

Abschließender Sachbericht

Nachhaltige Rohstoffverwertung – Entwicklung katalytisch effizienter Wege zur chemischen Umwandlung von Methan

Leibniz-Einrichtung: LIKAT Rostock
Aktenzeichen: SAW-2013-LIKAT-2
Projektlaufzeit: 01.04.2013 – 30.09.2016
Ansprechpartner: Prof. Dr. Angelika Brückner

Inhaltsverzeichnis

1. Ausgangsfragen und Zielsetzung des Vorhabens	1
2. Entwicklung der durchgeführten Arbeiten	1
3. Ergebnisse	3
3.1. Selektivoxidation von Methan zu Formaldehyd	3
3.2. Selektive katalytische Reduktion von NO _x mit Methan (CH ₄ -SCR)	9
3.3. Oxidative Kopplung von Methan mit Toluol zu Ethylbenzol und Styrol (OCTM)	14
3.4. C–H-Funktionalisierung von Methan zu Methylboraten und -silanen	17
4. Anwendungsperspektiven und wirtschaftliche Verwertbarkeit	18
5. Publikationen und Qualifizierungsarbeiten	19

Zusammenfassung

Ziel des Projektes war es, effiziente katalytische Reaktionswege für industriell relevante Wertprodukte unter Nutzung von Methan aufzufinden und zu optimieren. Schwerpunkt dieses strategisch orientierten, interdisziplinären und risikoreichen Vorhabens war die Umsetzung von Methan a) zu Formaldehyd durch partielle Oxidation, b) zu Ethylbenzol und Styrol durch oxidative Kopplung mit Toluol und c) mit Boranen/Silanen zu speziellen Methylierungsreagenzien sowie d) die Nutzung von Methan als Reduktionsmittel in der selektiven Reduktion von NO_x (CH_4 -SCR).

Bei der Bearbeitung des Projekts wurde ein wissenschaftlicher Systemansatz verfolgt, der die Entwicklung und Testung von Katalysatoren mit definierten katalytisch aktiven Phasen/Spezies, die Aufklärung von Katalysatorwirkungsweise und Reaktionsmechanismus mittels spektroskopischer *in situ*-Techniken sowie die Untersuchung reaktionskinetischer und -technischer Aspekte für die Zielreaktionen umfasste. In die Bearbeitung des Vorhabens waren verschiedene Gruppen des LIKATs involviert, die entsprechend ihrer Kompetenzen unterschiedliche Aspekte, die bei den vorgesehenen katalytischen Reaktionen von Bedeutung sind, verfolgten.

Für die Selektivoxidation von Methan zu Formaldehyd gelang es, basierend auf einer statistischen Analyse von Literaturdaten, Parameter zu identifizieren, die die katalytischen Eigenschaften bei der Reaktion bestimmen. Mit diesem erstmals angewendeten speziellen Werkzeug, was auch für zukünftige Katalysatorentwicklungen nutzbar ist, konnte die eigene Katalysatorentwicklung praktisch wissenschaftsbasiert durchgeführt werden. Mit dem Auffinden von SiC als inertes Trägermaterial auf welches verschiedene aktive-Metallzentren aufgebracht wurden, war es möglich, die beobachteten katalytischen Effekte bei der selektiven Methanoxidation allein auf die Eigenschaften dieser Metall-Zentren zurückzuführen. Andererseits hat sich gezeigt, dass Metall-modifizierte mesoporöse Materialien wie SBA-15 als Träger neue Möglichkeiten für die Weiterentwicklung Vanadium-basierter Katalysatoren eröffnen, da ein starker Einfluss des Dotierungsmetalls auf die katalytisch aktiven V-Zentren und somit auf die Aktivität sowie die Selektivität festgestellt wurde.

Aufgrund einer komplexen Herangehensweise bezüglich der Katalysatorcharakterisierung insbesondere unter Reaktionsbedingungen mittels *operando*- und *in situ*-spektroskopischer Methoden (Infrarot- und UV-vis) ist es gelungen, mechanistische Aspekte der CH_4 -SCR an Co-ZSM-5 aufzuklären und katalytisch aktive Spezies zu identifizieren. Das damit erreichte bessere Verständnis der Katalysatorwirkungsweise liefert Ansätze für eine weitere Verbesserung und Optimierung der Katalysatoreigenschaften.

In der oxidativen Kopplung von Methan zu Ethylbenzol und Styrol wurden auf der Basis reaktionstechnischer Untersuchungen apparative und experimentelle Möglichkeiten gefunden, unerwünschte Gasphasenreaktionen hinreichend zu unterdrücken, um eine realistische Katalysatorausprüfung zu gewährleisten. Der nachgewiesene Einfluss von Mn-Dotierung und Präparationsbedingungen auf die Leistungsparameter eines in der Reaktion aktiven Katalysatorsystems eröffnet neue Möglichkeiten für dessen zielgerichtete Optimierung.

Der Ansatz Methan mit Boranen/Silanen zu speziellen Methylierungsreagenzien umzusetzen führte nicht zum Erfolg. Es konnte zwar die prinzipielle Realisierbarkeit des konzeptionellen Ansatzes gezeigt werden, jedoch waren die erzielten Ausbeuten viel zu gering.

Im Rahmen der Projektbearbeitung ist bislang 1 Publikation aus der Zusammenarbeit dreier Arbeitsgruppen hervorgegangen, drei weitere Publikationen sind in Vorbereitung. Eine Doktorarbeit ist bereits, weitere drei Doktorarbeiten werden demnächst abgeschlossen. Außerdem sind die Ergebnisse aus den verschiedenen Teilprojekten bei Tagungen und Workshops in Form von sechs Vorträgen und acht Postern vorgestellt worden.

1. Ausgangsfragen und Zielsetzung des Vorhabens

Ziel des Projektes war es effiziente katalytische Reaktionswege für industriell relevante Wertprodukte unter Nutzung von Methan aufzufinden und zu optimieren. Schwerpunkt dieses strategisch orientierten, interdisziplinären und risikoreichen Vorhabens war die Umsetzung von Methan a) zu Methanol und Formaldehyd durch partielle Oxidation, b) zu Ethylbenzol und Styrol durch oxidative Kopplung mit Toluol und c) mit Boranen/Silanen zu speziellen Methylierungsreagenzien.

Die genannten Reaktionen sind aus wissenschaftlicher, wirtschaftlicher und ökologischer Sicht außerordentlich attraktiv, jedoch bisher aufgrund der hohen Stabilität von Methan sowie des Fehlens geeigneter Katalysatoren zu seiner Aktivierung noch weit entfernt von einer adäquaten technischen Nutzung. Deshalb wurde bei der Bearbeitung des Projekts ein wissenschaftlicher Systemansatz verfolgt, der die Entwicklung und Testung von Katalysatoren mit definierten katalytisch aktiven Phasen/Spezies, die Aufklärung von Katalysatorwirkungsweise und Reaktionsmechanismus mittels spektroskopischer *in situ*-Techniken und Transientenmethoden sowie die Untersuchung reaktionskinetischer und -technischer Aspekte für die Zielreaktionen umfasste.

In die Bearbeitung des Vorhabens waren verschiedene Gruppen des LIKATs involviert, die entsprechend ihrer Kompetenzen unterschiedliche Aspekte, die bei den vorgesehenen katalytischen Reaktionen von Bedeutung sind, verfolgten. Basierend auf einem engen Zusammenwirken der verschiedenen Gruppen sollten so effiziente katalytische Reaktionswege für die oben genannten Reaktionen gefunden und ein wissenschaftsbasiertes Katalysator- und Prozessdesign gewährleistet werden.

Es war von vornherein klar, dass die Aktivierung des reaktionsträgen CH_4 – als Voraussetzung für seine effiziente chemische Umwandlung – eine große wissenschaftliche Herausforderung und demzufolge ein risikoreiches Vorhaben darstellt. Deshalb ist es auch nicht überraschend, dass nicht jeder wissenschaftliche Ansatz bei der Bearbeitung des Vorhabens zu den erhofften Resultaten geführt hat, wie im folgenden Abschnitt dargestellt.

2. Entwicklung der durchgeführten Arbeiten

Für die partielle Oxidation von Methan sollten geträgerte Katalysatoren mit unterschiedlich strukturierten aktiven Spezies auf der Basis von V-, Co-, Cu-, Fe- und Mo-Oxiden untersucht werden. Um den Effekt der Porenstruktur von Trägermaterialien auf die Aktivität und Selektivität der aktiven Spezies zu erforschen, sollten auch kristalline mikroporöse (Zeolithe) und mesoporöse Materialien (SBA-15, MCM-41) als Träger benutzt werden. Dabei ging es vor allem darum, Katalysatoren zu entwickeln, die Methan bei tieferen Temperaturen (weit unter 500°C) selektiv in Methanol bzw. Formaldehyd überführen, dabei aber eine starke Adsorption der gewünschten Produkte an der Katalysatoroberfläche verhindern. Dies sollte in der AG Brückner insbesondere an Zeolith-basierten Katalysatoren erfolgen sowie Struktur-Wirkungsmechanismen aufgeklärt werden. Allerdings erwies sich dieser konzeptionelle Ansatz als nicht erfolgreich. Ergebnisse aus der Literatur konnten nicht reproduziert werden. Um einen erfolgreichen Abschluss der Doktorarbeit zu sichern, wurde deshalb die Thematik modifiziert und nunmehr auf die Untersuchung mechanistischer Aspekte der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von Stickoxiden (NO_x) mit Methan fokussiert. Hierfür konnte auch ein Teil der bereits präparierten Katalysatoren verwendet werden.

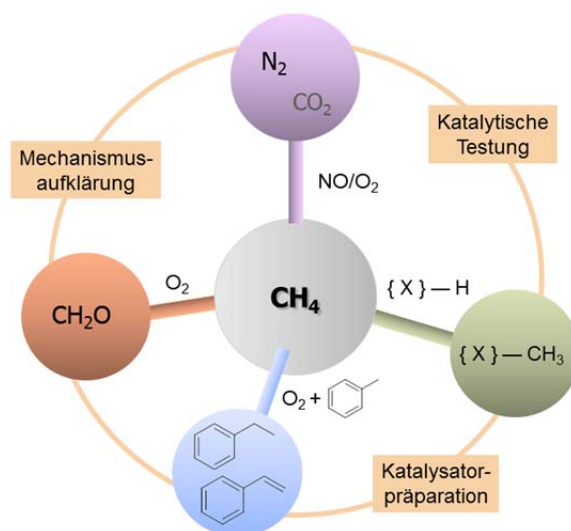
Das in der AG Kondratenko ursprünglich vorgesehene Arbeitsprogramm zur Katalysatorentwicklung für die selektive Methanoxidation zu Formaldehyd wurde durch ein neues Konzept zur wissenschaftsbasierten Katalysatorentwicklung erweitert. So wurden mit Hilfe einer statistischen Methode zunächst Literaturdaten über die Methanoxidation zu Methanol/Formaldehyd analysiert, um so die die Katalysatorleistung bestimmenden Parameter, wie z.B. Katalysatorzusammensetzung, Struktur der geträgerten Aktivmetalloxide und Reaktionsbedingungen, zu identifizieren. Die dabei erhaltenen Zusammenhänge zwischen solchen Parametern und ka-

talytischen Daten sollten als Basis für ein gezieltes Katalysatordesign und eine optimierte Prozessführung dienen. Aufgrund der Fokussierung der Arbeiten auf die statistische Analyse von Literaturdaten wurden die ursprünglich vorgesehenen mechanistischen Untersuchungen mittels TAP und SSITKA nicht durchgeführt.

In der AG Wohlrab wurden wie vorgesehen poröse Trägermaterialien hergestellt und gezielt mit Aktivmetall (schwerpunktmäßig V) funktionalisiert, um somit effektive Katalysatoren für die Selektivoxidation von Methan zu Formaldehyd zu entwickeln. In Erweiterung des ursprünglichen Arbeitsprogramms wurde auch eine eigene Testapparatur entwickelt und genutzt um die Katalysatoren auszuprüfen. In unmittelbarer Rückkopplung mit den Austestungsergebnissen konnten somit gezielte Weiterentwicklungen vorgenommen werden.

Die oxidative Kopplung von Methan mit Toluol zu Ethylbenzol und Styrol sollte an basischen heterogenen Katalysatoren in der Gasphase durchgeführt werden (bei 700-800°C, auch unter erhöhtem Druck). Dies war eine anspruchsvolle Aufgabe im Hinblick auf den Aufbau einer entsprechenden katalytischen Testapparatur mit entsprechender on-line Analytik. Nach umfangreichen Optimierungsarbeiten, die auch unerwartete Probleme mit den eingesetzten Reaktormaterialien offenbarten (Interaktion der Quarzreaktoren mit basischem Katalysator-material), konnte die eigentliche Katalysatorentwicklung (Synthese und Ausprüfung) erst mit einiger Verzögerung beginnen. Aufgrund der aufgetretenen Schwierigkeiten insbesondere bezüglich geeigneter Reaktormaterialien und Desaktivierungsproblemen sind abweichend vom geplanten Arbeitsprogramm keine mechanistischen und kinetischen Untersuchungen zu dieser Reaktion durchgeführt worden.

