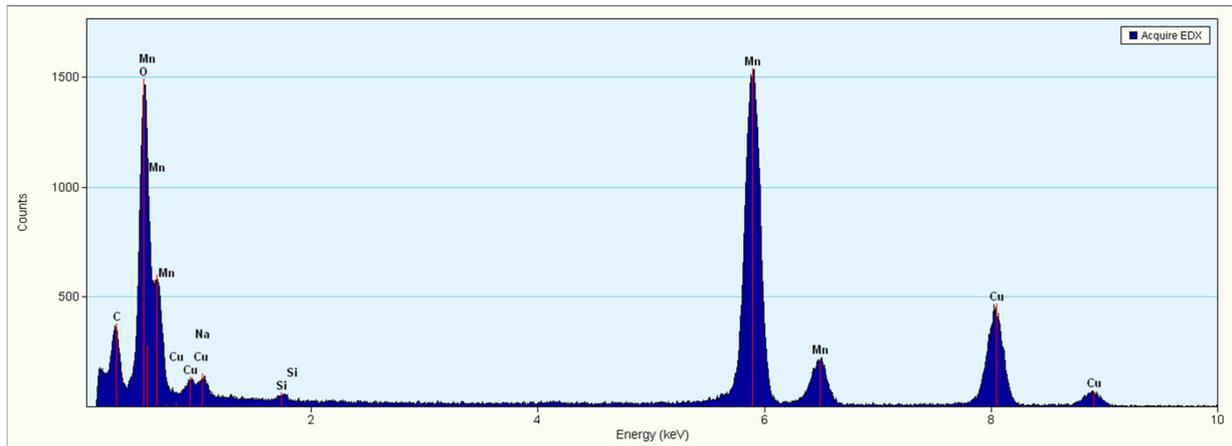


Abb. A 28: EDX-Messung von M2
(C und Cu beziehen sich auf die Peaks des verwendeten Kupferprobenhalters mit C-Film).

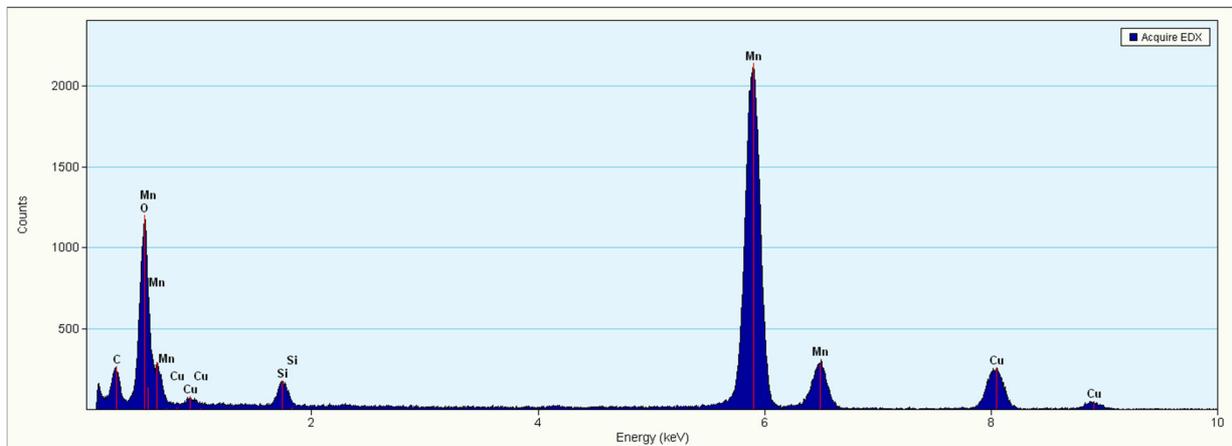


Abb. A 29: EDX-Messung von M3
(C und Cu beziehen sich auf die Peaks des verwendeten Kupferprobenhalters mit C-Film).

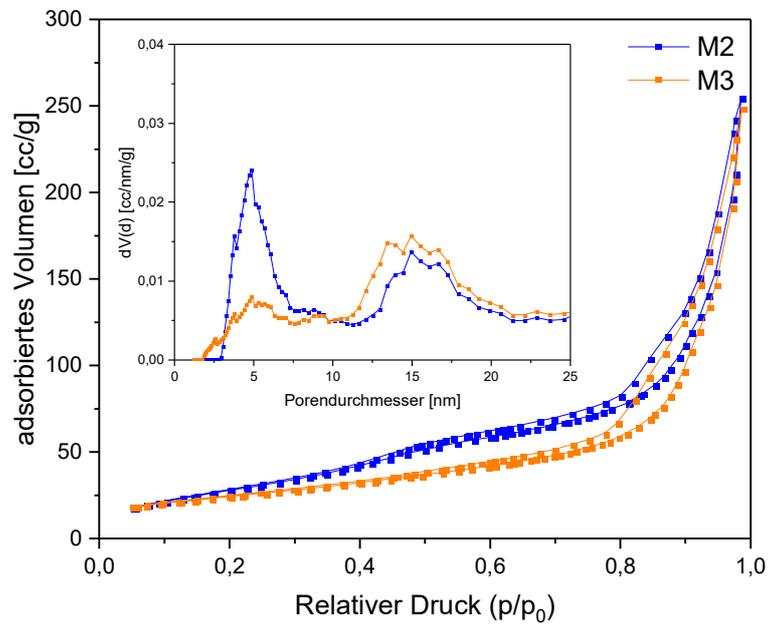


Abb. A 30: N₂-Sorptionisotherme und Porengrößenverteilung (nach DFT-Methode, zylindrische Poren) von M2 und M3.

6.5. Porös geordnete Mn₂O₃ zur Anwendung in der OCM

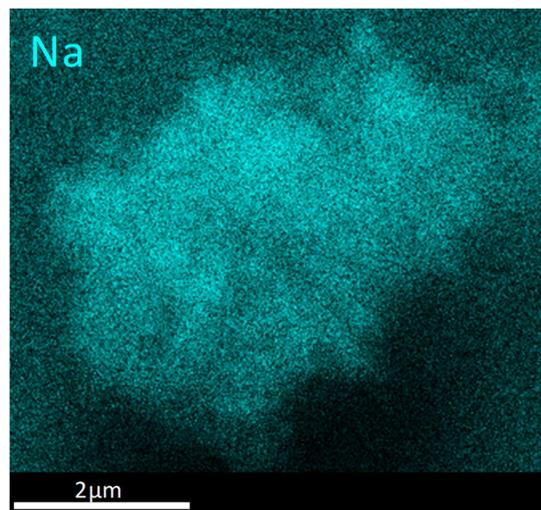


Abb. A 31: Na-Elementabbildung von Mn3W10b (cyan-Na (K-Linie)).

