
Oxidative Dehydrierung von Propan an Katalysatoren basierend auf porösem und geträgertem Bornitrid



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

(Dr.-Ing.)

Dissertation

von Patrick Schmatz-Engert

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold

Zweitgutachter: Prof. Dr. Christian Hess

Drittgutachter: Prof. Dr. Olaf Deutschmann

Darmstadt 2023

Tag der Einreichung: 25. April 2023

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juni 2023

Schmatz-Engert, Patrick: Oxidative Dehydrierung von Propan an Katalysatoren basierend auf porösem und geträgertem Bornitrid

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2023

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-241205

Tag der mündlichen Prüfung: 15.06.2023

Veröffentlicht unter CC-BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses>

Erklärungen laut Promotionsordnung

§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den

Patrick Schmatz-Engert, M. Sc.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2018 bis März 2023 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold durchgeführt. Teile der Arbeit wurden bereits veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt.

Publikationen

P. Schmatz-Engert, F. Herold, S. Heinschke, L. Totzauer, K. Hofmann; A. Drochner, A. Weidenkaff, J. J. Schneider, B. Albert, W. Qi, B. J. M. Etzold, Oxygen-functionalized Boron Nitride for the Oxidative Dehydrogenation of Propane – The case for supported liquid phase catalysis. *ChemCatChem* **2022**, 14, e202200068 (10.1002/cctc.202200068).

Vorträge

P. Schmatz-Engert, L.-C. Stoltenberg, A. Drochner, B. J. M. Etzold, Oxygen activated boron nitride as catalyst for the oxidative dehydrogenation of propane, *Südwestdeutscher Katalyse-Lehrverbund*, Kurhaus Trifels, **2020**.

Poster

P. Schmatz-Engert, L.-C. Stoltenberg, J. Gläsel, A. Drochner, B. J. M. Etzold, New synthesis strategy towards mesoporous ceramic derived boron nitride as high selective oxidative propane dehydrogenation catalyst, *54. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar, **2021**.

P. Schmatz-Engert, L.-C. Stoltenberg, A. Drochner, B. J. M. Etzold, Active site titration of boron nitride used as catalyst for the oxidative dehydrogenation of propane, *53. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar, **2020**.

P. Schmatz-Engert, I. Moritz, A. Drochner, B. J. M. Etzold, Tuning porosity of boron nitride for oxidative dehydrogenation reactions, European Congress on catalysis, *EuropaCat*, Aachen, **2019**.

Teile der Kapitel 5.1.1 und 5.1.2 wurden bereits im Rahmen der folgenden Masterarbeiten veröffentlicht:

I. Moritz, Synthese von porösem Bornitrid, Masterthesis, TU-Darmstadt, **2018**

L.-C. Stoltenberg, Mesoporous ceramic-derived boron nitride as a catalyst for the oxidative dehydrogenation of propane, Masterthesis, TU-Darmstadt, **2020**

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich in den vergangenen vier Jahren begleitet und somit zu einem Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold für die herzliche Aufnahme in den Arbeitskreis, das sehr spannende Promotionsthema, der immer vorhandenen Diskussionsbereitschaft, die mir gewährten Freiheiten in der Forschung und die zum richtigen Zeitpunkt notwendigen Denkanstöße, um nicht vom richtigen Weg abzukommen.

Bei Herrn Prof. Dr. Christian Hess möchte ich mich für die Übernahme des Korreferats bedanken.

Herrn Prof. Dr. Olaf Deutschmann möchte ich für die Übernahme des externen Gutachtens danken.

Herrn Prof Dr.-Ing. Alfons Drochner möchte ich danken für sein großes Vertrauen in meine Fähigkeiten, die immer vorhandene Diskussionsbereitschaft sowohl über fachliche als auch nicht fachliche Themen, den großartigen Humor und der großartigen Fähigkeit auch mal nachsichtig zu sein, wenn Dampf abgelassen wird.

Herrn Dr.-Ing. Jan Gläsel danke ich für die Unterstützung in organisatorischen Angelegenheiten.

Bei Frau M. Sc. Lea Totzauer und Herrn M. Sc. Silvo Heinschke möchte ich mich für die unzähligen XRD-Analysen bedanken, bei Herrn Dr. Hergen Breitzke für die Festkörper-NMR-Untersuchungen sowie bei Frau Prof. Dr. Anke Weidenkaff für die Unterstützung bei den DSC-Analysen.