In der AG Hapke sollten elektronenreiche Komplexe der späten Übergangsmetalle wie Rhodium und Iridium in der Funktionalisierung von Methan mit Bor-Reagenzien unter homogenkatalytischen Bedingungen untersucht werden. Dazu wurden zunächst entsprechende benötigte Komplexe des Rhodiums synthetisiert und die dafür notwendigen SyntheseprozEDUREN optimiert. Allerdings konnten die vorgesehenen Reaktionen nicht so realisiert werden wie vorgesehen, so dass sich auch dieser konzeptionelle Ansatz als nicht erfolgreich erwies. Um den Abschluss der auch hier laufenden Doktorarbeit nicht zu gefährden wurde diese Thematik deshalb nicht weiter bearbeitet.



Schema 1. Schematische Darstellung der modifizierten Projektstruktur.

Aufgrund der oben beschriebenen thematischen Änderungen in innerhalb einzelner Arbeitspakete hat sich die ursprüngliche Projektstruktur etwas geändert, die zur besseren Übersicht in ihrer modifizierten Form in Schema 1 dargestellt ist.

3. Ergebnisse

3.1. Selektivoxidation von Methan zu Formaldehyd

Bei der Katalysatorentwicklung für diese Reaktion wurden zwei Strategien verfolgt. Zum einen wurden mit Hilfe statistischer Methoden zunächst Literaturdaten ausgewertet auf deren Basis die eigene Katalysatorentwicklung praktisch wissensbasiert erfolgte (AP1), wobei die Wirkung des Aktivmetalls im Vordergrund stand. Zum anderen wurden verschiedene mesoporöse Trägermaterialien synthetisiert, um deren Einfluss auf die Katalysatorleistung zu analysieren, wobei diese vorzugsweise mit V als Aktivmetall funktionalisiert wurden (AP5).

Für die Anwendung statistischer Methoden war es zunächst erforderlich, eine Datenbank zu erzeugen. Sie basierte auf ca. 300 Datensätzen aus 24 wissenschaftlichen Artikeln der Jahre 1996 bis 2014 zur selektiven Oxidation von Methan zu Methanol/Formaldehyd. Jeder Datensatz enthielt Angaben zu den Parametern Katalysatorzusammensetzung, Präparationsmethode, Reaktionsführung und Katalysatorleistung (Aktivität und Selektivität). Nachdem wichtige aktivitäts- und selektivitätsbeeinflussende Parameter identifiziert waren, wurde unter Berücksichtigung dieser gewonnenen Erkenntnisse in einem Screening-Verfahren zunächst ein optimaler Träger gesucht und dann geträgerte Katalysatoren unter Variation der Präparationsmethode, des Aktivmetalloxids und der Beladung hergestellt. Sie wurden dann in kontinuierlich betriebenen Festbettreaktoren bei Normaldruck unter Variation von Temperatur, Gaszusammensetzung, Methanumsatz und Oxidationsmittel getestet. Die für die eigenen Versuche als relevant identifizierten Parameter und ihre Variationsbereiche sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Von den insgesamt acht untersuchten Trägermaterialien erwiesen sich SiC und SiO₂ als für die Methanoxidation geeignete inerte Trägermaterialien.

Tabelle 1. Selektivoxidation von Methan: relevante Parameter und Variationsbereiche.

Parameter	Variable Werte
Träger	CeO ₂ ; ZrO ₂ -SiO ₂ ; ZSM-5; ZrO ₂ -WO ₃ ; Nb ₂ O ₅ ; SiO ₂ ; SiC-TiC; SiC
Präparationsmethode	incipient wetness; Adsorption
Aktivmetall	Fe; V; Cu; Mo
Zentrendichte	0,02; 0,15; 0,34 Atome · nm ⁻²
Reaktortemperatur, T	500; 550; 600; 650 °C
mod. Verweilzeit, τ_{mod}	0,5 bis 10,5 g · s · ml ⁻¹
Oxidationsmittel	O ₂ ; N ₂ O

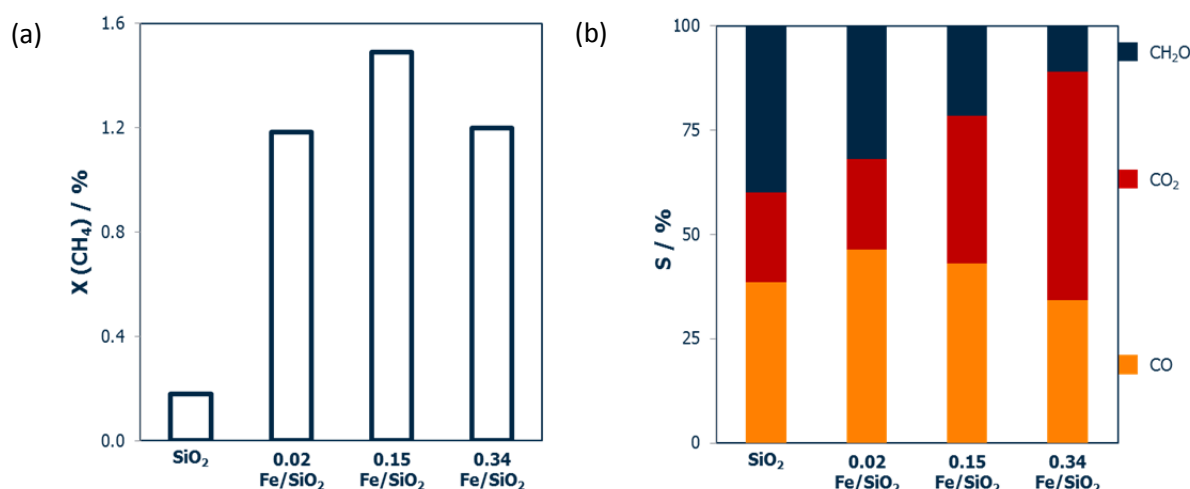


Abbildung 1. Effekt der FeO_x-Zentrendichte auf Methan-Umsätze (a) und Selektivitäten von CH₂O, CO und CO₂ (b) im System Fe/SiO₂ (T: 600 °C; τ_{mod} : 0,2 g · s · ml⁻¹).

Um den Einfluss der Zentrendichte (Anzahl Metallatome pro nm^2 Trägeroberfläche) auf die Katalysatorleistung zu untersuchen, wurden verschiedene Fe/SiO₂-Katalysatoren getestet (Abbildung 1). Durch die Beladung mit FeO_x wird gegenüber dem unbeladenen Träger eine deutliche Methan-Umsatzsteigerung erreicht, wobei allerdings kein deutlicher Einfluss der Zentrendichte auf den Methan-Umsatz festzustellen ist, was allerdings mit der Vorhersage der statistischen Analyse übereinstimmt. Dagegen bewirkt eine zunehmende Zentrendichte steigende Selektivitäten von CO und CO₂, woraus abzuleiten ist, dass selektive und nichtselektive Reaktionen an unterschiedlichen FeO_x-Zentren ablaufen.

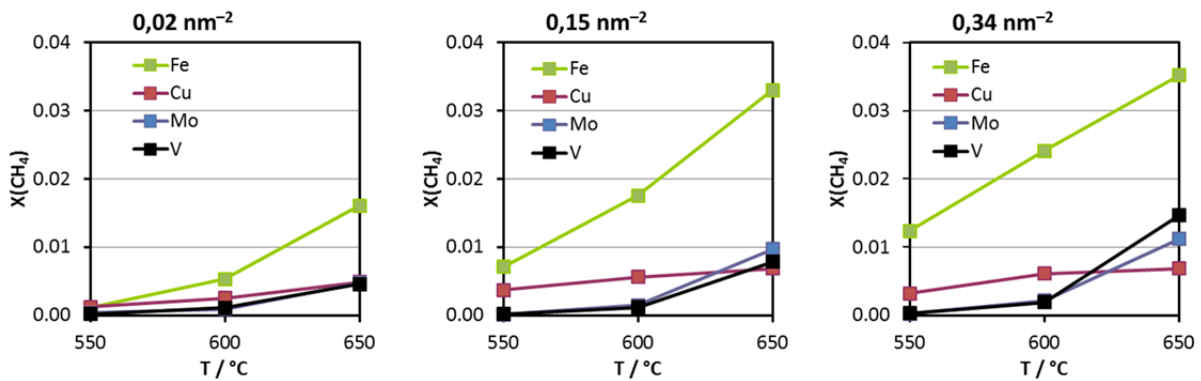


Abbildung 2. Effekt des Aktivmetalls und der Zentrendichte im System M/SiC auf die Methan-Umsätze in Abhängigkeit von der Temperatur (τ_{mod} : $0,9 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{ml}^{-1}$).

Der Einfluss verschiedener Aktivmetalle und deren Zentrendichten im System M/SiC auf die Methan-Umsätze in Abhängigkeit von der Temperatur sowie die Produktselektivitäten von Formaldehyd (CH₂O), CO und CO₂ sind in Abbildung 2 bzw. 3 dargestellt. Für die vier Aktivmetalloxide ist ein zunehmender Methan-Umsatz in der Reihenfolge $V \approx \text{Mo} < \text{Cu} < \text{Fe}$ zu beobachten. Damit erweist sich Fe als das aktivste Metall. Im Unterschied zum M/SiO₂-System steigt die Aktivität mit zunehmender Zentrendichte an, was darauf hindeutet, dass offenbar der Polymerisationsgrad der aktiven Zentren einen Einfluss auf das Reaktionsgeschehen hat.

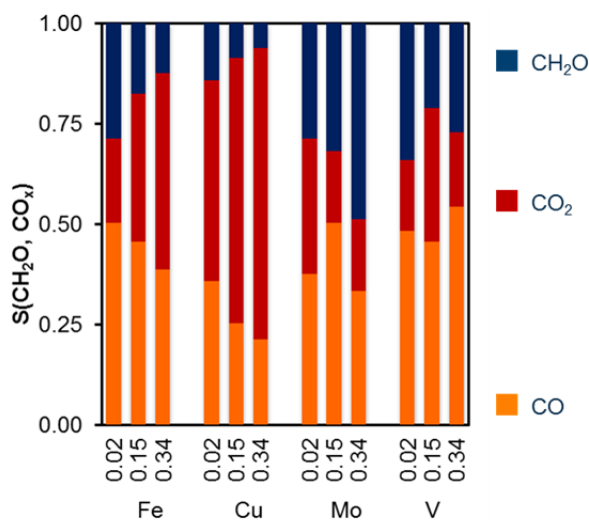


Abbildung 3. Einfluss des Aktivmetalls und der Zentrendichte im System M/SiC auf die Produktselektivität von CH₂O, CO und CO₂ (T: $600 \text{ }^\circ\text{C}$; τ_{mod} : $1,8 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{ml}^{-1}$; $X(\text{CH}_4)$: $1,5\%$).

Bezüglich der Wirkung verschiedener Metalle und ihrer Zentrendichte auf die Produktselektivitäten gibt es deutliche Unterschiede (Abbildung 3). Für Fe/SiC und Cu/SiC ergibt sich mit steigender Zentrendichte eine Zunahme der CO und CO₂-Selektivität, wie auch bei Fe/SiO₂ beobachtet. Das bedeutet, dass unterschiedliche MO_x-Zentren vorhanden sind, an denen selektive und nichtselektive Reaktionen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ablaufen. Für Mo/SiC ist ein inverser Trend festzustellen. Hier wird mit steigender Zentrendichte eine Zunahme der CH₂O-Selektivität erreicht (Steigerung um den Faktor 1,7 gegenüber der Probe 0,02 Mo/SiC). Die geringste CH₂O-Selektivität von 6,4 % wurde an der Probe 0,34 Cu/SiC ermittelt. Für V/SiC sind vergleichbare Selektivitäten bei variierender Zentrendichte bestimmt worden (Mittelwert der CH₂O-Selektivität: 27,6 %).

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die katalytischen Untersuchungen zum Selektivitätsverhalten im System Fe/SiO₂ und M/SiC die Vorhersage der statistischen Analyse zumindest zur Relevanz des Parameters Zentrendichte bestätigen. Im Fall von Mo/SiC nehmen sowohl die Aktivität als auch die CH₂O-Selektivität mit steigender Zentrendichte zu. Deshalb erscheint es aussichtsreich, bei einer Weiterführung der Untersuchungen die Zentrendichte weiter zu erhöhen.

Aus anderen Selektivoxidationen ist bekannt, dass je nach Mechanismus eine deutliche Selektivitätssteigerung beim Wechsel von O₂ auf N₂O als Oxidationsmittel möglich sein kann. Deshalb wurden auch Versuche durchgeführt, bei denen O₂ durch N₂O bei Konstanz der atomaren O-Konzentration ersetzt wurde (N₂/O₂/CH₄: 60/10/30; N₂/N₂O/CH₄: 50/20/30). Die Wirkung beider Oxidationsmittel auf die Aktivität und Selektivität in Abhängigkeit vom Aktivmetall und der Zentrendichte im System M/SiC ist in Abbildung 4 bzw. 5 gezeigt.