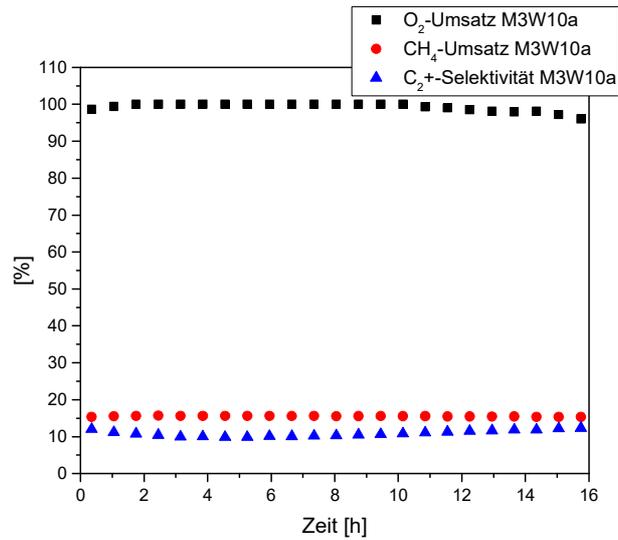


Abb. A 32: OCM-Testergebnisse von M3W10a über 16 h bei 750 °C in der OCM.

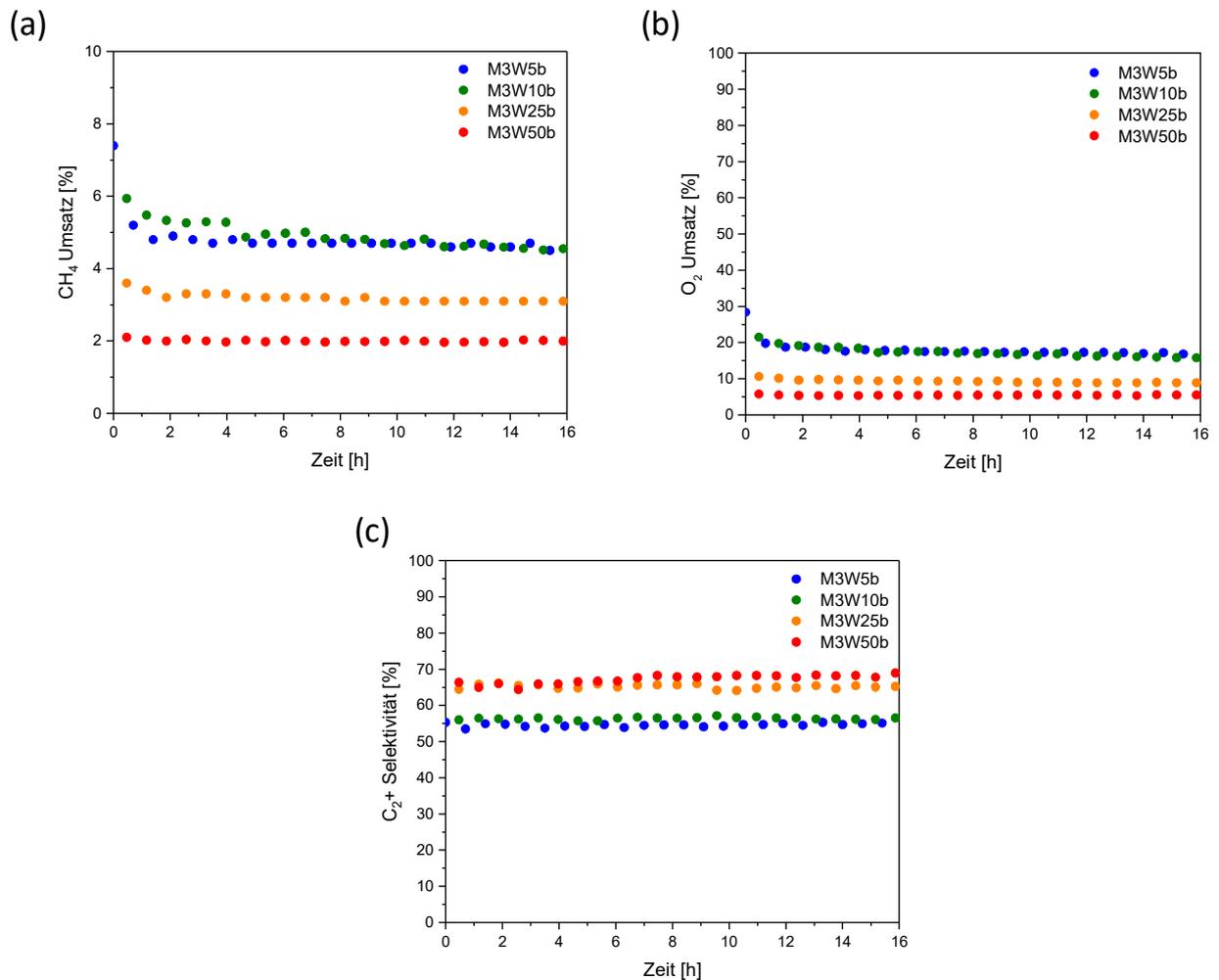


Abb. A 33: CH₄-Umsatz (a), O₂-Umsatz (b) und C₂⁺-Selektivität (c) von M3W5b, M3W10b, M3W25b und M3W50b über 16 h bei 750 °C in der OCM.