Im Rahmen meiner Tätigkeit als Doktorand hatte ich auch die Freude, Abschlussarbeiten und Praktikanten zu betreuen. Bedanken möchte ich mich bei Herrn M. Sc. Lars-Christian Stoltenberg, Herrn M. Sc. Maximilian Pfeiffer, Frau M. Sc. Laura Czerwenka, Herrn M. Sc. Danny Stark und Herrn B. Sc. Timo Schwab.

Neben den ganzen fachlichen Beiträgen sind meine Kollegen, Freunde und Familie mitverantwortlich, wenn nicht sogar hauptverantwortlich, für das erfolgreiche Gelingen dieser Arbeit gewesen.

Herrn M. Sc. Sebastian Wöllner, Herrn Dr. M. Sc. Stephan Schultheis., Herrn M. Sc. Kai Brunnengräber, Herrn M. Sc. Lucas Hüfner, Frau Dr. M. Sc. Miriam Geißler und Frau M. Sc. Katharina Jeschonek möchte ich für die hervorragende Stimmung und Zusammenarbeit während der Arbeit und auch neben der Arbeit danken.

Bei Herrn Dr.-Ing. Felix Herold möchte ich mich für seine ständige Diskussionsbereitschaft, die Unterstützung beim Anfertigen von Konferenzbeiträgen und Publikationen und die unverwechselbaren humorvollen Klatschen, wenn ich mal wieder falsch lag, ganz besonders bedanken.

Meinen Schwiegereltern Jörg und Michaela, meiner Schwägerin Jacqueline und meinem Schwager Martin möchte ich ebenfalls ganz herzlich danken für die Unterstützung und die unzähligen geselligen Runden, welche eine willkommene Abwechslung während der Promotionszeit darstellten.

Meinen Eltern, Lisa und Jürgen, sowie meinem Bruder, Pascal, danke ich ebenfalls für die großartige Unterstützung und das immer offene Ohr.

Zuletzt möchte ich meiner Ehefrau Michelle danken. Ohne deine liebevolle und humorvolle Art, deinem tollen Charakter sowie deinem Durchhaltevermögen bei meiner schlechten Laune, wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AAO	Anodisch abgeschiedenes Aluminiumoxid
AB	Amminboran
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (<i>engl. „attenuated total reflection“</i>)
BASF	Badische Anilin- & Sodafabrik
BCN	Borcarbonitrid
BN	Bornitrid
BNNT	Bornitridnanoröhrchen (<i>engl. „boron nitride nanotube“</i>)
CDBN	Keramisch abgeleitetes Bornitrid (<i>engl. „ceramic derived boron nitride“</i>)
CDC	Karbid abgeleiteter Kohlenstoff (<i>engl. „carbide derived carbon“</i>)
CMK-3	Katalysatorträger aus mesoporösem Kohlenstoff
CNT	Kohlenstoffnanoröhrchen (<i>engl. „carbon nano tube“</i>)
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (<i>engl. „chemical vapor deposition“</i>)
DDH	Direkte Dehydrierung
DDK	Dynamische Differenzkalorimetrie
DRIFT	Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie in diffuser Reflexion (<i>engl. „Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy“</i>)
DTAC	Dodecyltrimethylammoniumchlorid
FTIR	Fouriertransformations-Infrarotspektrometer
FTO	Fischer-Tropsch-Synthese zu Olefinen
GC	Gaschromatograph
hBN	Hexagonales Bornitrid
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasma (<i>engl. „inductively coupled plasma optical emission spectrometry“</i>)
ID	Innendurchmesser
IR	Infrarot
KIT6	Mesoporöses Molekularsieb aus Silica
MAB	Trimethylaminoborazin