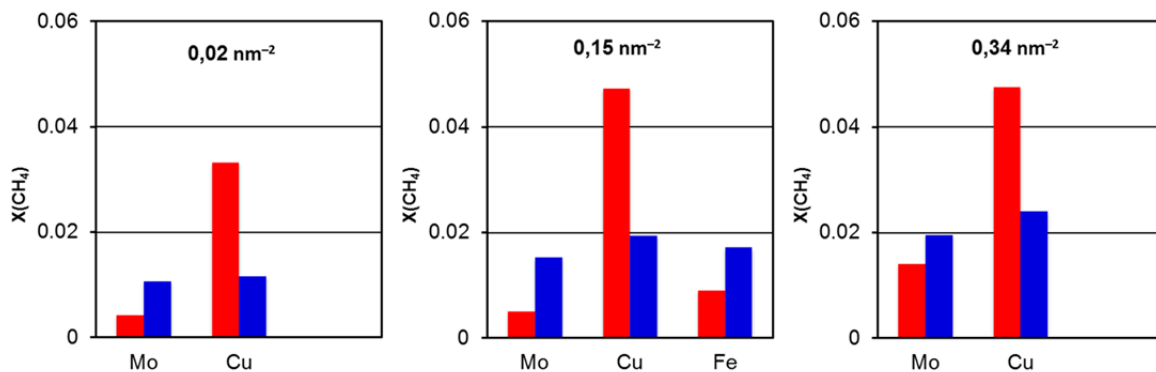


Abbildung 4. Methanumsatz im System M/SiC für verschiedene Aktivmetalle und Zentrendichten bei Variation des Oxidationsmittels (■:N₂O, ■:O₂; T: 600 °C; τ_{mod}: 7,2 g·s·ml⁻¹).

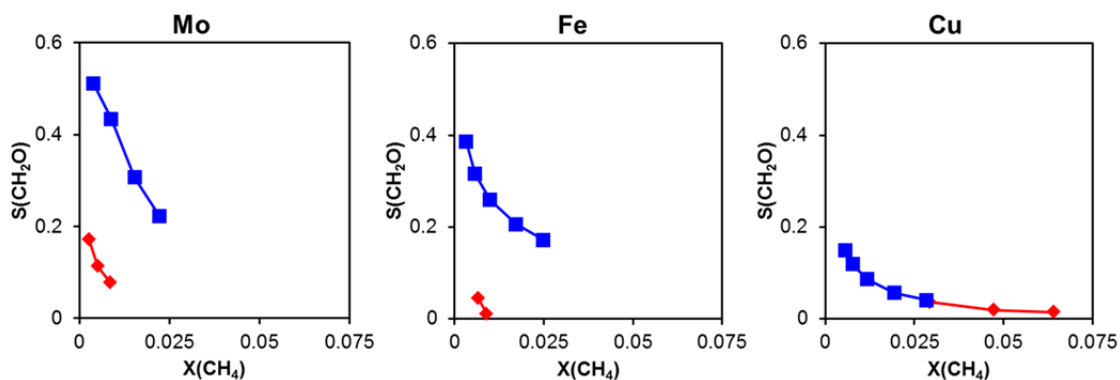


Abbildung 5. Einfluss des Oxidationsmittels auf das Aktivitäts/Selektivitäts-Verhalten für verschiedene 0,15 M/SiC-Katalysatoren (■:N₂O, ■:O₂; T: 600 °C).

Im System Cu/SiC wird durch Einsatz von N₂O eine Aktivitätssteigerung erreicht, die jedoch mit steigender Zentrendichte geringer wird (Abbildung 4). Ein entgegengesetzter Effekt wird im System Mo/SiC beobachtet, bei dem im Vergleich zu O₂ eine geringere Aktivität im Fall von N₂O beobachtet wird. Für die Probe 0,15 Fe/SiC bewirkt N₂O eine Verringerung des Methan-Umsatzes analog zur Probe 0,15 Mo/SiC. Im Fall von O₂ ist bei vergleichbaren Methan-Umsätzen eine Steigerung der CH₂O-Selektivität in der Reihenfolge Cu < Fe < Mo festzustellen (Abbildung 5). Dieser Trend wurde bereits aus Abbildung 3 abgeleitet. Durch N₂O verringert sich die CH₂O-Selektivität für die Proben Mo/SiC und Fe/SiC. Dagegen ist für das System Cu/SiC kein Unterschied zwischen O₂ und N₂O zu beobachten. Wie die geringen CH₂O-Selektivitäten zeigen, ist in diesem System die Totaloxidation begünstigt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass - im Unterschied zur derzeit noch dominierenden erfahrungsbasierten Methodik - die statistische Analyse als wissenschaftliche Methode zu einer zeiteffektiven, gezielten Katalysatorentwicklung führen kann. Zum ersten Mal wurde eine mathematische Methode zur Analyse von Literaturdaten zum Auffinden von Parametern, die die katalytischen Eigenschaften bei der selektiven Methanoxidation zu Formaldehyd/Methanol bestimmen, entwickelt und angewandt. Sie hat damit das Potential, sich als allgemeine Methode zum Auffinden neuer Katalysator-„Entdeckungen“ zu etablieren.

Mit dem Auffinden von SiC war die Suche nach einem inerten Trägermaterial erfolgreich. Im Vergleich mit allen bisher in der Literatur beschriebenen Trägern zeichnet sich SiC durch eine nur sehr geringe katalytische Wirkung aus. Mit SiC als Trägermaterial war es deshalb möglich, die beobachteten katalytischen Effekte bei der selektiven Methanoxidation allein auf die Eigenschaften der aktiven Zentren zurückzuführen.

Ziel im Arbeitspaket 5 war es, poröse Trägermaterialien herzustellen und diese mit maßgeschneiderten Funktionalisierungsmethoden in effektive Katalysatoren für die Selektivoxidation von Methan zu Formaldehyd umzuwandeln. Nach Literaturanalyse sowie Voruntersuchungen zum Einfluss der Porengröße des Trägermaterials auf die Ausbildung von Aktivspezies, wurde das mesoporöse „Santa Barbara Amorphous“ Material Nummer 15 (SBA-15) als Leitstruktur für Trägermaterialien identifiziert. Diese Materialtypen zeichnen sich vor allem durch ihre große spezifische Oberfläche (700-1100 m²/g) als auch durch die geringe Fähigkeit Methan zu aktivieren aus. Die große Oberfläche ermöglicht, dass molekulare Aktivspezies in hoher Konzentration und Dispersion erzeugt werden können, wodurch deren Agglomeration verhindert wird. Weiterhin sind die Materialien im bevorzugten Temperaturbereich von 575 bis 650 °C stabil, in dem die Selektivoxidation von Methan zu Formaldehyd durchgeführt wird. Als effektive Methode für die Erzeugung molekularer Aktivzentren hat sich das „Grafting“ erwiesen, wodurch vornehmlich Vanadium (V) als katalytisch aktives Zentrum erhalten werden kann. Es wurde eine Reihe von M-SBA-15 (M = Dotierungen von Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) abgeleiteten Materialien mit neuen Eigenschaften synthetisiert und Untersuchungen zur Einflussnahme der Dotierelemente auf die V-Aktivzentren angeschlossen.

Im Vergleich zu reinem SBA-15 wird durch die Dotierung mit den genannten Metallen die Ausbildung der SBA-15 Leitstruktur teilweise gehemmt bzw. unterdrückt. Es wurden stets Materialien ausgebildet, welche größere Poren und geringere Oberflächen aufweisen als SBA-15. Die gezielte Abscheidung molekularer V-Spezies erfolgt nach der erwähnten „Grafting-Methode“ bei der Vanadylacetylacetonat, gelöst in Toluol, an einzelne Oberflächengruppen der Trägermaterialien chemisch gebunden und durch eine nachfolgende Kalzinierung in Luft in die gewünschten VO_x-Aktivspezies überführt wird. Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) konnte bewiesen werden, dass für V/SBA-15 ausschließlich eine molekulare V-Verteilung vorliegt. Auf diese Weise konnte ebenfalls sichergestellt werden, dass ausschließlich monomere bzw. kleine oligomere VO_x-Spezies an der Oberfläche der M-SBA-15 Materialien ausgebildet wurden. Die Vanadium-Oberflächendichte der Katalysatoren lag für alle Materialien im Bereich zwischen 0,40-0,53 V-Atome pro nm², was einem Gesamt-V-Gehalt von 1,7-2,4 °Gew.% entspricht.

Die Untersuchungen hinsichtlich der katalytischen Aktivität wurden in einem Durchflussreaktor in einem elektrisch beheizten Rohr-Ofen durchgeführt. Da die Oxidation von Methan zu CO und/oder CO₂ eine exotherme Reaktion ist und es ggf. zur Überhitzung des Katalysators kommen kann, wurde im Rahmen des Projekts ein spezieller Teststand entwickelt, der den Ofen durch ein Thermoelement im Katalysatorbett permanent bei der gewünschten Reaktionstemperatur hält. Erste Untersuchungen am Referenzkatalysator dienten zur Einstellung der optimalen Reaktionsparameter, um anschließend ein Screening mit den neuartigen Katalysatoren bestmöglich durchführen zu können. Das Screening wurde bei 650 °C und einer konstanten Raumgeschwindigkeit von 720.000 l kg_{Kat}⁻¹ h⁻¹ sowie bei verschiedenen Methan-Sauerstoff-Verhältnissen durchgeführt (Abbildung 6). Hierbei stellte sich heraus, dass V/Co-SBA-15 und V/Mn-SBA-15 nur sehr geringe Mengen CH₄ umsetzen und zudem eine moderate bis schlechte CH₂O-Selektivität aufweisen. Bei V/Ni-SBA-15 erfolgt nur bei einem Sauerstoffanteil von 5% eine selektive Oxidation zu CH₂O. Bei höherem Sauerstoffanteil konnte

CH₂O nicht mehr nachgewiesen werden. Als Reaktionsprodukte wurden ausschließlich H₂, CO und CO₂ detektiert.

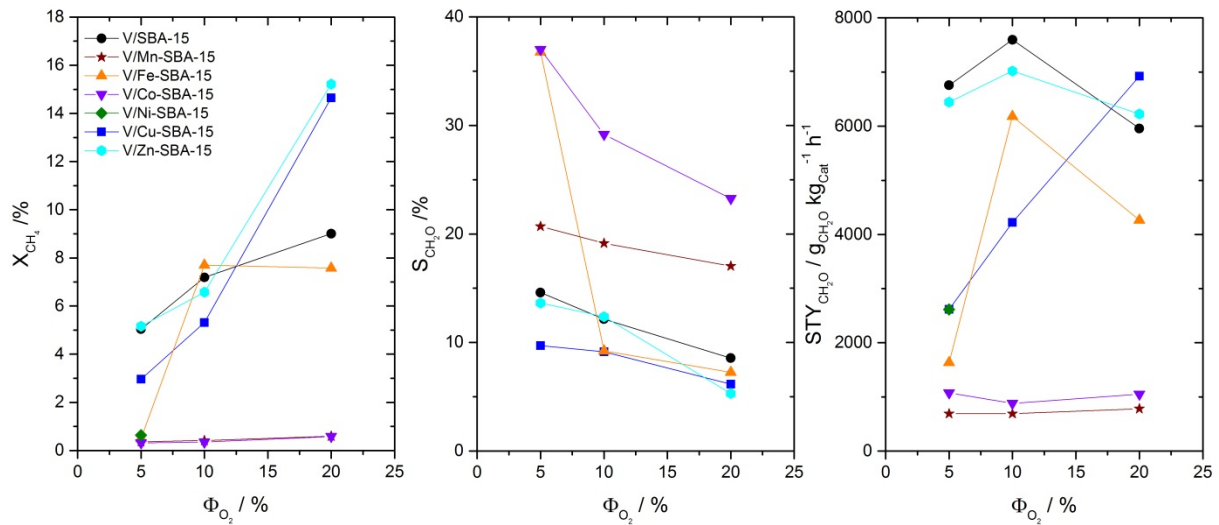


Abbildung 6. Methanumsatz (X_{CH_4}), Selektivität zu CH₂O (S_{CH_2O}) und Raum-Zeit-Ausbeute CH₂O (STY_{CH_2O}) verschiedener V/M-SBA-15-Katalysatoren in der Selektivoxidation von CH₄ zu CH₂O in Abhängigkeit von den O₂-Anteilen im Feed-Gas (Φ_{O_2}); Raumgeschwindigkeit: 720.000 l kg_{kat}⁻¹ h⁻¹ bei 650 °C.