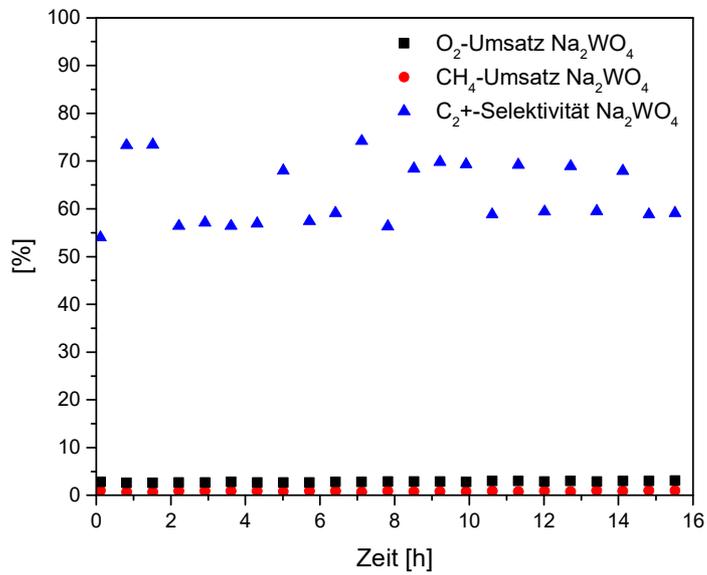


Abb. A 34: OCM-Testergebnisse des reinen kommerziellen Na₂WO₄ vorbehandelt bei 750 °C.

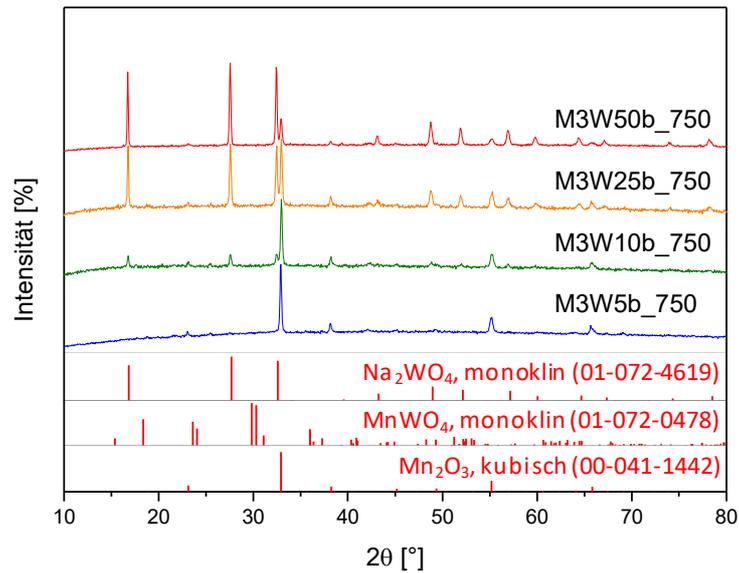


Abb. A 35: WAXRD-Messung von M3W5b_750, M3W10b_750, M3W25b_750 und M3W50b_750.

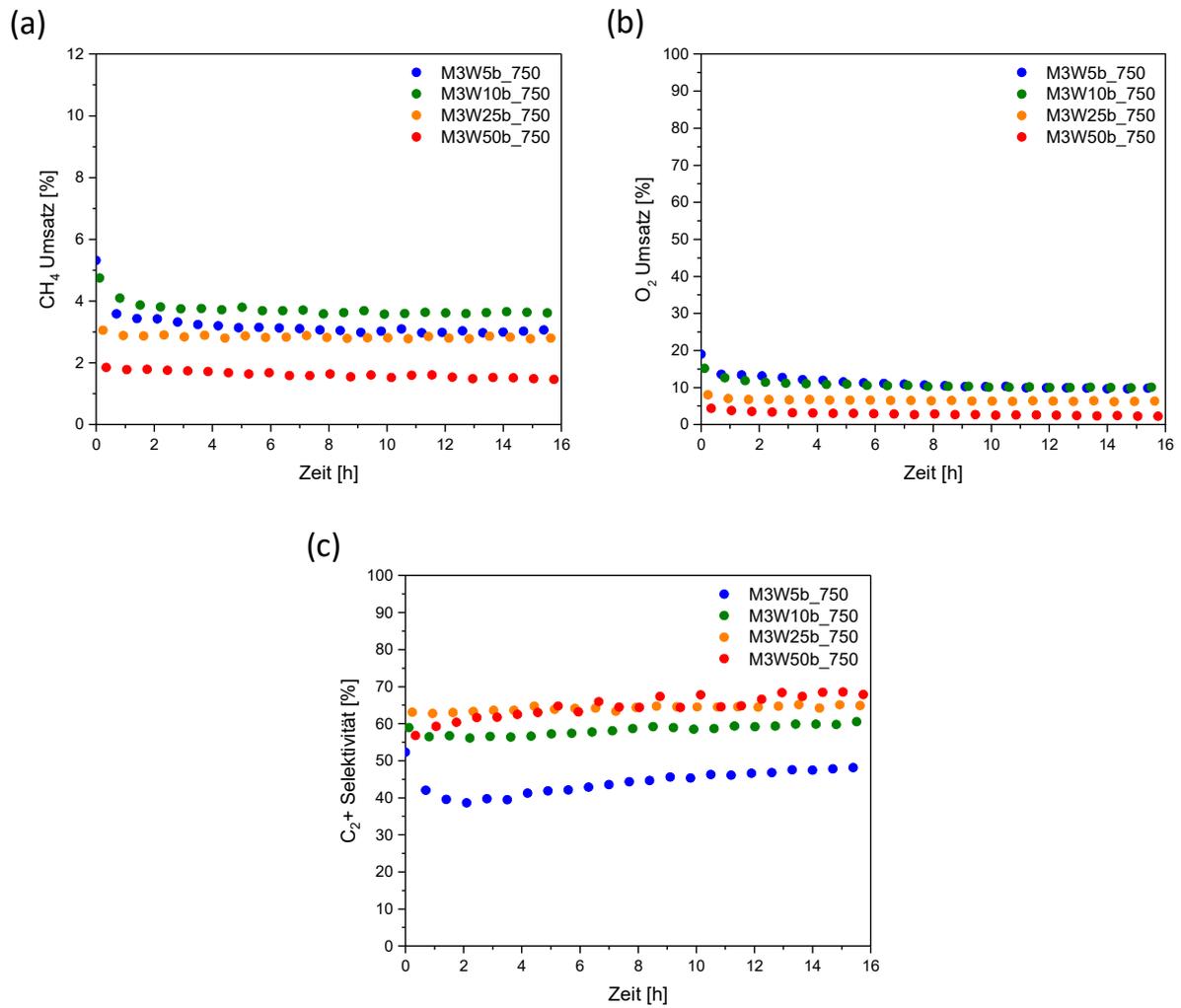


Abb. A 36: CH₄-Umsatz (a), O₂-Umsatz (b) und C₂+Selektivität (c) von M3W5b_750, M3W10b_750, M3W25b_750 und M3W50b_750 über 16 h bei 750 °C in der OCM.