Abkürzung	Bedeutung
MAS	Rotation im magischen Winkel (<i>engl.</i> - „ <i>magic-angle-spinning</i> “)
MCT-Detektor	Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Detektor
MFC	Massenflussregler (<i>engl.</i> „ <i>mass flow controler</i> “)
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (<i>engl.</i> „ <i>nuclear magnetic resonance</i> “)
ODH	Oxidative Dehydrierung
ODHE	Oxidative Dehydrierung von Ethan
ODHP	Oxidative Dehydrierung von Propan
PCBN	Polykondensiertes Bornitrid
PMMA	Polymethylmethacrylat
Ref.	Referenz
REM	Rasterelektronenmikroskop
SBA-15	Mesoporöser Silicaträger
sBN	Geträgertes Bornitrid
SLPC	Flüssigfilm-Trägerkatalysatoren (<i>engl.</i> „ <i>supported liquid phase catalysis</i> “)
SSA	Spezifische Oberfläche (<i>engl.</i> „ <i>specific surface area</i> “)
STAR	Dampf aktivierte Reformierung (<i>engl.</i> „ <i>steam active reforming</i> “)
STP	Standardtemperatur (273,15 K) und -druck (1,01325 bar)
TCB	Trichlorborazin
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TG	Thermogravimetrie
TOS	Betriebszeit (<i>engl.</i> „ <i>time on stream</i> “)
UOP Oleflex	Honeywell Oleflex Technologie (Industrielle direkte Dehydrierung von Propan)
v _{GS}	Gitterschwingung
WGS	Wassergas-Shift-Reaktion
WHSV	Massenbezogene Raumgeschwindigkeit (<i>engl.</i> „ <i>weight hourly space velocity</i> “)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (<i>engl.</i> „ <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> “)
XRD	Röntgenbeugung (<i>engl.</i> „ <i>X-ray diffraction</i> “)

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
V_p	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Porenvolumen
C	%	Kohlenstoffbilanz
\dot{n}	mol s^{-1}	Stoffmengenstrom
v_i	-	Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i
φ_i	vol.-%	Volumenanteil
\dot{V}_{STP}	$\text{m}^3 \text{s}$	Volumenstrom bei Standardbedingungen
V_m	$\text{m}^3 \text{mol}$	Molares Volumen bei Standardbedingungen
X_i	%	Umsatz der Komponente i
S_i	%	Selektivität der Komponente i
Y	%	Ausbeute
α_i	-	Anzahl Kohlenstoffe im Molekül i
p_i	$\text{g}_i \text{g}_{\text{kat}}^{-1} \text{h}^{-1}$	Produktivität
m_i	g	Masse der Komponente i
$\varphi_{i,\text{korr}}$	Vol.-%	Korrigierter Volumenanteil
V_c	m^3	Korrigiertes Volumen
$\dot{n}_{i,\text{korr.}}$	mol s^{-1}	Korrigierter Stoffmengenstrom
ΔV_c	m^3	Volumendifferenz
$\Delta\beta$	-	Korrekturkoeffizient
d_{Partikel}	μm	Partikeldurchmesser
D_p	nm	Porendurchmesser
r_i	$\text{mol}_i \text{s}^{-1} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$	Stoffmengenänderungsrate der Komponente i pro Katalysatormasse
p/p_0^{-1}	-	Relativdruck
w_i	wt.-%	Massenanteil der Komponente i
f	-	Verdünnungsfaktor
$\beta_{\text{ICP-OES}}$	g L^{-1}	Borkonzentration in Lösung