V/Zn-SBA-15 zeigt eine sehr ähnliche Fähigkeit zur selektiven Methanoxidation wie V/SBA-15 bei $\Phi_{O_2} = 5\%$. Ein deutlicherer Aktivitätsunterschied zwischen den beiden Katalysatoren konnte bei einem Sauerstoffanteil von $\Phi_{O_2} = 20\%$ im Feed-Gas beobachtet werden. Hier zeigte V/Zn-SBA-15 einen nahezu doppelt so großen Methanumsatz wie V/SBA-15, jedoch verringerte sich die Selektivität zu CH₂O sehr stark, so dass die Produktivität unter diesen Bedingungen mit der von V/SBA-15 vergleichbar war. Basierend auf den Ergebnissen der Screening-Versuche wurden V/SBA-15 und V/Zn-SBA-15 tiefergehend untersucht. Zum einen wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Methanumsatz und zum anderen die Beimischung von Wasser bei einer konstanten Temperatur von 610 °C und einem CH₄:O₂-Feed von 9:1 untersucht.

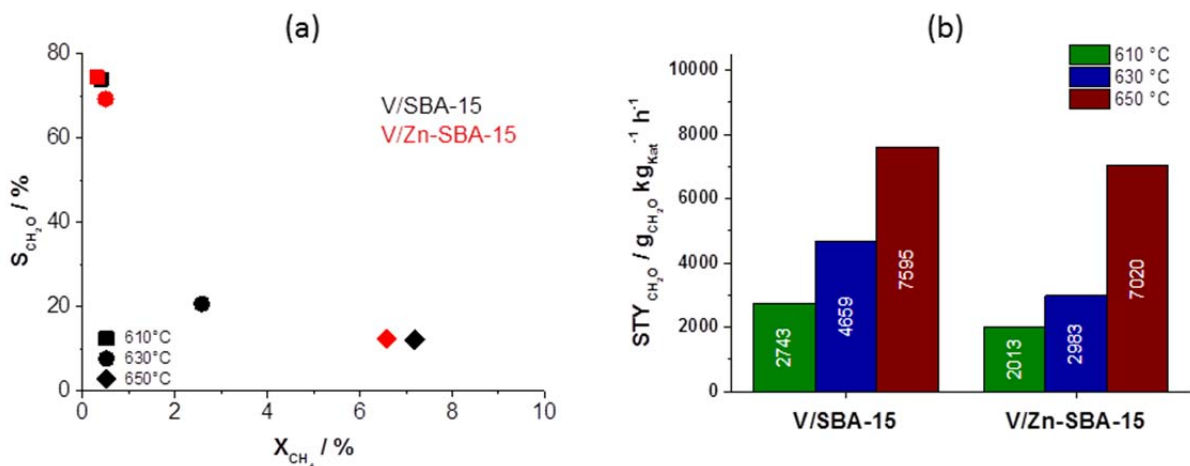


Abbildung 7. S_{CH_2O} in Abhängigkeit von X_{CH_4} (a) sowie STY_{CH_2O} (b) von V/SBA-15 und V/Zn-SBA-15 in der Selektivoxidation von CH₄ zu CH₂O bei einer Raumgeschwindigkeit von 720.000 l kg_{kat}⁻¹ h⁻¹ bei 650 °C.

Wie aus Abbildung 7a zu erkennen, zeigen die beiden Katalysatoren mit steigendem Methanumsatz eine sinkende CH_2O -Selektivität, was durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur und der damit verbundenen Zersetzung des gebildeten CH_2O zu CO zusammenhängt. Sowohl mit V/SBA-15 als auch mit V/Zn-SBA-15 konnte bei $650\text{ }^\circ\text{C}$ eine höhere Raum-Zeit-Ausbeute, als bisher aus der Literatur¹ bekannt ($6600\text{ g}_{\text{CH}_2\text{O}}\text{ kg}_{\text{kat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$) erzielt werden (Abbildung 7b). Eine weitere Erhöhung der Selektivität bei vergleichbarem Methanumsatz wurde durch die Beimischung von Wasser zum Feed-Gas erreicht. Dabei ergab sich für beide Katalysatoren ein optimaler Wasseranteil, bei dem die höchste Produktivität beobachtet wurde. Auf diese Weise konnte die Raum-Zeit-Ausbeute bei V/Zn-SBA-15 verfünffacht werden.

Bemerkenswert ist, dass die beiden Katalysatoren V/SBA-15 und V/Zn-SBA-15 eine völlig unterschiedliche Anfangsdynamik während der katalytischen Testung zeigen (Abbildung 8). Während V/SBA-15 bereits nach 30 min einen stabilen Zustand erreicht, tritt bei V/Zn-SBA-15 nach etwa 45 min ein deutlicher Sprung auf und erst danach wird ein konstanter Zustand erreicht. Mit dem dann erhöhten Methanumsatz sinkt allerdings die CH_2O -Selektivität zugunsten einer höheren CO -Selektivität.

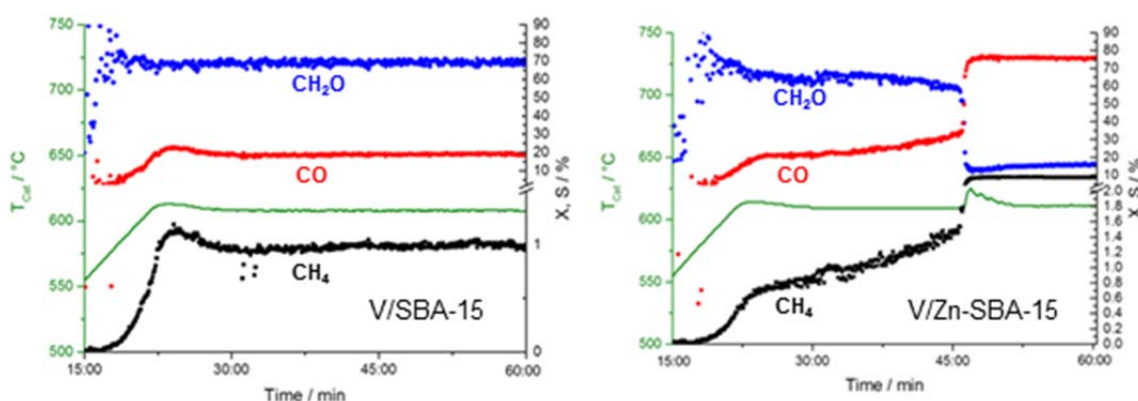


Abbildung 8. Methanumsatz (X_{CH_4}) und Selektivität zu CH_2O ($S_{\text{CH}_2\text{O}}$) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für V/SBA-15 und V/Zn-SBA-15 in der in der Selektivoxidation von CH_4 zu CH_2O (Feed-Gas: 10,2 Vol% H_2O , $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 9:1$; Raumgeschwindigkeit: $720.000\text{ l kg}_{\text{kat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$ bei $610\text{ }^\circ\text{C}$).

Es ist zu vermuten, dass sich die Struktur des Zn-SBA-15-Trägers während der Testung verändert, zumal XRD- und TEM-Untersuchungen zeigten, dass in V/Zn-SBA-15 keine SBA-15-Struktur selbst im frischen Katalysator vorliegt. Für die Aufklärung dieser Phänomene sind noch weitere Untersuchungen erforderlich.

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass im Rahmen des Projekts neuartige Katalysatoren für die selektive Oxidation von CH_4 zu CH_2O auf der Basis Metall-dotierter SBA-15-Materialien entwickelt wurden, wobei sich ein starker Einfluss des Dotierungsmetalls auf die katalytisch aktiven V-Zentren und somit auf die Aktivität sowie die Selektivität zeigte. Die Dotierung mit Zn hat einen positiven Einfluss auf die Produktivität und Aktivität bei tiefen Temperaturen. In Abbildung 9 ist noch einmal veranschaulicht, wie sich die besten Katalysatoren V/SBA-15 und V/Zn-SBA-15 hinsichtlich der erreichten Leistungsparameter im Vergleich mit anderen Katalysatoren für die selektive Methanoxidation einordnen. Die für eine potentielle industrielle Anwendung interessanten Bereiche sind blau eingerahmt. Diese Übersicht wurde für einen Übersichtsartikel zur Umwandlung von Methan zu höheren Kohlenwasserstoffen und Oxygenaten erarbeitet, der im Rahmen der Projektbearbeitung entstand.² Damit wird klar, dass selbst die bislang besten Katalysatoren von einer möglichen praktischen Nutzung noch weit entfernt sind. Allerdings scheint die Nutzung mesoporöser

¹ L. D. Nguen, S. Loridant, H. Launay, A. Pigamo, J. L. Dubois, J. M. M. Millet, *J. Catal.* **2006**, 237, 38-48.

² E. V. Kondratenko, T. Peppel, D. Seeburg, V. A. Kondratenko, N. Kalevaru, A. Martin, S. Wohlrab, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7, 366-381.

Materialien als Träger neue Möglichkeiten für die Entwicklung effektiverer Katalysatoren zu eröffnen.

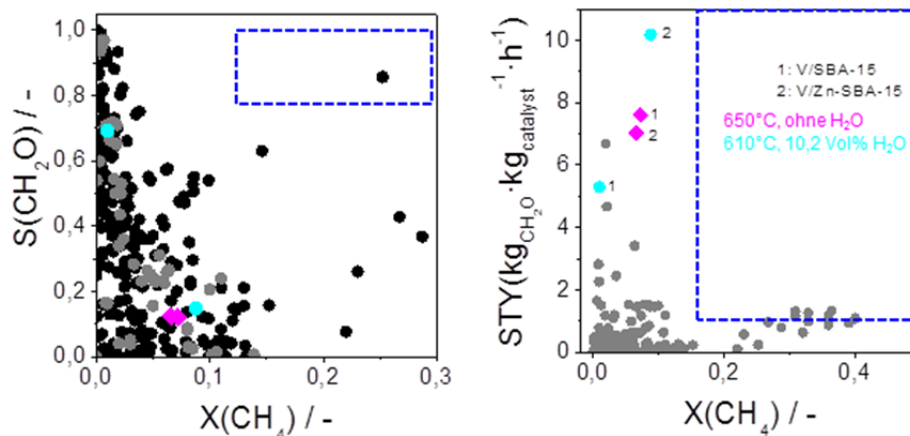


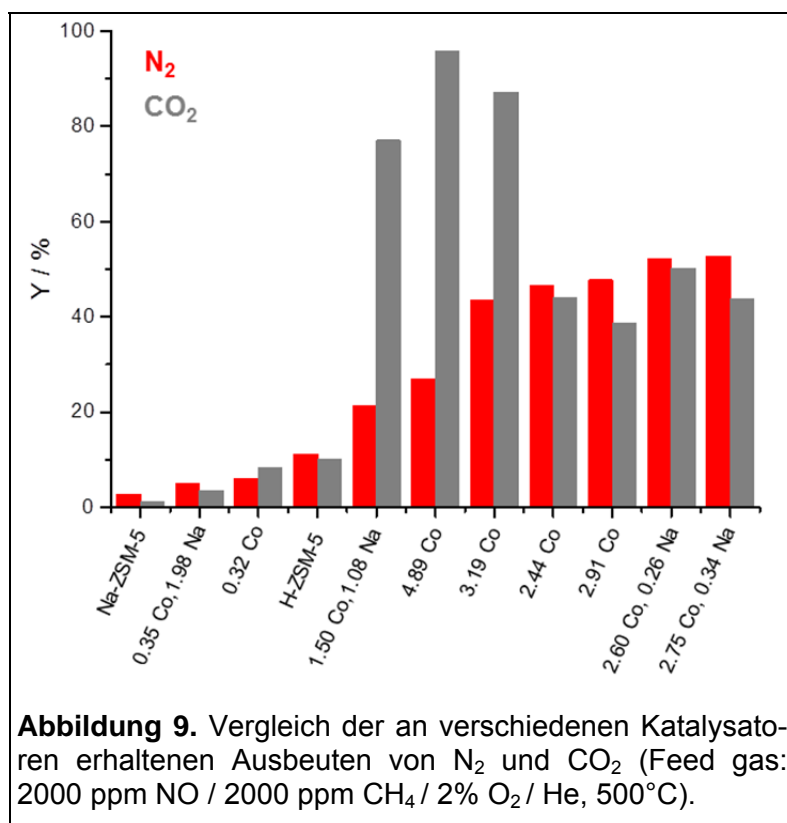
Abbildung 9. Selektivität zu CH_2O (S) und Raum-Zeit-Ausbeute (STY) von CH_2O erhalten an verschiedenen Katalysatoren bei unterschiedlichen Methanumsatzgraden (X). Die grauen Punkte im linken Bild zeigen Ergebnisse von Studien nach, die schwarzen vor 2010.²

3.2. Selektive katalytische Reduktion von NO_x mit Methan (CH_4 -SCR)

Nachdem es nicht gelang die in der Literatur beschriebenen Resultate zur Methanoxidation bei tiefen Temperaturen an Zeolith-basierten Metallkatalysatoren zu reproduzieren, wurde entschieden, eine andere Reaktion unter Beteiligung von Methan zu untersuchen, nämlich die selektive katalytische Reduktion (SCR) von Stickoxiden (NO_x) an Co-haltigen Zeolithen (CH_4 -SCR). Während für stationäre und mobile Quellen (Anlagen, Nutzfahrzeuge, Autos) vorwiegend Ammoniak als Reduktionsmittel für NO_x eingesetzt wird, wäre Methan als Reduktionsmittel in Gaskraftwerken, in denen es ohnehin zur Energiegewinnung eingesetzt wird, eine interessante Alternative. Problematisch ist dabei der vorhandene Überschuss an Sauerstoff, weil dieser eher die Oxidation des Methans befördert. Deshalb sind Katalysatoren erforderlich, die eine hohe Stickstoffselektivität aufweisen. Aus der Literatur ist bekannt, dass Co-Zeolithe, insbesondere Co-ZSM-5, aktiv und selektiv in der CH_4 -SCR sind.