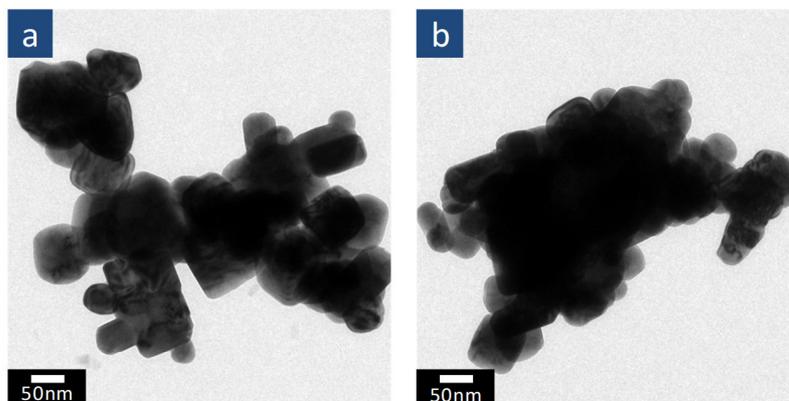


Abb. A 37: TEM-Aufnahmen von (a) M3W10b_750 und (b) M3W50b_750.

6.6. Rhodium geträgert auf porösem Mn_2O_3 für die StE-Reaktion

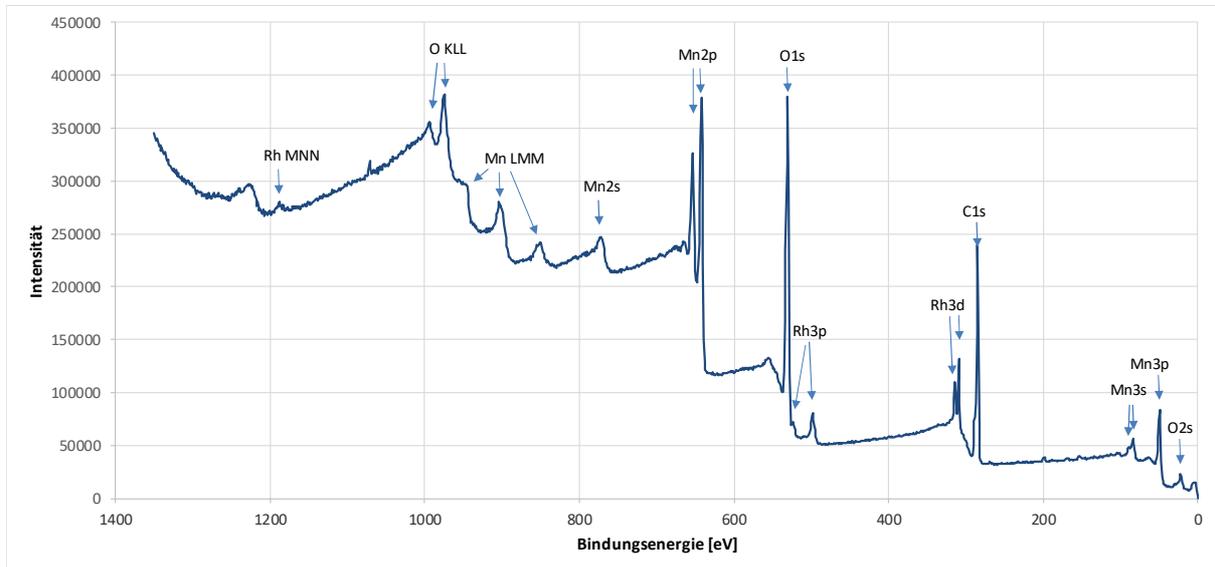


Abb. A 38: Gesamtes XPS-Spektrum von M3Rh
(C bezieht sich auf den Peak des verwendeten Kohlenstoffprobenhalters).

7. Literaturverzeichnis

- [1] United States Census Bureau, "International Data Base," zu finden unter www.census.gov/population/international/data/idb
- [2] J. H. Lunsford, *Catal. Today* **2000**, *63*, 165.
- [3] A. V Milkov, *Earth-Science Rev.* **2004**, *66*, 183.
- [4] BP, *Quantifying Energy - BP Statistical Review of World Energy June 2006*, **2006**.
- [5] S. Liang, A. G. McDonald, *Waste Manag.* **2015**, *46*, 197.
- [6] P. Schulz, V. Leckebusch, J. Messner, H. Andrulleit, *Nutzen Statt Abfackeln von Erdölbegleitgas – Chancen Und Herausforderungen Für Entwicklung Und Treibhausgasminderung*, Hannover, **2013**.
- [7] Mit freundlicher Genehmigung von AFP, "Warri, Nigeria," zu finden unter <http://u.afp.com/4b4N>
- [8] M. Khalil, B. M. Jan, C. W. Tong, M. A. Berawi, *Appl. Energy* **2017**, *191*, 287.
- [9] S. Komarneni, V. C. Menon, R. Pidugu, J. Goworek, W. Stefaniak, *J. Porous Mater.* **1996**, *3*, 115.
- [10] B. D. Zdravkov, J. J. Čermák, M. Šefara, J. Janků, *Cent. Eur. J. Chem.* **2007**, *5*, 385.
- [11] S. P. Rigby, R. S. Fletcher, S. N. Riley, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59*, 41.
- [12] K. K. Strelow, A. F. Bessonov, in *Refractories Ind. Ceram.*, Springer, New York, **1963**, pp. 506–509.
- [13] K. Kaneko, *J. Memb. Sci.* **1994**, *96*, 59.
- [14] D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739.
- [15] E. A. Boucher, *J. Mater. Sci.* **1976**, *11*, 1734.
- [16] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniwska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- [17] Y. Zheng, X. Li, P. K. Dutta, *Sensors* **2012**, *12*, 5170.
- [18] V. Gianneta, A. Olziersky, A. G. Nassiopoulou, *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, *8*, 1.
- [19] J. H. De Boer, *The Structure and Properties of Porous Materials*, Butterworths, London, **1958**.
- [20] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.