1	Einleitung	1
2	Stand der Technik	3
2.1.	Oxidative Dehydrierung von Propan mit molekularem Sauerstoff	3
2.1.1.	Heterogene C-H-Aktivierung	6
2.1.2.	Homogene C-H-Aktivierung	9
2.2.	Bor in der oxidativen Dehydrierung von Propan	13
2.2.1.	Kinetische und mechanistische Aspekte	14
2.2.2.	Aktives Zentrum in der borkatalysierten oxidativen Dehydrierung	16
2.2.3.	Einfluss des Katalysatorträgers	20
2.3.	Sauerstofffunktionalisierungs- und Synthesestrategien von Bornitriden	22
2.3.1.	Sauerstofffunktionalisierung von Bornitrid	23
2.3.2.	Synthesestrategien von porösen Bornitrid	25
3	Ziel und Umfang der Arbeit	35
4	Experimentelle Beschreibung	37
4.1.	Chemikalien und Materialien	37
4.2.	Sauerstofffunktionalisierung von hexagonalem Bornitrid	38
4.2.1.	Nasschemische Sauerstofffunktionalisierung	38
4.2.2.	Mechanochemische Sauerstofffunktionalisierung	39
4.2.3.	Thermische Sauerstofffunktionalisierung	39
4.3.	Synthese von porösem und geträgertem Bornitrid	39
4.3.1.	Synthese von polykondensiertem Bornitrid (PCBN)	39
4.3.2.	Synthese von keramisch abgeleitetem Bornitrid	41
4.3.3.	Synthese von Siliciumdioxid geträgertem Bornitrid	43
4.4.	Katalysatortests	44
4.4.1.	Aufbau der Versuchsanlage	45
4.4.2.	Kalibrierung der Online-Analytik	45
4.4.3.	Versuchsbeschreibung eines Katalysatortests	47
4.4.4.	Ermittlung charakteristischer Größen	48
4.5.	Charakterisierung der Materialien	50
5	Ergebnisse und Diskussion	54
5.1.	Synthese von porösen und geträgerten Bornitriden	54
5.1.1.	Polykondensierte poröse Bornitride (PCBN)	54
5.1.2.	Keramisch abgeleitetes poröse Bornitrid (CDBN)	64
5.1.3.	Silica geträgertes BN (sBN)	69
5.2.	Sauerstofffunktionalisiertes hexagonales Bornitrid in der ODH von Propan	78
5.2.1.	Sauerstofffunktionalisierung von hexagonalem Bornitrid	78
5.2.2.	Sauerstofffunktionalisiertes hBN in der ODH von Propan	82

5.2.3.	Einfluss der Sauerstofffunktionalisierung auf die Bildung der Boroxidphase	89
5.3.	Mesoporöse Bornitride als Katalysator in der ODHP	94
5.3.1.	Polykondensierte und keramisch abgeleitete Bornitride in der ODHP	95
5.3.2.	sBN als Katalysator in der oxidativen Dehydrierung von Propan	101
5.4.	Kinetische Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsnetzes	112
5.4.1.	Qualitative Untersuchung des Einflusses der Reaktanden	115
5.4.2.	Quantitative Untersuchung der Feed-Gas-Zusammensetzung	119
5.4.3.	Weiterentwicklung des Reaktionsnetzes der ODHP	124
6	Zusammenfassung	126
7	Literaturverzeichnis	129
8	Anhang	140

1 Einleitung

Propylen ist eines der wichtigsten organisch-chemischen Intermediate. Im Jahr 2019 wurden 130 Mio. t Propylen produziert.^[1] Ausgehend von Propylen sind die Grundchemikalien Acrolein, Acrylsäure, Propylenoxid, Aceton, Butadien sowie Cumol darstellbar, welche ebenfalls wichtige Zwischenstufen der chemischen Industrie sind.^[2] Der Hauptanteil wird für die Produktion von Polypropylen benötigt, ein wichtiges Polymer der Verpackungsindustrie. Propylen wird hauptsächlich durch *Steam Cracking* ("Dampfspaltung") von Naphta, einer leichten Fraktion der Rohdestillation, und durch *Fluid Catalytic Cracking* („Katalytisches Cracken“) von schweren Erdölfraktionen gewonnen.^[3]

Bis ins Jahr 2026 wird eine Steigerung der Produktionskapazität auf 140 Mio. t erwartet. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen hauptsächlich zwei Herausforderungen gemeistert werden.

Durch die erhöhte Gewinnung von Schiefergas, gerade im transatlantischen Raum sanken die Rohstoffpreise für Erdgas und Ethan.^[4] Dadurch wurde es lukrativer Steam-Cracker anstelle von Naphta auf das Cracken von Ethan umzurüsten.^[5] Da durch das Cracken von Ethan hauptsächlich Ethylen und nur geringe Mengen an Propylen entstehen^[6], führt diese Entwicklung zu einer Lücke zwischen dem Angebot und dem Bedarf an Propylen.^[7]