Allerdings gibt es widersprüchliche Aussagen zum Mechanismus der CH_4 -SCR an Co-Zeolithen. Da jedoch für die Verbesserung der Leistung solcher Katalysatoren sowohl die Kenntnis von Struktur-Wirkungsbeziehungen als auch die Identifizierung der katalytisch aktiven Zentren unabdingbar ist, wurden im Rahmen dieses Arbeitspaketes mechanistische Fragestellungen dieser Reaktion an Co-ZSM-5 mittels verschiedener *in situ*- und *operando*-spektroskopischer Methoden untersucht. Zudem erfolgte (in Kooperation mit der AG Martin) die katalytische Testung in einem Festbettreaktor im Temperaturbereich 200 - 600°C. Für die Untersuchungen wurden verschiedene Co-ZSM-5-Katalysatoren mit Beladungen zwischen 0,3 und 5,0 Masse% über Ionenaustausch mit Co-nitrat bzw. -acetat-Lösungen hergestellt und anschließend in Luft bei 500°C kalziniert (Probenbezeichnung: 0,32 Co = 0,32 Masse% Co/ZSM-5). Für den Austausch wurden sowohl NH_4 -ZSM-5 (Si/Al = 11,7) als auch Na-ZSM-5 (Si/Al=13,5) eingesetzt.

Die Ergebnisse der katalytischen Tests für eine Auswahl verschiedener Katalysatoren sind in Abbildung 9 zusammengefasst, wobei der Übersichtlichkeit wegen die jeweiligen Ausbeuten von Stickstoff und CO_2 gezeigt sind. Im Allgemeinen nimmt die Aktivität mit steigendem Co-Gehalt zu, wobei Katalysatoren mit Co-Gehalten zwischen 2,5 - 2,9 % die besten Ergebnisse liefern. Katalysatoren mit höheren Co-Gehalten produzieren wesentlich mehr CO_2 als Stickstoff, d. h., dass eher die Methanoxidation denn die NO-Reduktion erfolgt. Die Co-freien Zeolithe NH_4 -ZSM-5 und Na-ZSM-5 weisen geringe Aktivitäten auf, die offenbar auf die Fe-Verunreinigungen zurückzuführen sind, wobei Na-ZSM-5 weniger aktiv als H-ZSM-5 ist.



Es ist bekannt, dass Co im Zeolith-Gitter unterschiedliche Positionen einnehmen kann, was durch das Si/Al-Verhältnis und der damit erzeugten Konzentration von Brønsted-aziden Zentren gesteuert werden kann. Letztlich ergibt sich daraus die Anzahl der möglichen Austauschpositionen für Co(II).³ Darüber hinaus können sich bei vollständigem Austausch aller Brønsted-azider Zentren und hoher Co-Konzentration auch agglomerierte CoO_x-Spezies bilden. Um Informationen zum Austauschgrad und zur Natur der Co-Spezies zu erhalten, wurde deshalb zum einen die Azidität mittels Pyridin-Adsorption und zum anderen die Art der Co(II)-Spezies mittels CO-Adsorption bei tiefer Temperatur ermittelt (Abbildung 10).

Dabei stellte sich heraus, dass bei allen Proben noch Brønsted-azide Zentren (Bande bei 1544 cm⁻¹) nachweisbar waren (Abbildung 10a). Während bei geringer Co-Konzentration die Intensität dieser Bande im Vergleich zum H-ZSM-5 wie erwartet geringfügig abnahm und durch den Eintausch von Co(II) neue Lewis-azide Zentren (Banden bei 1450/1610 cm⁻¹) erzeugt wurden, konnte selbst bei deutlich höheren Co-Konzentrationen kein vollständiger Austausch erreicht werden. Die beobachteten Intensitäten der charakteristischen Banden für Brønsted- und Lewis-azide Zentren korrelieren auch nicht mit den Co-Gehalten.

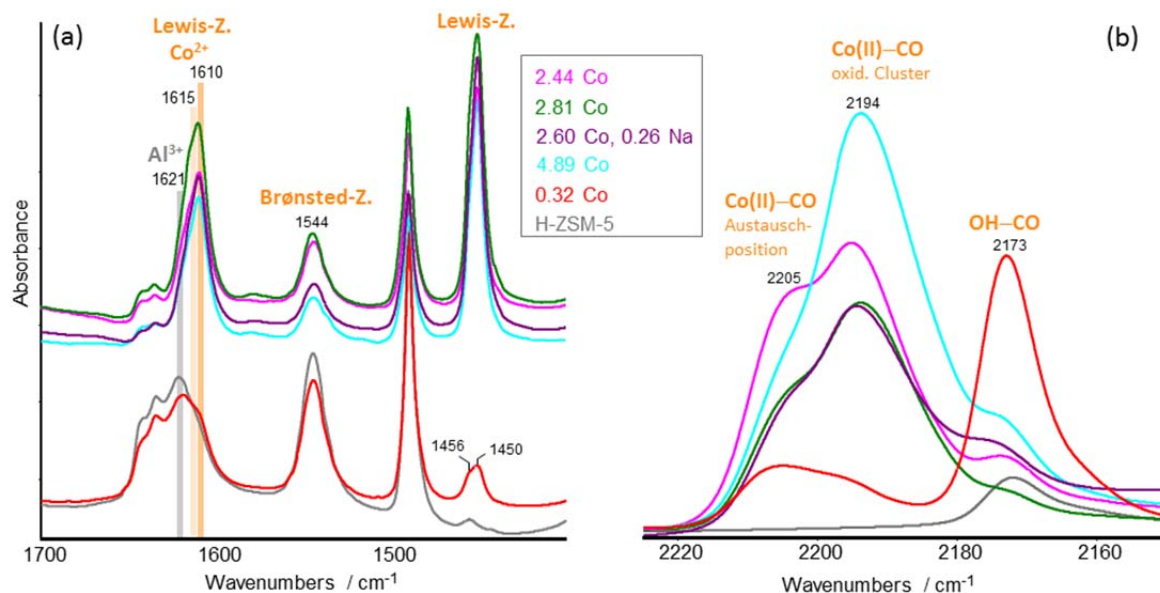


Abbildung 10. Pyridin-Adsorbatspektren bei 200°C (a) und CO-Adsorbatspektren bei -60°C (b) ausgewählter Katalysatoren.

³ J. Dědeček, D. Kaucký, B. Wichterlová, O. Gonsiorová, *Phys. Chem Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5406-5413.

Das deutet darauf hin, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen für den Ionenaustausch gewissermaßen ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Dabei werden auch die Na-Ionen beim Na-ZSM-5 (2,26 Masse% Na) bei höheren Co-Gehalten weitgehend ausgetauscht. Dass der eigentliche Austauschprozess wesentlich komplexer ist, und Brønstedazide Zentren durch Hydrolyse von zunächst gebildeten $-\text{Si}-\text{O}^-\text{Co}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_n-\text{Al}-$ Spezies entstehen, wurde auch bei Co-Mordeniten beschrieben.⁴ Es ist deshalb auch nicht erstaunlich, dass bei der CO-Adsorption neben Co(II) auf Austauschplätzen (Bande bei 2205 cm^{-1}) auch solches in oxidischen Clustern (Bande bei 2194 cm^{-1}) nachweisbar war,⁵ letzteres vor allem in der Probe mit dem höchsten Co-Gehalt (Abbildung 10b). Allerdings ist selbst in der 0.32 Co-Probe neben vorwiegend Co(II) auf Austauschplätzen auch ein gewisser Anteil von Co(II) in Form oxidischer Cluster vorhanden.

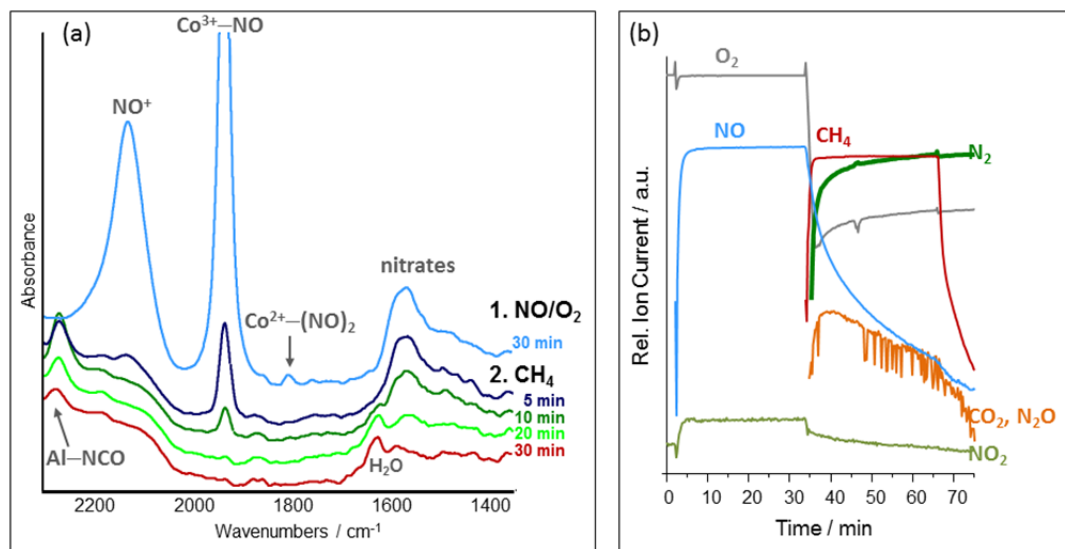


Abbildung 11. *Operando*-DRIFTS-Spektren von 2.84 Co bei 350°C erhalten nach Behandlung mit $\text{NO}/\text{O}_2/\text{He}$ und CH_4/He (a) sowie simultan gemessene MS-Profile (b).

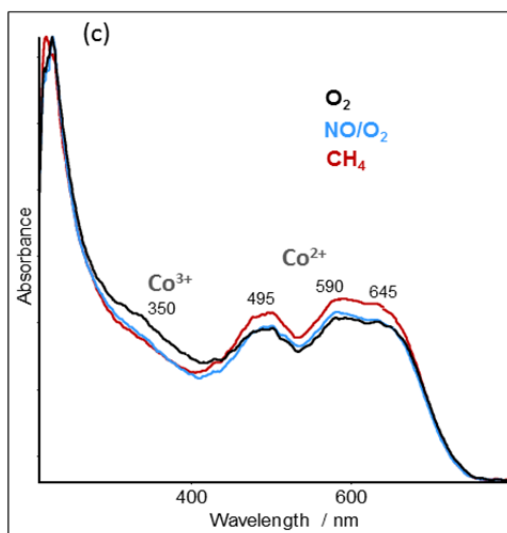


Abbildung 11c. Simultan gemessene UV-vis-Spektren nach oxidativer Vorbehandlung, nach $\text{NO}/\text{O}_2/\text{He}$ und nachfolgend CH_4/He (vergl. Abbildung 11a).

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurden *operando*-DRIFTS/UV-vis/MS-Experimente durchgeführt. Dies ermöglicht die simultane Verfolgung der Adsorbat-Bildung an der Katalysatoroberfläche (DRIFTS), der Änderungen der Co-Oxidationsstufe (UV-vis) sowie der Produktbildung (MS). Nach oxidativer Vorbehandlung des Katalysators bei 450°C , wurde er zunächst bei 350°C mit $\text{NO}/\text{O}_2/\text{He}$ 30 min behandelt und anschließend 30 min mit CH_4/He , um die Reaktivität der gebildeten Adsorbate gegenüber Methan zu untersuchen. Die erhaltenen DRIFTS-Spektren sind in Abbildung 11a, die simultan gemessenen MS-Profile von Edukten und Produkten in Abbildung 11b und die entsprechenden UV-vis-Spektren nach oxidativer Vorbehandlung sowie Behandlung mit $\text{NO}/\text{O}_2/\text{He}$ und CH_4/He (jeweils nach He-Spülung) in Abbildung 11c, dargestellt.

In den DRIFT-Spektren sind typische Banden von NO^+ sowie Co(III) und Co(II)-Nitrosylen zu erkennen. Die breite Bande um 1570 cm^{-1} , deren Inten-

⁴ M. C. Campa, I. Luisetto, D. Pietrogioacomi, V. Indovina, *Appl. Catal. B: Environ.* **2003**, *46*, 511-522.