- [21] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361.
- [22] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
- [23] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer, **2004**.
- [24] T. Graham, *J. Chem. Soc.* **1864**, *17*, 318.
- [25] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, London, **1990**.
- [26] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
- [27] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1996**, *35*, 1420.
- [28] U. Schubert, N. Hüsing, A. Lorenz, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2010.
- [29] A. M. ElKhatat, S. A. Al-Muhtaseb, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2887.
- [30] K. Nakanishi, H. Minakuchi, N. Soga, N. Tanaka, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1997**, *8*, 547.
- [31] J. D. Wright, N. A. J. M. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications*, CRC Press, **2000**.
- [32] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
- [33] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- [34] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548.
- [35] A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.
- [36] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chemie Int. Ed.* **1999**, *38*, 56.
- [37] F. Raimondi, G. G. Scherer, R. Kötz, A. Wokaun, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, *44*, 2190.
- [38] J. Cao, Q. Mao, Y. Qian, *J. Solid State Chem.* **2012**, *191*, 10.
- [39] H. Long, W. Zeng, H. Zhang, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2015**, *26*, 4698.
- [40] E. Rossinyol, J. Arbiol, F. Peiró, A. Cornet, J. R. Morante, B. Tian, T. Bo, D. Zhao, *Sensors Actuators B Chem.* **2005**, *109*, 57.

- [41] J. Zhang, A. Yu, *Sci. Bull.* **2015**, *60*, 823.
- [42] K. Zhu, B. Yue, W. Zhou, H. He, *Chem. Commun.* **2003**, 98.
- [43] B. Tian, X. Liu, L. A. Solovyov, Z. Liu, H. Yang, Z. Zhang, S. Xie, F. Zhang, B. Tu, C. Yu, O. Terasaki, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 865.
- [44] Y. Wang, C.-M. Yang, W. Schmidt, B. Spliethoff, E. Bill, F. Schüth, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 53.
- [45] F. Jiao, A. Harrison, J.-C. Jumas, A. V Chadwick, W. Kockelmann, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5468.
- [46] S. C. Laha, R. Ryoo, *Chem. Commun.* **2003**, 2138.
- [47] A.-H. Lu, F. Schüth, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1793.
- [48] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *77*, 1.
- [49] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, *368*, 317.
- [50] S. W. Boettcher, J. Fan, C.-K. Tsung, Q. Shi, G. D. Stucky, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 784.
- [51] D. Gu, F. Schüth, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 313.
- [52] M. Tiemann, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 961.
- [53] E. Rossinyol, A. Prim, E. Pellicer, J. Arbiol, F. Hernández-Ramírez, F. Peiró, A. Cornet, J. R. Morante, L. A. Solovyov, B. Tian, T. Bo, D. Zhao, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1801.
- [54] J. Zhu, K. Kailasam, X. Xie, R. Schomaecker, A. Thomas, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2062.
- [55] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743.
- [56] M. Zhen, B. Zhou, Y. Ren, *Front. Environ. Sci. & Eng.* **2013**, *7*, 341.
- [57] D. Rechenberger, *Was Ist Erdgas?*, WINGAS GmbH, Kassel, **n.d.**
- [58] J. R. Rostrup-Nielsen, in *Catal. Sci. Technol.* (Eds.: J.R. Anderson, M. Boudart), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1984**, pp. 1–117.
- [59] S. Lee, in *Handb. Altern. Fuel Technol.*, CRC Press, **2007**, pp. 297–321.
- [60] L. Zhong, H. Wang, Y. Sun, *Div. Energy Fuels* **2016**, *61*, 104.
- [61] J. M. Modak, *Resonance* **2011**, *16*, 1159.

- [62] H. Schulz, G. Schaub, M. Claeys, T. Riedel, *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, *186*, 215.
- [63] *The Ethylene Technology Report 2016*, Research And Markets, **2016**.
- [64] O. Kutsch, *Ethylen: Produktion Wächst, Preis Sinkt*, **2014**.
- [65] G. E. Keller, M. M. Bhasin, *J. Catal.* **1982**, *73*, 9.
- [66] M. Hinsén, W., Baerns, *Chemiker-Zeitung* **1983**, *107*, 223.
- [67] T. Ito, J. H. Lunsford, *Nature* **1985**, *314*, 721.
- [68] U. Zavyalova, M. Holena, R. Schlögl, M. Baerns, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1935.
- [69] W. M. Haynes, **2016**, 2652.
- [70] E. V. Kondratenko, M. Baerns, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**.
- [71] B. Beck, V. Fleischer, S. Arndt, M. G. Hevia, A. Urakawa, P. Hugo, R. Schomäcker, *Catal. Today* **2014**, *228*, 212.
- [72] V. Fleischer, R. Steuer, S. Parishan, R. Schomäcker, *J. Catal.* **2016**, *341*, 91.
- [73] M. R. Lee, M.-J. Park, W. Jeon, J.-W. Choi, Y.-W. Suh, D. J. Suh, *Fuel Process. Technol.* **2012**, *96*, 175.
- [74] J. Sun, J. W. Thybaut, G. B. Marin, *Catal. Today* **2008**, *137*, 90.
- [75] O. Buyevskaya, D. Wolf, M. Baerns, *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas* **1994**, *113*, 459.
- [76] A. M. Maitra, I. Campbell, R. J. Tyler, *Appl. Catal. A Gen.* **1992**, *85*, 27.
- [77] M. Kondratenko, E.V.; Baerns, in *Handb. Heterog. Catal.* (Ed.: J. Ertl, G.; Knözinger, H.; Schüth, F.; Weitkamp), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**, pp. 3010–3023.
- [78] S. Arndt, T. Otremba, U. Simon, M. Yildiz, H. Schubert, R. Schomäcker, *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *425–426*, 53.
- [79] S. Arndt, G. Laugel, S. Levchenko, R. Horn, M. Baerns, M. Scheffler, R. Schlögl, R. Schomäcker, *Catal. Rev.* **2011**, *53*, 424.
- [80] J. H. Lunsford, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1995**, *34*, 970.
- [81] J. A. Roos, A. G. Bakker, H. Bosch, J. G. van Ommen, J. R. H. Ross, *Catal. Today* **1987**, *1*, 133.
- [82] D. J. Wang, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **1995**, *155*, 390.