Die zweite Herausforderung liegt in dem gesteckten Ziel des Pariser Klimaabkommen von 2015. Eine Begrenzung der Erderwärmung auf unter 2 °C im aktuellen Jahrhundert kann nur durch eine weltweite Reduktion von Treibhausgasen, wie CO₂, sichergestellt werden.^[8] Aktuell werden allein in Europa 300 Mio. t CO₂ jährlich nur durch *Steam Cracking* von Erdöl oder kurzkettigen Alkanen emittiert.^[9] Hauptsächlich wird diese hohe Emission durch das Beheizen der Reaktoren mit Erdgas verursacht. Aus diesen Gründen gibt es zahlreiche Bestrebungen mit alternativen Verfahren kurzkettige Alkene zu gewinnen, um so die CO₂-Emissionen zu reduzieren. Unter anderem wäre es möglich, mit Hilfe der Fischer Tropsch-Technik, Olefine (FTO) über Synthesegas oder sogar direkt aus CO₂ zu gewinnen.^[10] Dabei könnten kohlenstoffreiche Abfälle als Ausgangspunkt dienen, die über Pyrolyse oder Vergasung in Synthesegas umgewandelt werden.^[11] Somit wäre die FTO-Technik eine wichtige Schlüsseltechnologie zur Produktion von Olefinen aus recycelten Materialien. Die Hauptnebenprodukte dieser Technologie sind kurzkettige Alkane, welche für die chemische Wertschöpfungskette nur von untergeordnetem Interesse sind. Der Bedarf von Dehydrierungs-Verfahren, welche Alkane zu den entsprechenden Alkenen überführen, wird deswegen sowohl kurzfristig als auch langfristig einen essentiellen Stellenwert einnehmen.

Gerade die direkte Dehydrierung (DDH) von Propan zu Propylen besitzt in diesem Zusammenhang ein hohes Potential. Derzeit besitzt sie jedoch lediglich einen Anteil von 12% an der weltweiten Propylenproduktion.^[12] Die im Vergleich zum Steam-Cracking hohen Propylenselektivitäten von knapp 90 % gleichen hierbei die Nachteile des Verfahrens aus.^[13] Diese ergeben sich aus thermodynamischen

Gleichgewichtslimitierung der endothermen direkten Dehydrierung. Dabei werden technisch höchstens Umsätze von bis zu 65% erhalten.^[14] Zudem kommt es zu einer Verkokung und damit Deaktivierung der Katalysatoroberfläche. Bedingt durch die geringe Katalysatorlebenszeit bedarf es einer kontinuierlichen Regeneration entweder mit molekularem Sauerstoff oder Wasserdampf, um die Verkokungen zu entfernen. Aufgrund dieser Limitierungen sind exotherme oxidative Dehydrierungen (ODH) von Alkanen Gegenstand intensiver Forschung. Prinzipiell bedarf es aufgrund der exothermen Reaktion weder einer Energiezuführung, noch ist eine Gleichgewichtslimitierung vorhanden, wobei die große Herausforderung darin besteht, die Oxidation des Alkans zum thermodynamisch stabilen CO₂ zu verhindern. Eine hohe Selektivität zu chemischen Wertprodukten ist jedoch für einen wirtschaftlichen industriellen Prozess unabdingbar. Übergangsmetallkatalysatoren versprechen eine hohe Katalysatoraktivität in der ODH von Alkanen, allerdings mit der Bildung zahlreicher sauerstoffhaltiger Nebenprodukte, wie Alkohole, Aldehyde, Säuren oder Ketone, welche in Folgereaktionen leicht zu CO₂ reagieren können.

Eine potentielle Alternative zu Übergangsmetalloxiden ist Bornitrid: Im Jahr 2016 entdeckten Grant *et al.*, dass Bornitridnanoröhrchen bei einem Propanumsatz von 14 % eine Propylenselektivität von 79 % aufweisen.^[15] Zudem ist das Hauptnebenprodukt nicht CO₂ sondern das Wertprodukt Ethylen. Aufgrund der vielversprechenden hohen Propylenselektivität wird mit dieser Entdeckung eine Renaissance der ODH von Propan eingeleitet. Ein tieferes Verständnis für Struktur-Wirkungsbeziehungen, der Aufklärung des Mechanismus sowie die Evaluierung reaktionstechnischer Einflussgrößen ist notwendig und Teil dieser Arbeit.