⁵ K. Góra-Marek, B. Gil, M. Śliwa, J. Datka, *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, *330*, 33-42.

sität unter $\text{NO}/\text{O}_2/\text{He}$ ansteigt, in Gegenwart von Methan aber wieder abnimmt, stammt von adsorbierten Nitrato-Spezies. Das bedeutet, dass die Nitrate durch Methan reduziert werden, wobei sich auch Wasser bildet, welches teilweise adsorbiert vorliegt. Zusätzlich tritt eine Bande um 2270 cm^{-1} auf, die von an Al-Kationen adsorbierten Isocyanat-Spezies stammt, welche offenbar als Intermediate für die N_2 -Bildung agieren. Aus den MS-Profilen (Abbildung 11b) ist auch ersichtlich, dass die N_2 -Bildung mit dem Umschalten auf CH_4/He einsetzt.

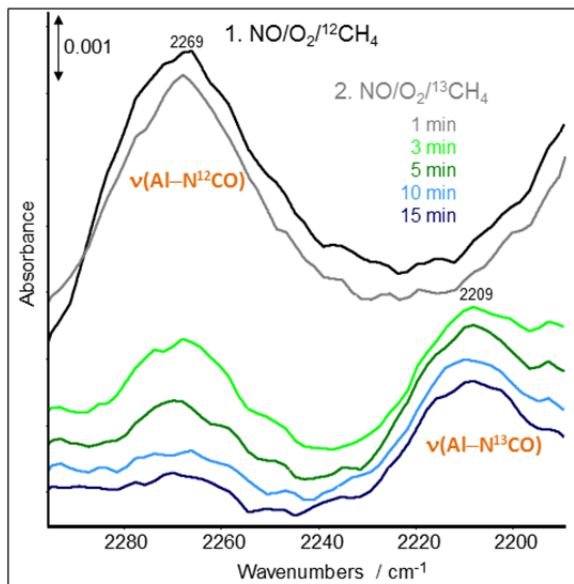


Abbildung 12. *In situ* DRIFTS-Spektren von 2.84 Co bei 350°C nach 30 min Behandlung mit $\text{NO}/\text{O}_2/^{12}\text{CH}_4/\text{He}$ und Umschalten auf $\text{NO}/\text{O}_2/^{13}\text{CH}_4/\text{He}$.

mit $\text{NO}/\text{O}_2/^{12}\text{CH}_4/\text{He}$ und Umschalten auf $\text{NO}/\text{O}_2/^{13}\text{CH}_4/\text{He}$ sind in Abbildung 12 dargestellt. Bereits nach 3 min ist eine deutliche Intensitätsminderung der $\text{Al-N}^{12}\text{CO}$ -Bande zu erkennen, wobei eine neue Bande bei 2209 cm^{-1} erscheint, was bei einem schnellen Isotopenaustausch auch zu erwarten ist. Damit konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei den Isocyanaten um aktive Intermediate handelt. Dass die N_2 -Bildung durch Reaktion von Nitrat- mit Isocyanat-Spezies stattfindet, wurde auch mittels TG-DSC-MS des 2.81Co-Katalysators, der mit $\text{Na}^{15}\text{NO}_3$ und NaOCN imprägniert wurde, nachgewiesen. Beim Aufheizen wurde zwischen $275\text{--}280^\circ\text{C}$ ein Masseverlust verbunden mit einem exothermen Effekt beobachtet, wobei massenspektrometrisch $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ ($m/z=29$) und ^{15}N ($m/z=15$) nachgewiesen werden konnten. Bei einem auf gleiche Weise imprägnierten Co-freien Zeolithen wurde erst bei 450°C die Bildung von $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ beobachtet, was die katalytische Wirkung von Co zusätzlich bestätigte.

Während mittels CO-Adsorption die Co(II)-Spezies gut charakterisiert werden können, gelingt das für Co(III)-Spezies mittels NO-Adsorption (vergl. Abbildung 11a). In den DRIFTS-Spektren sind entsprechende Co(II)-Nitrosyle unter Reaktionsbedingungen praktisch nicht sichtbar. Da mittels DRIFTS eher die oberflächennahen Bereiche erfasst werden, ist eine komplexe Charakterisierung des Katalysators (Oberfläche und Volumen) jedoch erschwert. Deshalb wurden für die Beobachtung der reaktionsbedingten Veränderungen der Co(III)/Co(II)-Nitrosyle und eine genaue Identifizierung der adsorbierten Nitratspezies auch entsprechende *in situ*-FTIR-Untersuchungen in Transmission durchgeführt.

In Abbildung 13a sind die *in situ* FTIR-Spektren verschiedener Katalysatoren gezeigt, die nach oxidativer Vorbehandlung und nach jeweils 5 und 10 min Behandlung mit $\text{NO}/\text{O}_2/\text{He}$ bei 350°C erhalten wurden. Auf die Darstellung der Spektren gemessen nach Behandlung mit CH_4/He wurde verzichtet, da lediglich eine geringfügige Abnahme der Nitrat-Banden beobachtet wurde. Die Banden der gebildeten Co-Nitrosyle verschwinden dabei, weil diese nur

In den UV-vis-Spektren ist nach oxidativer Vorbehandlung eine breite Bande um 350 nm sichtbar, die Co(III) zuzuordnen ist (Abbildung 11c). Daneben ist das charakteristische Banden-Triplett von Co(II) zu beobachten. Nach 30 min Behandlung mit $\text{NO}/\text{O}_2/\text{He}$ ist die Co(III)-Bande verschwunden. Offenbar erfolgt die Nitrat-Bildung durch katalytische Oxidation von NO an Co(III)-Zentren, wobei letztere zu Co(II) reduziert werden. Nach Behandlung mit Methan werden die Co(II)-Banden intensiver, was auf die Reduktion der an Co(II)-Zentren adsorbierten Nitratspezies zurückzuführen ist.

Um zu klären, ob es sich bei den Isocyanaten um aktive Spezies handelt, wurden Isotopenaustauschexperimente durchgeführt. Dabei wird nach Erreichen eines stationären Zustands bei Exposition des Katalysators mit nichtmarkiertem Feed auf den isotopenmarkierten Feed umgeschaltet, und die zeitlichen Veränderungen (Bandenverschiebung durch Isotopenaustausch) in den DRIFTS-Spektren verfolgt. Die entsprechenden Spektren, erhalten nach 30 min Behandlung des Katalysators

unter Feed stabil sind und NO durch Methan praktisch verdrängt wird. Um die spektroskopischen Befunde mit der katalytischen Leistung der entsprechenden Katalysatoren korrelieren zu können, sind in Abbildung 13b die bei 500°C für die einzelnen Katalysatoren erhaltenen Ausbeuten von N₂ und CO₂ dargestellt.

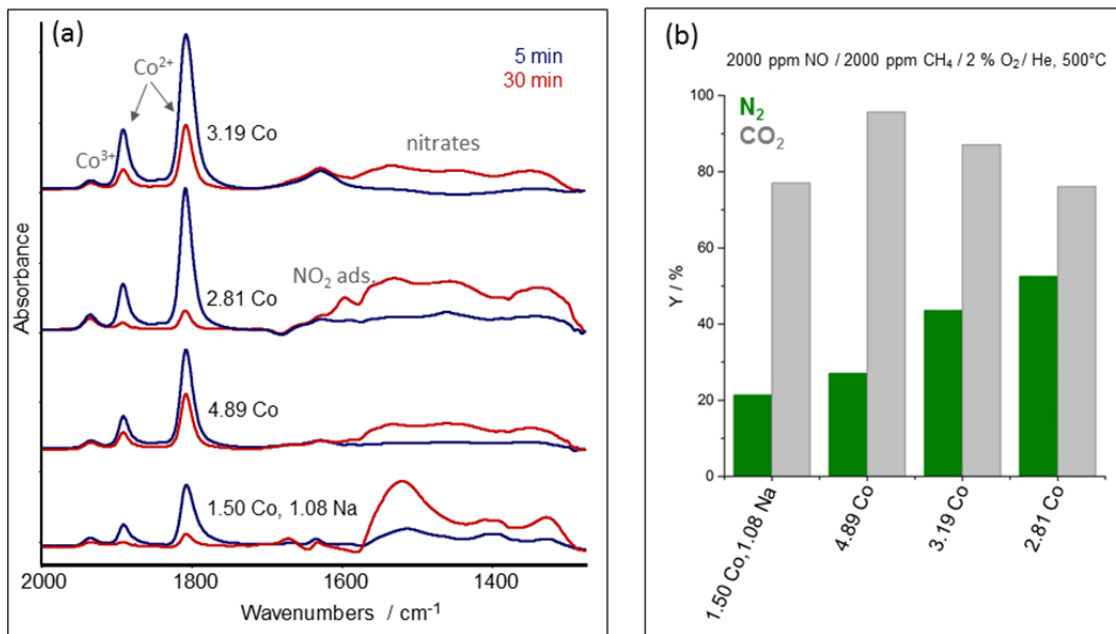
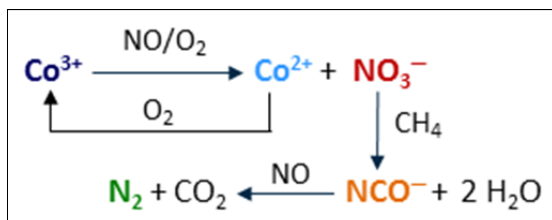


Abbildung 13. *In situ* FTIR-Spektren verschiedener Katalysatoren bei 350°C, gemessen nach 5 und 30 min Behandlung mit NO/O₂/He (a) und erhaltenen Ausbeuten von N₂ und CO₂ bei katalytischen Tests (b).

Anders als bei den DRIFTS-Spektren sind neben den Banden von Co(III)- auch Banden der Co(II)-Dinitrosyle deutlich sichtbar, wobei die Intensität letzterer während der Adsorption infolge Adsorbat-Bildung deutlich abnimmt. Das bedeutet, dass die Adsorption der Nitrat-Spezies vornehmlich an Co(II)-Zentren erfolgt. Menge und Natur der adsorbierten Nitrat-Spezies sind unterschiedlich und hängen vom Katalysator bzw. dem Co-Gehalt ab. Dabei scheint es keine direkte Korrelation zwischen Ausmaß der Nitrat-Bildung und katalytischer Leistung zu geben. Während die Nitrat-Bildung bei 2.81 Co und dem Na-haltigen 1.50 Co am intensivsten ist, unterscheiden sich die katalytischen Parameter jedoch deutlich. Offenbar weisen nicht alle Nitratspezies eine vergleichbare Reaktivität gegenüber Methan auf. Zudem spielt die Redoxaktivität der jeweils vorhandenen Co-Spezies eine Rolle. Ein hoher Anteil an oxidischen Clustern wie bei 4.89 Co (vergl. Abbildung 10b), bewirkt eine verminderte Nitrat-Bildung, was sich letztlich negativ auf die N₂-Bildung auswirkt. An Katalysatoren mit geringem Co-Gehalt wird eine nur geringe Nitratbildung beobachtet, an Na-haltigen Katalysatoren mit geringem Co-Gehalt beobachtet man die Bildung von Natriumnitrat.



Schema 2. Schematische Darstellung des Mechanismus der CH₄-SCR.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass es aufgrund der komplexen Herangehensweise bezüglich der Katalysatorcharakterisierung insbesondere unter Reaktionsbedingungen mittels *operando*- und *in situ*-spektroskopischer Methoden gelungen ist, mechanistische Aspekte der CH₄-SCR aufzuklären (Schema 2). Dies trägt zum besseren Verständnis der Katalysatorwirkungsweise bei und liefert Ansätze für eine weitere Optimierung der Katalysatoreigenschaften.

3.3. Oxidative Kopplung von Methan mit Toluol zu Ethylbenzol und Styrol (OCTM)

Um die Wirkung der Katalysatoren in der OCTM zu untersuchen, musste zunächst sichergestellt werden, dass die Gasphasenreaktion hinreichend unterdrückt wird. Bei Temperaturen von etwa 800 °C können dadurch bereits signifikante Methan-Umsätze beobachtet werden. Die entsprechende C-H-Bindung an der Seitenkette von Toluol ist wesentlich leichter zu aktivieren und somit ist eine deutlich höhere Aktivität zu erwarten. Aus Literaturdaten ist bekannt, dass der Katalysator zwischen Quarzwolle platziert vorliegt, jedoch ist nichts zur Minimierung der Gasphasenreaktion beschrieben. So kann vor Erreichen des Katalysatorbetts ein nennenswerter Anteil an Sauerstoff bereits verbraucht werden. Außerdem können in der postkatalytischen Zone, die üblicherweise geringe Anteile an Sauerstoff enthält, thermische Reaktionen stattfinden wie die thermische Dehydrierung (Ethylbenzol zu Styrol), oder thermisches Cracking mit anschließenden Zerfalls- bzw. Rekombinationsreaktionen. Ein wesentlicher Indikator für Gasphasenreaktionen ist die Bildung von Xylole, Cresole, Phenol, Biphenyl und Benzaldehyd. Abbildung 14 zeigt, dass unbehandelte Inertmaterialien, die üblicherweise als Partikel im Katalysatorbett eingesetzt werden, bereits bei Temperaturen unterhalb der idealen Prozessbedingungen aktiv für die Totaloxidation von Toluol sind. Es wurden verschiedene Aufreinigungsmethoden angewendet, wobei eine weitere Behandlung mit Salzsäure zur Verminderung der Gasphasenreaktion führte. Dabei ist anzumerken, dass die Gasphasenreaktion in Abwesenheit von Inertpartikeln erst bei Temperaturen von 700 °C einsetzt und die Verringerung der Verweilzeit durch Verwendung von Inertpartikeln positiv auf die Unterdrückung der Gasphasenreaktion auswirkt. In Abwesenheit von Toluol ist der Sauerstoffumsatz gering und der Beitrag von Methan an der Aktivität zu vernachlässigen.