- [83] S. Pak, J. H. Lunsford, *Appl. Catal. A Gen.* **1998**, *168*, 131.
- [84] A. Palermo, J. P. Holgado Vazquez, A. F. Lee, M. S. Tikhov, R. M. Lambert, *J. Catal.* **1998**, *177*, 259.
- [85] S. Jašo, H. Arellano-Garcia, G. Wozny, *Chem. Eng. J.* **2011**, *171*, 255.
- [86] S. Jašo, S. Sadjadi, H. R. Godini, U. Simon, S. Arndt, Görke O., A. Berthold, H. Arellano-Garcia, H. Schubert, R. Schomäcker, G. Wozny, *J. Nat. Gas Chem.* **2012**, *21*, 534.
- [87] H. R. Godini, S. Xiao, M. Kim, N. Holst, S. Jašo, O. Görke, J. Steinbach, G. Wozny, *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 1993.
- [88] M. Yildiz, Y. Aksu, U. Simon, K. Kailasam, O. Goerke, F. Rosowski, R. Schomäcker, A. Thomas, S. Arndt, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14440.
- [89] Y. C. X. Fang, S. Li, J. Lin, *J. Mol. Catal.* **1992**, *6*, 427.
- [90] D. X. Y. X.P. Fang, S.B. Li, J.Z. Lin, J.F. Gu, *J. Mol. Catal.* **1992**, *6*, 255.
- [91] Z. C. Jiang, C. J. Yu, X. P. Fang, S. Ben Li, H. L. Wang, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12870.
- [92] S. Jašo, H. R. Godini, H. Arellano-Garcia, M. Omidkhah, G. Wozny, *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65*, 6341.
- [93] H. R. Godini, S. Jašo, S. Xiao, H. Arellano-Garcia, M. Omidkhah, G. Wozny, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 7747.
- [94] H. R. Godini, H. Trivedi, A. Gili de Villasante, O. Görke, S. Jašo, U. Simon, A. Berthold, W. Witt, G. Wozny, *Chem. Eng. Res. Des.* **2013**, *91*, 2671.
- [95] S. Sadjadi, U. Simon, H. R. Godini, O. Görke, R. Schomäcker, G. Wozny, *Chem. Eng. J.* **2015**, *281*, 678.
- [96] A. Vamvakeros, S. D. M. Jacques, V. Middelkoop, M. Di Michiel, C. K. Egan, I. Z. Ismagilov, G. B. M. Vaughan, F. Gallucci, M. van Sint Annaland, P. R. Shearing, R. J. Cernik, A. M. Beale, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12752.
- [97] M. Yildiz, Y. Aksu, U. Simon, T. Otremba, K. Kailasam, C. Göbel, F. Girgsdies, O. Görke, F. Rosowski, A. Thomas, R. Schomäcker, S. Arndt, *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *525*, 168.
- [98] M. Yildiz, U. Simon, T. Otremba, Y. Aksu, K. Kailasam, A. Thomas, R. Schomäcker, S. Arndt, *Catal. Today* **2014**, *228*, 5.
- [99] M. G. Colmenares, U. Simon, M. Yildiz, S. Arndt, R. Schomaecker, A. Thomas, F. Rosowski, A. Gurlo, O. Goerke, *Catal. Commun.* **2016**, *85*, 75.

- [100] J. Wu, S. Li, J. Niu, X. Fang, *Appl. Catal. A Gen.* **1995**, *124*, 9.
- [101] Z. Jiang, H. Gong, S. Li, in *Spillover Migr. Surf. Species Catal.* (Eds.: C. Li, Q.B.T.-S. in S.S. and C. Xin), Elsevier, **1997**, pp. 481–490.
- [102] A. Palermo, J. P. Holgado Vazquez, R. M. Lambert, *Catal. Letters* **2000**, *68*, 191.
- [103] J. Wu, S. Li, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 4566.
- [104] S. Ji, T. Xiao, S. Li, C. Xu, R. Hou, K. S. Coleman, M. L. H. Green, *Appl. Catal. A Gen.* **2002**, *225*, 271.
- [105] G. D. Nipan, *Inorg. Mater.* **2014**, *50*, 1012.
- [106] N. Wong, K. Tin, K. Lau, X. Qiu, Q. Zhu, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1996**, *65*, 351.
- [107] K. Takanebe, A. M. Khan, Y. Tang, L. Nguyen, A. Ziani, B. W. Jacobs, A. M. Elbaz, S. M. Sarathy, F. (Feng) Tao, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56*, 6.
- [108] J. R. Rostrup-Nielsen, *Science (80-)*. **2005**, *308*, 1421 LP.
- [109] C. Song, *Catal. Today* **2006**, *115*, 2.
- [110] Y.-H. Lin, C.-G. Liu, *Energy Procedia* **2014**, *61*, 2725.
- [111] K. Thommes, V. Strezov, in *Biomass Process. Technol.* (Eds.: V. Strezov, T.J. Evans), CRC Press, **2014**, pp. 257–308.
- [112] J. He, W. Zhang, *J. Zhejiang Univ. A* **2008**, *9*, 714.
- [113] F. Li, D. Jiang, X. C. Zeng, Z. Chen, *Nanoscale* **2012**, *4*, 1123.
- [114] V. Subramani, S. K. Gangwal, *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 814.
- [115] H. T. Luk, C. Mondelli, D. C. Ferre, J. A. Stewart, J. Perez-Ramirez, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1358.
- [116] W. Mao, J. Su, Z. Zhang, X.-C. Xu, W. Dai, D. Fu, J. Xu, X. Zhou, Y.-F. Han, *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *135*, 312.
- [117] M. M. Bhasin, W. J. Bartley, P. C. Ellgen, T. P. Wilson, *J. Catal.* **1978**, *54*, 120.
- [118] R. Burch, M. I. Petch, *Appl. Catal. A Gen.* **1992**, *88*, 39.
- [119] R. Burch, M. I. Fetch, *Appl. Catal. A Gen.* **1992**, *88*, 77.
- [120] Y. Zhang, M. E. Grass, J. N. Kuhn, F. Tao, S. E. Habas, W. Huang, P. Yang, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5868.