2 Stand der Technik

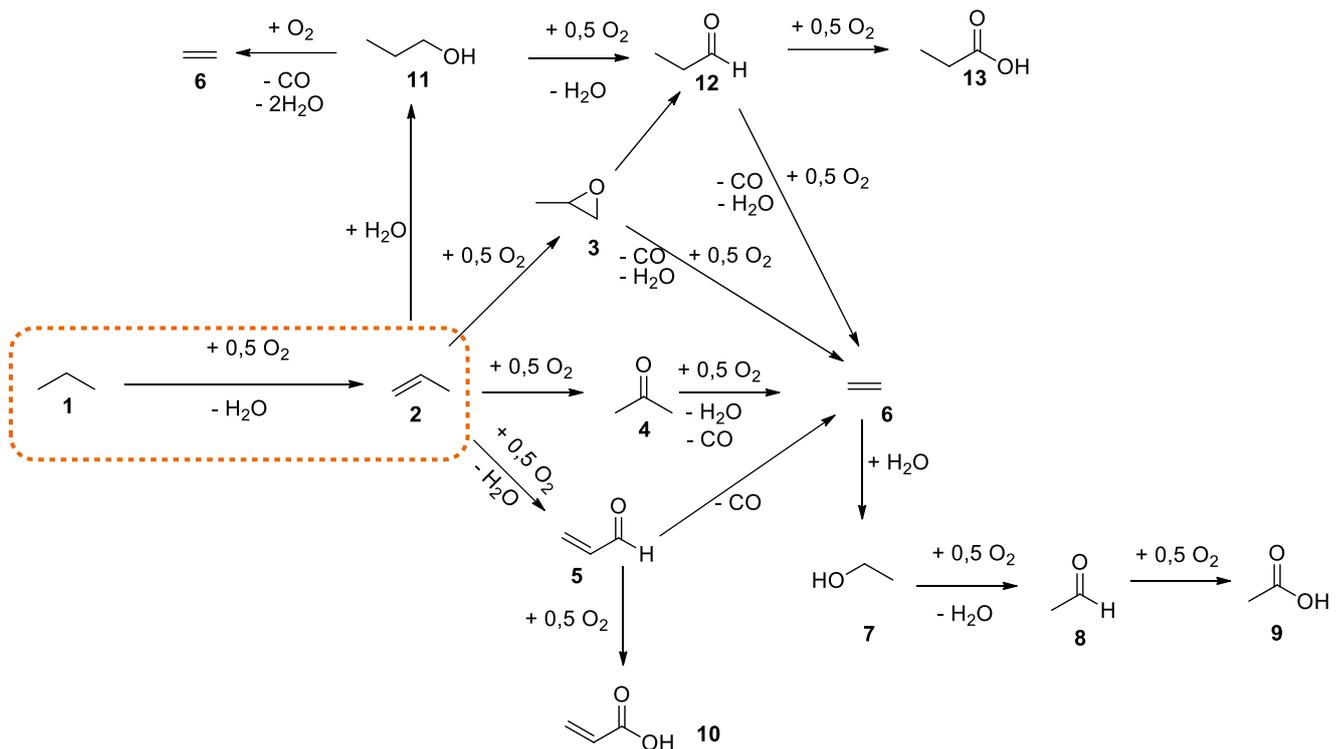
Die oxidative Dehydrierung, nicht nur von Alkanen, sondern auch von Alkoholen und Ethylbenzol ist Gegenstand intensiver Forschung. Der Stand der Technik der oxidativen Dehydrierung von Propan (ODHP) mit molekularem Sauerstoff wird nachfolgend vertiefend dargestellt.

2.1. Oxidative Dehydrierung von Propan mit molekularem Sauerstoff

Bei der ODH von Propan mit molekularem Sauerstoff werden Propylen und als Koppelprodukt Wasser gebildet. Dabei wird eine Reaktionswärme von 117 kJ mol^{-1} freigesetzt.^[16]