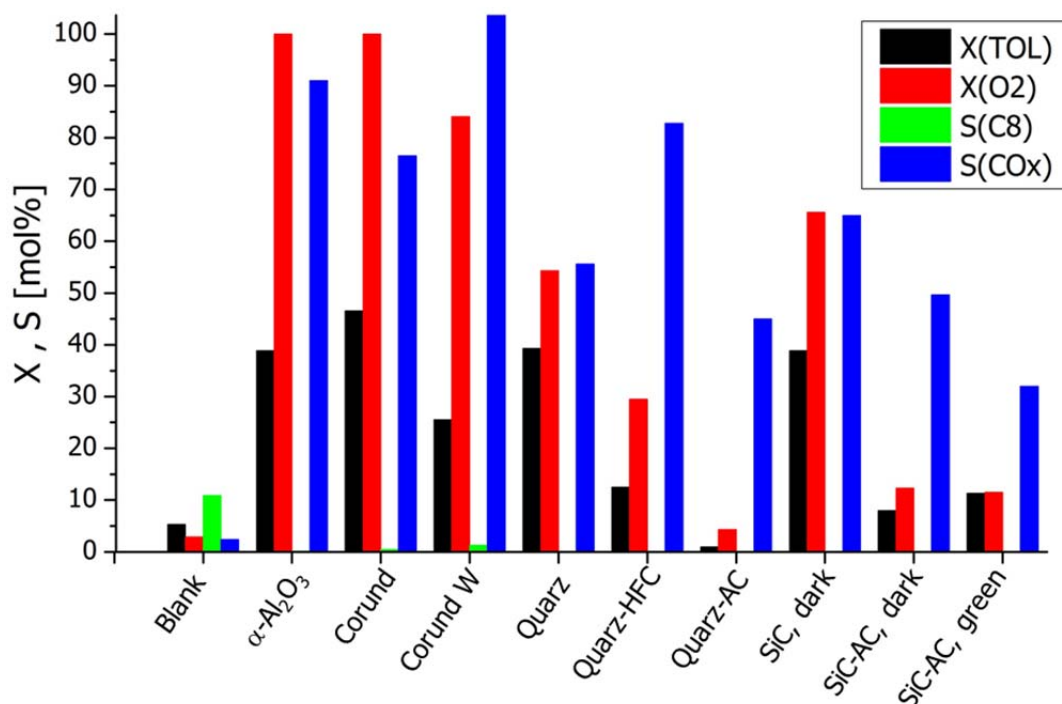


Abbildung 14. Effekt von Inertpartikeln (Bedingungen: 650°C, $V_{\text{ges}} = 11,4$ L/h, CH₄ : O₂ : TOL : N₂ = 10,2 : 2,5 : 1,0 : 8,5); W: gewaschen in H₂O und EtOH; HFC: waschen, Behandlung mit HF, Kalzinierung; AC: waschen, Behandlung in HNO₃-Lsg., Kalzinierung.

Zusätzlich wurde der Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Gasphasenreaktion untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass durch eine Erhöhung des Methanpartialdrucks die unselektiven Reaktionen von Toluol reduziert werden konnten. Weiterhin wurde durch einen 3-Zonenofen das Temperaturprofil optimiert, so dass der Reaktor bzw. der Gasstrom außerhalb der katalytischen Zone niedrigeren Temperaturen ausgesetzt war.

Eine weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde in Anwesenheit eines Katalysators vorgenommen. Eine Verdünnung des Katalysatorbetts mit Siliziumcarbid wirkte sich negativ auf die Ausbeute der Zielprodukte aus. Da die Geometrie des Reaktors und des Ofens nicht veränderbar sind, wurde der Einfluss der scheinbaren Gasgeschwindigkeit bei konstanter Kontaktzeit untersucht. Eine niedrige Gasgeschwindigkeit begünstigt mögliche Gasphasenreaktionen, da die Verweilzeit innerhalb des Reaktors erhöht wird. Eine hohe Gasgeschwindigkeit begünstigt die adiabatisch, exotherme Natur des Prozesses, da zur Aufrechterhaltung einer konstanten Kontaktzeit sowohl der Reaktandenstrom als auch die Menge an Katalysator erhöht werden müssen, was jedoch zur Folge hat, dass ein Einstellen der Katalysatorbetttemperatur nicht mehr möglich ist.

Tabelle 2 zeigt eine Auswahl von Katalysatoren, die im Rahmen eines Screenings untersucht wurden. Basierend auf den gewählten Reaktionsparametern scheint eine C₈-Ausbeute von bis zu 20 % möglich zu sein. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen, insbesondere durch Erhöhung des Verhältnisses von O₂:TOL von 2,6 auf 4,0, konnte eine Erhöhung der C₈-Ausbeute von bis zu 25 % bei proportionaler Erhöhung des Umsatzes beobachtet werden. In den ersten vier Zeilen der Tabelle 2 sind Referenzkatalysatoren für die oxidative Kopplung von Methan mit Toluol aufgeführt. Im Vergleich zur Literatur wurde für die Katalysatoren auf Basis von CaO eine um 30 % geringere C₈-Ausbeute bei 30% höherem Umsatz von Toluol erhalten. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für Katalysatoren auf Basis von Magnesiumoxid beobachtet. Die Ursachen dafür sind unklar. Allerdings zeigten eigene Untersuchungen mit verschiedenen Magnesiumoxiden sowie die Auswertung von Literaturdaten zur oxidativen Kopplung, dass die Morphologie des Magnesiumoxids von herausragender Bedeutung ist. Ferner haben andere Studien gezeigt, dass auch Verunreinigungen einen entscheidenden Einfluss haben können.

Tabelle 2. Toluol-Umsätze, C₈-Ausbeuten und C₈-Selektivitäten verschiedener Katalysatoren ($V_{\text{ges}} = 8,6 \text{ L/h}$, $\text{GHSV} = 16500 \text{ h}^{-1}$, $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{TOL} : \text{N}_2 = 14,5 : 2,9 : 1,0 : 11,7$ (TOL – Toluol, C₈ – Summe Styrol (ST) + Ethylbenzol (EB))).

Katalysator	Optimale T [°C]	X(TOL)	Y(C ₈)	S(C ₈)	Verhältnis ST/EB
5mol%NaOH-5mol%CsOH/CaO	800	58.7	18.3	31.2	0.8
5mol%CsOH-5mol%NaOH/MgO	800	81.4	15.2	18.7	1.9
8Gew%NaBr/KY	850	47.3	4.0	8.5	1.6
5Gew%Li/5Gew%SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	800	61.2	17.2	28.1	0.7
SrCe _{0.9} Yb _{0.1} O _{2.95}	850	69.6	16.4	23.5	4.2
5Gew% Na ₂ WO ₄ -1.9Gew% Mn/SiO ₂	800	51.2	8.4	16.4	0.7

Die bislang besten Ergebnisse für die OCTM wurden für Alkalimetallhalogenid promotierte basische Zeolithe publiziert. Für NaBr/KY wurde eine C₈-Ausbeute von 53 % (Styrol:Ethylbenzol = 8,8) bei Selektivitäten von über 80 % berichtet. Bei Reproduktion des Katalysators und der Prozessbedingungen konnte lediglich eine C₈-Ausbeute von 4 % erreicht werden. Die eigenen Ergebnisse, die eine tendenziell schlechte bis mittelmäßige Leistungsfähigkeit der Zeolith-Systeme zeigten, stehen allerdings im Einklang mit Studien zur oxidativen Kopplung von Methan (OCM).

Mit Lithium promotiertes, sulfatisiertes Zirkoniumdioxid ist ein hervorragender Katalysator für die oxidative Dehydrierung von Ethan (ODHE). Auch in der OCTM konnten mit diesem Katalysatortyp ausgezeichnete Ergebnisse erzielt werden. Von besonderer Bedeutung erwies sich jedoch die Methode der Katalysatorpräparation. Während die Herstellung ausgehend von monoklinem ZrO₂ zu einem unselektiven Katalysator führte, wurden bessere Ergebnisse mit einem speziell erzeugten ZrO₂ erzielt. Ausgehend von amorphem ZrO₂ konnte durch Behandlung mit Ammoniumsulfat amorphes, tetragonales und monoklines ZrO₂ erzeugt werden. Bislang ist unklar, ob eine Koexistenz verschiedener Phasen (insbesondere mono-

klin/tetragonal-ZrO₂, monoklin/tetragonal-Li₂ZrO₃, Li₂O, Li₂O₂) entscheidend für die Effizienz des Katalysators ist. Diese Ergebnisse konnten jedoch nicht bei Einsatz der reinen Phasen als Katalysator realisiert werden.

Ein aktuell sehr intensiv untersuchtes Katalysatorsystem für die OCM ist Na₂WO₄/Mn/SiO₂. Es wurden drei Varianten für die OCTM getestet, die mit einer Ausbeute von bis zu 8 % (vgl. Tabelle 2) jedoch als eher mittelmäßig zu bewerten sind.

Im Folgenden wurde eine Verbesserung des Alkalimetall-promotierten MgO-Katalysators angestrebt. Es ist bekannt, dass durch teilweise Substitution eines „Wirt“-Kations durch ein Fremd-Ion redoxaktiver Natur die Konzentration an Sauerstoffstellen erhöht werden kann. Bei Temperaturen von 700-900 °C, welche für die OCTM notwendig sind, wird zunehmend Gittersauerstoff aus dem Volumen für Oberflächenreaktionen bereitgestellt. Eine Dotierung mit redoxaktiven Kationen erhöht die Sauerstoffleitfähigkeit und -Speicherkapazität. Da für die oxidative Kopplung vergleichsweise hohe Sauerstoffpartialdrücke und hohe Temperaturen erforderlich sind, profitiert man ferner von der Entwicklung eines p-Halbleiters. Die genannten Eigenschaften wirken sich außerdem positiv auf die dissoziative Adsorption von Sauerstoff aus. Aus den genannten Gründen wurde deshalb ein mit 1 Mol-% Mangan dotiertes Magnesiumoxid durch Co-Fällung hergestellt, welches anschließend mit Natrium und Cäsium imprägniert wurde. In Tabelle 3 sind die erreichten Umsätze und Selektivitäten mit und ohne Mn-Dotierung des Katalysators bei zwei Temperaturen gegenübergestellt.

Tabelle 3. Effekt der Mangan-Dotierung auf Toluol- und O₂-Umsätze, C₈-Ausbeute und C₈-Selektivität bei 5 mol% Na-5 mol% Cs/MgO; V_{ges} = 8,6 L/h, GHSV = 8600 h⁻¹, CH₄:O₂:TOL:N₂ = 14.6:2.9:1.0:11.7 (TOL – Toluol, C₈ – Summe Styrol (ST) + Ethylbenzol (EB)).

Katalysator	T [°C]	X(TOL)	X(O ₂)	Y(C ₈)	S(C ₈)	Verhältnis ST/EB
ohne Mn	750	22.0	22.1	5.7	25.9	0.2
mit 1 Mol-% Mn	750	40.6	67.5	11.3	27.8	0.3
ohne Mn	800	50.8	64.4	14.3	28.1	0.5
mit 1 Mol-% Mn	800	70.0	100.0	13.6	19.4	8.1

Durch Mn-Dotierung wird der Toluol-Umsatz bei gleicher Temperatur erhöht. Somit kann bereits bei niedrigeren Temperaturen eine höhere C₈-Ausbeute erzielt werden. Die Erhöhung der Aktivität wird trotz deutlicher Abnahme der spezifischen Oberfläche erreicht (ohne Mangan 13 m²/g, mit Mangan 6 m²/g). Der Einfluss auf die C₈-Selektivität ist jedoch komplizierter.