- [121] W. M. H. Sachtler, M. Ichikawa, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4752.
- [122] X. Pan, Z. Fan, W. Chen, Y. Ding, H. Luo, X. Bao, *Nat Mater* **2007**, *6*, 507.
- [123] G. Chen, C.-Y. Guo, X. Zhang, Z. Huang, G. Yuan, *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 456.
- [124] S. S. C. Chuang, R. W. Stevens, R. Khatri, *Top. Catal.* **2005**, *32*, 225.
- [125] J. Gao, X. Mo, J. G. Goodwin Jr., *J. Catal.* **2009**, *268*, 142.
- [126] M. A. Haider, M. R. Gogate, R. J. Davis, *J. Catal.* **2009**, *261*, 9.
- [127] A. Egbebi, V. Schwartz, S. H. Overbury, J. J. Spivey, *Catal. Today* **2010**, *149*, 91.
- [128] G. Prieto, P. Concepción, A. Martínez, E. Mendoza, *J. Catal.* **2011**, *280*, 274.
- [129] K. P. De Jong, J. H. E. Glezer, H. P. C. E. Kuipers, A. Knoester, C. A. Emeis, *J. Catal.* **1990**, *124*, 520.
- [130] H. Ma, Z. Yuan, Y. Wang, X. Bao, *Surf. Interface Anal.* **2001**, *32*, 224.
- [131] M. Ojeda, M. L. Granados, S. Rojas, P. Terreros, F. J. García-García, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, *261*, 47.
- [132] D. Mei, R. Rousseau, S. M. Kathmann, V.-A. Glezakou, M. H. Engelhard, W. Jiang, C. Wang, M. A. Gerber, J. F. White, D. J. Stevens, *J. Catal.* **2010**, *271*, 325.
- [133] G. Chen, X. Zhang, C.-Y. Guo, G. Yuan, *Comptes Rendus Chim.* **2010**, *13*, 1384.
- [134] T. Le Van, M. Che, M. Kermarec, C. Louis, J. M. Tatibouët, *Catal. Letters* **1990**, *6*, 395.
- [135] P. Huang, Y. Zhao, J. Zhang, Y. Zhu, Y. Sun, *Nanoscale* **2013**, *5*, 10844.
- [136] E. C. Scher, *Nanowire Catalysts*, **2012**, US 2012/0041246 A1.
- [137] K. P. Gierszal, T.-W. Kim, R. Ryoo, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23263.
- [138] Z. Wu, Y. Meng, D. Zhao, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *128*, 165.
- [139] J. K. Shon, S. S. Kong, J. M. Kim, C. H. Ko, M. Jin, Y. Y. Lee, S. H. Hwang, J. A. Yoon, J.-N. Kim, *Chem. Commun.* **2009**, 650.
- [140] J.-H. Smått, C. Weidenthaler, J. B. Rosenholm, M. Lindén, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1443.
- [141] Y. Usami, T. Hongo, A. Yamazaki, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *158*, 13.
- [142] P. Krawiec, C. Schrage, E. Kockrick, S. Kaskel, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5421.
- [143] V. Escax, E. Delahaye, M. Impéror-Clerc, P. Beaunier, M.-D. Appay, A. Davidson, *Microporous*

- Mesoporous Mater.* **2007**, *102*, 234.
- [144] K. Nakanishi, N. Tanaka, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 863.
- [145] F. Kleitz, S. Hei Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.* **2003**, 2136.
- [146] F. Papa, D. Gingasu, L. Patron, A. Miyazaki, I. Balint, *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *375*, 172.
- [147] C. S. Blackman, I. P. Parkin, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1583.
- [148] S.-H. Lee, H. M. Cheong, P. Liu, D. Smith, C. E. Tracy, A. Mascarenhas, J. Roland Pitts, S. K. Deb, *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 1995.
- [149] S. M. A. Durrani, E. E. Khawaja, M. A. Salim, M. F. Al-Kuhaili, A. M. Al-Shukri, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2002**, *71*, 313.
- [150] S.-H. Baeck, K.-S. Choi, T. F. Jaramillo, G. D. Stucky, E. W. McFarland, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1269.
- [151] W. Cheng, E. Baudrin, B. Dunn, J. I. Zink, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 92.
- [152] S.-H. Lee, R. Deshpande, P. A. Parilla, K. M. Jones, B. To, A. H. Mahan, A. C. Dillon, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 763.
- [153] C. G. Granqvist, *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 3005.
- [154] R. D. Rauh, *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 3165.
- [155] R. Abe, T. Takata, H. Sugihara, K. Domen, *Chem. Commun.* **2005**, 3829.
- [156] K. Kailasam, A. Fischer, G. Zhang, J. Zhang, M. Schwarze, M. Schröder, X. Wang, R. Schomäcker, A. Thomas, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1404.
- [157] J. Polleux, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, M. Antonietti, M. Niederberger, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45*, 261.
- [158] G. Wang, Y. Ji, X. Huang, X. Yang, P.-I. Gouma, M. Dudley, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23777.
- [159] X.-L. Li, T.-J. Lou, X.-M. Sun, Y.-D. Li, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5442.
- [160] A. Hauch, A. Georg, S. Baumgärtner, U. Opara Krašovec, B. Orel, *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 2131.
- [161] S. K. Deb, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 245.
- [162] H. Zheng, J. Z. Ou, M. S. Strano, R. B. Kaner, A. Mitchell, K. Kalantar-zadeh, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2175.