In einer weiteren Studie wurden die Fällungsbedingungen bei der Herstellung des Mn-dotierten MgO-Trägers verändert, indem die Zutropfgeschwindigkeit der Ausgangslösungen in das Fällungsreagenz variiert wurde. Die Testergebnisse der so hergestellten Katalysatoren sind in Abbildung 15 dargestellt. Es zeigte sich, dass eine kontinuierliche Zunahme des Toluol-Umsatzes bei Verlangsamung der Zutropfgeschwindigkeit erreicht wird. Dabei kann der Umsatz mit einer Zunahme der spezifischen Oberfläche korreliert werden, die von 1,66 m²/g (0,3 s/Tropfen), 3,95 m²/g (0,5 s/Tropfen), 5,52 m²/g (3 s/Tropfen), auf 10,23 m²/g (30 s/Tropfen) ansteigt. Die C₈-Selektivität nimmt allerdings stetig ab, die Selektivität von CO_x dagegen steigt. Bei vollständigem Sauerstoff-Umsatz verschiebt sich das Verhältnis der Kohlenstoffoxide zugunsten von CO₂. Dieser Verlauf verdeutlicht die sequentielle Natur der OCTM. Zunächst wird durch die oxidative Kopplung Ethylbenzol gebildet, welches vorrangig durch eine oxidative Dehydrierung zu Styrol umgesetzt wird. Beide Produkte können durch Folgereaktionen zu CO_x umgesetzt werden, wobei die Daten suggerieren, dass CO₂ aus CO entsteht. Ein ähnliches Bild wird bei Erhöhung der Kontaktzeit oder Erhöhung der Temperatur beobachtet. Allerdings ist nicht auszuschließen, wie bereits für die OCM diskutiert, dass

weitere Nebenreaktionen auftreten können, wie z. B. die Dampfreformierung, RWGS- und Boudouard-Reaktion.

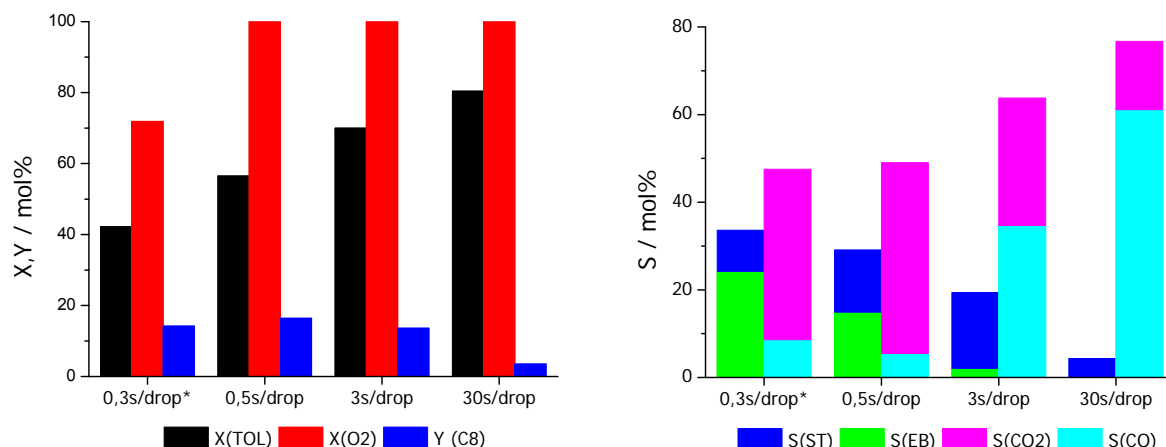


Abbildung 15. Effekt der Fällungsmethode; 800°C , $V_{\text{ges}} = 8,6 \text{ L/h}$, $\text{GHSV} = 8600 \text{ h}^{-1}$, $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{TOL}:\text{N}_2 = 14.6:2.9:1.0:11.7$ (TOL – Toluol, C_8 – Summe Styrol (ST) + Ethylbenzol (EB)).

3.4. C–H-Funktionalisierung von Methan zu Methylboraten und -silanen

C-H-Funktionalisierungsreaktionen an Kohlenwasserstoffen bilden gegenwärtig einen Schwerpunkt der Katalysatorforschung.⁶ Im Rahmen des Arbeitspakets 3 sollten elektronenreiche Komplexe der späten Übergangsmetalle wie Rhodium und Iridium in der Funktionalisierung von Methan mit Bor-Reagenzien unter homogen-katalytischen Bedingungen untersucht werden. Dazu wurden zunächst entsprechende benötigte Komplexe des Rhodiums synthetisiert und die dafür notwendigen SyntheseprozEDUREN optimiert. Beispielhaft dafür ist die in Abbildung 16 dargestellte optimierte Synthese der Komplexe **1** und **2** wiedergegeben. Ausgehend vom Rhodium(III)-Dimer, welches aus einer Reaktion des Rhodium(III)-chlorid-Trihydrat mit Pentamethylcyclopentadien gewonnen wurde, wurden durch Umsetzung entweder mit Trimethylvinylsilan in Gegenwart von Zink als Reduktionsmittel der Olefin-Komplex **1** erhalten bzw. durch Reaktion mit Hexamethylbenzen und Reduktion mit Cobaltocen in einem zweistufigen Prozess der Aren-Komplex **2** mit sehr guten Ausbeuten isoliert.

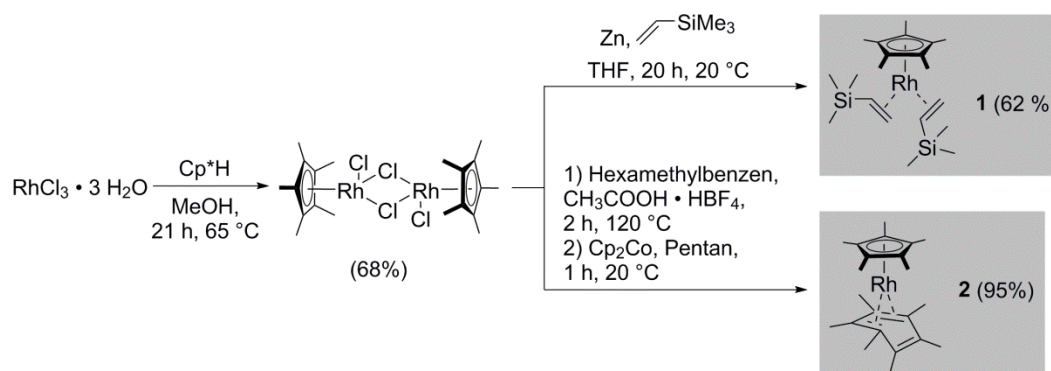
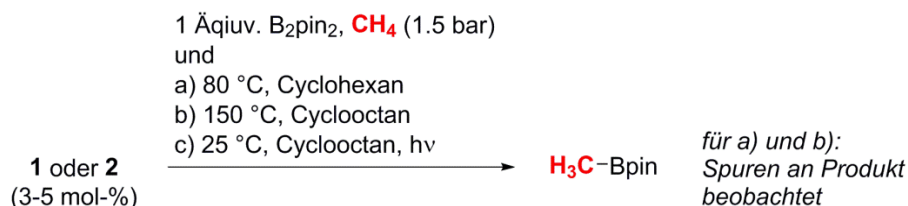


Abbildung 16. Reaktionsbedingungen für die Darstellung der Rh-Komplexe.

Die isolierten reinen Komplexe wurden anschließend in Testreaktionen in Gegenwart von Pinacolboran (HBpin) bzw. Bispinacolatodiboran (B_2pin_2) als Boran-Quelle untersucht. Das

⁶ J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2.

Augenmerk lag dabei auf der Anwendung relativ milder Reaktionsbedingungen zur C-H-Borylierung des Methans. Typische Reaktionsbedingungen für die Untersuchungen sind in Schema 3 angegeben:



Schema 3. Reaktionsbedingungen für die Methan-Borylierung.

Unter den untersuchten Bedingungen konnten jedoch lediglich Spuren des erwarteten Produkts Methylpinacolboran, welches vorher auf einem anderen Weg als Referenz erfolgreich dargestellt wurde, nachgewiesen werden. Dies zeigt zwar die prinzipielle Realisierbarkeit des konzeptionellen Ansatzes, ist jedoch von einer praktischen Nutzung weit entfernt. Der Einsatz von Cyclopentadienyliridium(CpIr)-Olefin-Komplexen wurde kurz untersucht, aber keine Reaktivität unter den oben beschriebenen Bedingungen beobachtet.

Die Durchführung der Reaktion unter den Bedingungen eines Mikrowellenreaktors wurden zwar getestet, aber keine Bildung des Produktes H₃C-Bpin beobachtet. Auch in diesem Falle wurde nur ein schwacher Überdruck an Methan realisiert. Die photochemische Bestrahlung, wie auch oben in der Gleichung angegeben, wurde in einem Standard-Photoreaktor mittels Metalldampflampen durchgeführt. Diese Bestrahlung führt zur Generierung ungesättigter Fragmente der späten Übergangsmetalle, die hochreaktiv sind. Jedoch wurde im vorliegenden Fall unter Bedingungen des nur schwachen Methan-Überdrucks aber keine Methanborylierung beobachtet.

Offenbar sind extreme Reaktionsbedingungen (vor allem höhere Drücke) nötig, um entsprechende Methan-Borylierungsprodukte herzustellen, wie in kürzlich publizierten Arbeiten gezeigt wurde.⁷ Dies jedoch sollte vom ursprünglichen Ansatz her vermieden werden. Die Arbeiten wurden deshalb nicht weitergeführt.

4. Anwendungsperspektiven und wirtschaftliche Verwertbarkeit

Die im Rahmen des Projektes erzielten Ergebnisse führen nicht direkt zu einer wirtschaftlichen Verwertbarkeit, da zunächst alternative Konzepte für die chemische Nutzung von Methan verfolgt, bzw. neuartige Katalysatormaterialien insbesondere für die Selektivoxidation von Methan zu Formaldehyd entwickelt und getestet wurden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse haben natürlich eine praktische Relevanz, eignen sich aber noch nicht für die Umsetzung in ein potenzielles industrielles Verfahren.

Da das Projekt zunächst spezifische grundlagenorientierte Untersuchungen beinhaltete, wurden und werden die Ergebnisse der gemeinsamen Arbeit daher primär in Veröffentlichungen in renommierten Fachzeitschriften sowie Vorträgen und Posterbeiträgen auf nationalen und internationalen Konferenzen verwertet.

Bedingt durch den notwendigen Aufbau geeigneter katalytischer Testapparaturen mit entsprechender on-line-Analytik sind bei der Bewältigung der dabei aufgetretenen vielfältigen Probleme Erfahrungen gesammelt worden, die für die Bearbeitung neuer Projekte nutzbar sind. Die betrifft zum Beispiel die Entwicklung einer Methodik für eine zuverlässige gaschromatographische Auftrennung des formaldehydhaltigen Produktgemisches und Bestimmung des Kalibrierfaktors für Formaldehyd durch thermische Zersetzung von Trioxan sowie die erfolgreich erprobte Vorgehensweise, anhand der statistischen Analyse von Literaturdaten

⁷ a) A. K. Cook, S. D. Schimler, A. J. Matzger, M. S. Sanford, *Science* **2016**, *351*, 1421; b) K. T. Smith, S. Berritt, M. González-Moreiras, S. Ahn, M. R. Smith, M.-H. Baik, D. J. Mindiola, *Science* **2016**, *351*, 1424.

den Parameterraum bei der Katalysatorentwicklung gezielt auf die erfolgversprechendsten einzugrenzen.

Die integrative Interpretation der Resultate der *operando*- und *in situ*-spektroskopischen Untersuchungen sowie der katalytischen Daten führte zu einem besseren Verständnis der Katalysatorwirkungsweise bei der CH₄-SCR von NO_x und ermöglicht Rückschlüsse für eine wissenschaftsbasierte Katalysatorentwicklung. Die allgemein gültigen Erkenntnisse und Erfahrungen bezüglich des Einsatzes und Möglichkeiten *in situ*-spektroskopischer Methoden zur Aufklärung von Struktur-Wirkungsbeziehungen fließen in alle weiteren Forschungsvorhaben ein, in denen Katalysatoren entwickelt und katalytische Reaktionsabläufe optimiert werden.

Die bei der Entwicklung metall-haltiger SBA-15-Träger entstandenen offenen Fragen bezüglich struktureller Änderungen bei der katalytischen Reaktion führten zu Ideen, wie diese durch die Anwendung geeigneter analytischer Methoden beantwortet werden können. Diese Vorstellungen sind Gegenstand eines gemeinsam mit der BAM eingereichten DFG-Antrages.

Im LIKAT gab es interne Meetings aller beteiligten Gruppen, bei denen anhand von wissenschaftlichen Vorträgen Fortschritte und Probleme bei der Projektbearbeitung diskutiert und Kooperationen angeregt wurden. Einige Ergebnisse, Erfahrungen und Ideen aus der Bearbeitung dieses Projektes sind in ein neues, bereits bewilligtes Projekt im Rahmen des Leibniz-Wettbewerbs 2017 eingeflossen.

5. Publikationen und Qualifizierungsarbeiten

Im Rahmen der Projektbearbeitung ist bislang 1 Publikation aus der Zusammenarbeit der Arbeitsgruppen Kondratenko, Martin und Wohlrab hervorgegangen mit dem Titel „Methane conversion into different hydrocarbons or oxygenates: current status and future perspectives in catalyst development and reactor operation“.²

Zwei weitere Publikationen aus der AG Brückner und eine aus der AG Kondratenko sind in Vorbereitung.

Eine Doktorarbeit ist bereits, weitere drei Doktorarbeiten werden demnächst abgeschlossen. Außerdem sind die Ergebnisse aus den verschiedenen Teilprojekten bei Tagungen und Workshops in Form von Vorträgen (6) und Postern (8) vorgestellt worden.