- [163] Z.-F. Huang, J. Song, L. Pan, X. Zhang, L. Wang, J.-J. Zou, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 5309.
- [164] T. Vogt, P. M. Woodward, B. A. Hunter, *J. Solid State Chem.* **1999**, *144*, 209.
- [165] Y. S. Kim, *Sensors Actuators B Chem.* **2009**, *137*, 297.
- [166] J. K. Shon, S. S. Kong, Y. S. Kim, J.-H. Lee, W. K. Park, S. C. Park, J. M. Kim, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 441.
- [167] Y. Shi, B. Guo, S. A. Corr, Q. Shi, Y.-S. Hu, K. R. Heier, L. Chen, R. Seshadri, G. D. Stucky, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4215.
- [168] E. Kang, S. An, S. Yoon, J. K. Kim, J. Lee, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7416.
- [169] Z. Li, H. J. Jeong, K. Sivaranjani, B. J. Song, S. Bin Park, D. Li, C. W. Lee, M. Jin, J. M. Kim, *Nano Br. Reports Rev.* **2015**, *10*, 1550075.
- [170] H. J. Shin, R. Ryoo, Z. Liu, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1246.
- [171] H. Tüysüz, C. W. Lehmann, H. Bongard, B. Tesche, R. Schmidt, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11510.
- [172] F. Jiao, A. H. Hill, A. Harrison, A. Berko, A. V Chadwick, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5262.
- [173] Y. Doi, A. Takai, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Yamauchi, K. Kuroda, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6365.
- [174] E. Ramasamy, J. Lee, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 22032.
- [175] T. Kudo, *Nature* **1984**, *312*, 537.
- [176] T. Kudo, H. Okamoto, K. Matsumoto, Y. Sasaki, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *111*, L27.
- [177] H. Okamoto, A. Ishikawa, T. Kudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 2723.
- [178] T. Kudo, J. Oi, A. Kishimoto, M. Hiratani, *Mater. Res. Bull.* **1991**, *26*, 779.
- [179] T. Nanba, S. Takano, I. Yasui, T. Kudo, *J. Solid State Chem.* **1991**, *90*, 47.
- [180] B. Pecquenard, S. Castro-Garcia, J. Livage, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, R. Thouvenot, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1882.
- [181] S. Muthamizh, R. Suresh, K. Giribabu, R. Manigandan, S. Praveen Kumar, S. Munusamy, V. Narayanan, *J. Alloys Compd.* **2015**, *619*, 601.

- [182] S. Imamura, M. Shono, N. Okamoto, A. Hamada, S. Ishida, *Appl. Catal. A Gen.* **1996**, *142*, 279.
- [183] M. Irannajad, H. K. Haghighi, *Clays Clay Miner.* **n.d.**, *65*, 52.
- [184] M. Sharrouf, R. Awad, M. Roumié, S. Marhaba, *Mater. Sci. Appl.* **2015**, *6*, 850.
- [185] F. Jiao, J. Bao, A. H. Hill, P. G. Bruce, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 9711.
- [186] Y. Ren, Z. Ma, R. E. Morris, Z. Liu, F. Jiao, S. Dai, P. G. Bruce, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2015.
- [187] A. R. Armstrong, P. G. Bruce, *Nature* **1996**, *381*, 499.
- [188] C. J. Raj, M. Rajesh, R. Manikandan, J. Y. Sim, K. H. Yu, S. Y. Park, J. H. Song, B. C. Kim, *Electrochim. Acta* **2017**, *247*, 949.
- [189] M. M. Thackeray, *Prog. Solid State Chem.* **1997**, *25*, 1.
- [190] L. Zhang, D. Ge, H. Geng, J. Zheng, X. Cao, H. Gu, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 7102.
- [191] K. Zeng, X. Li, Z. Wang, H. Guo, J. Wang, T. Li, W. Pan, K. Shih, *Electrochim. Acta* **2017**, *247*, 795.
- [192] N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter GmbH & Co KG, **2008**.
- [193] S. Geller, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1971**, *27*, 821.
- [194] S. Zhan, D. Zhu, M. Qiu, H. Yu, Y. Li, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 29353.
- [195] B. Deng, H. Y. Huang, *Adv. Mater. Res.* **2014**, *1033–1034*, 1040.
- [196] F. Jiao, A. Harrison, A. H. Hill, P. G. Bruce, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4063.
- [197] J. Cao, Y. Zhu, L. Shi, L. Zhu, K. Bao, S. Liu, Y. Qian, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 1172.
- [198] Y. Park, S. Woo Lee, K. H. Kim, B.-K. Min, A. Kumar Nayak, D. Pradhan, Y. Sohn, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 18275.
- [199] N. Abdoulmoumine, S. Adhikari, A. Kulkarni, S. Chattanathan, *Appl. Energy* **2015**, *155*, 294.
- [200] M. Kaiho, Y. Kodera, in *Coal Prod. Process. Technol.*, CRC Press, **2015**, pp. 285–336.
- [201] N. Abatzoglou, C. Fauteux-Lefebvre, *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* **2016**, *5*, 169.
- [202] M. Uemura, I. KIKURO, *Recycle Method of Carbon Dioxide*, **2009**, JP 2009280777A.
- [203] S. Sankaranarayanan, K. Srinivasan, *Indian J. Chem.* **2012**, *51A*, 1252.
- [204] J. Hu, Y. Wang, C. Cao, D. C. Elliott, D. J. Stevens, J. F. White, *Catal. Today* **2007**, *120*, 90.

- [205] J. Liu, R. Tao, Z. Guo, J. R. Regalbuto, C. L. Marshall, R. F. Klie, J. T. Miller, R. J. Meyer, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3665.
- [206] W. Mao, J. Su, Z. Zhang, X.-C. Xu, D. Fu, W. Dai, J. Xu, X. Zhou, Y.-F. Han, *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *135*, 301.
- [207] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. S. C. Smart, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 2717.
- [208] Y. Abe, K. Kato, M. Kawamura, K. Sasaki, *Surf. Sci. Spectra* **2001**, *8*, 117.
- [209] K. Zhou, Y. Li, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 602.
- [210] F. Zaera, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2746.
- [211] Y. Li, W. Shen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1543.
- [212] A. Neumann, D. Walter, *Thermochim. Acta* **2006**, *445*, 200.
- [213] P. Fleming, R. A. Farrell, J. D. Holmes, M. A. Morris, *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 1187.
- [214] Y.-H. Hou, W.-C. Han, W.-S. Xia, H.-L. Wan, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1663.
- [215] D. Schweer, L. Mieczko, M. Baerns, *Catal. Today* **1994**, *21*, 357.
- [216] S. Bernal, J. A. Díaz, R. García, J. M. Rodríguez-Izquierdo, *J. Mater. Sci.* **1985**, *20*, 537.
- [217] Q. Mu, Y. Wang, *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 396.
- [218] M. Salavati-Niasari, G. Hosseinzadeh, F. Davar, *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 134.
- [219] A. N. Fatsikostas, D. . Kondarides, X. E. Verykios, *Catal. Today* **2002**, *75*, 145.
- [220] R. P. Taylor, G. L. Schrader, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 1016.
- [221] T. Levan, M. Che, J. M. Tatibouet, M. Kermarec, *J. Catal.* **1993**, *142*, 18.
- [222] B. Litawa, P. Michorczyk, J. Ogonowski, *Polish J. Chem. Technol.* **2013**, *15*, 22.