Damit diese Reaktion, wie in obiger Gleichung beschrieben, stattfindet, sind zwei Aspekte entscheidend. Erstens bedarf es einer dissoziativen Spaltung von molekularem Sauerstoff, um Wasser als Koppelprodukt zu erhalten und zweitens müssen C-H-Bindungen des Propan gespalten werden. Die C-H-Bindungsenergie der primären (420 kJ mol^{-1} bei 298 K) und sekundären (402 kJ mol^{-1} bei 298 K) H-Atome im Propanmolekül lassen auf eine hohe Aktivierungsenergie schließen.^[17] Gleichzeitig wird die C-H-Aktivierungsenergie im Produkt Propylen niedriger. Das allylständige H-Atom (369 kJ mol^{-1} bei 298 K) kann leichter als die H-Atome im Propan aktiviert werden, mit der Konsequenz zahlreicher unerwünschter Nebenreaktionen.^[18] Schema 1 zeigt eine Auflistung möglicher Nebenreaktionen an Metalloxidkatalysatoren. Es ist davon auszugehen, dass zunächst die Reaktion von Propan zu Propylen erfolgt und erst dann Folgereaktionen stattfinden.^[19] Diese können entweder in Totaloxidationen zu CO respektive CO_2 münden oder in partiellen Oxidationen zu gesättigten oder ungesättigten Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ether oder Säuren führen. Etwaige Reaktionswege zur Bildung von CO_2 sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt, wobei jedoch alle aufgelisteten Produkte zu CO_2 oxidiert werden können. Die Geschwindigkeit der dargestellten Folgereaktionen ist vom Katalysator abhängig. Propylen-Hydratisierung oder Dehydratisierungen finden meistens an sauren oder basischen Zentren statt, während partielle Oxidationen an redoxaktiven Zentren des Katalysators resultieren. Ausgehend von Propylen ist so zum Beispiel Propanol (11), Propylenoxid (3), Aceton (4) oder Acrolein (5) darstellbar. Über einen C-C-Bindungsbruch mit CO als Koppelprodukt sind die C_2 -Oxygenate zugänglich. Analog zur Hydratisierung von Propylen (2) zu Propanol (11) reagiert Ethylen (6) mit Wasser zu Ethanol (7), welches dann bis zur Essigsäure (9) oxidiert werden kann.



Schema 1: Folgeoxidationen der oxidativen Dehydrierung von Propan an Metalloxidkatalysatoren, adaptiert nach ^[20]. Orange umrandet ist die eigentliche Hauptreaktion von Propan zu Propylen, wobei Wasser als Koppelprodukt entsteht. Aufgrund der besseren Übersichtlichkeit wurden die Wege der Totaloxidationen zu CO₂ nicht aufgeführt.

Welche Nebenprodukte mit welcher Selektivität gebildet werden, hängt von einer Vielzahl an Bedingungen ab. Hierbei spielen reaktionstechnische Aspekte, wie die Reaktionstemperatur, die Verweilzeit sowie die Konzentrationen der Reaktanden eine entscheidende Rolle, aber auch die Materialeigenschaften des Katalysators, wie die Porosität, die Anzahl an sauren, basischen und redoxaktiven Zentren sowie energetische Aspekte dieser Zentren, ist bedeutsam. Diese Zentren beeinflussen die Adsorption von Propan, Sauerstoff sowie Propylen am Katalysator und begründen somit das Nebenproduktspektrum.^[21] Im Rahmen der ODHP werden eine Vielzahl unterschiedlicher Katalysatoren verwendet. Im Allgemeinen können im Modell Aktivkomponenten, Promotoren und Trägermaterialien unterschieden werden. Die Aktivkomponenten der meisten ODHP-Katalysatoren können in zwei Gruppen sortiert werden. Die erste Gruppe sind Übergangsmetalloxide bestehend aus (Abbildung 1, rot markierte Elemente) Chrom-, Cer-, Vanadium- oder Molybdän sowie Mischoxide auf Basis von Molybdän, Vanadium, Tellur und Niob. Die zweite Gruppe umfassen die Lithium-, Magnesium- und Gallium-oxo/chloride.^[22,23] In der Literatur werden eine Vielzahl von Promotoren zur Beeinflussung der Katalysatoraktivität sowie zur Verbesserung der Propylenselektivität angeführt. Unter anderem werden Alkali, Erdalkali, Elemente der 13. Gruppe im Periodensystem, Übergangsmetalle sowie Phosphor, Schwefel und Blei benutzt.^[24] Ebenso dienen Lanthanoiden als Promotoren, um die elektronischen Eigenschaften des Katalysators zu verändern. Auch Zinn, Antimon, Bismut, Phosphor werden als Promoter eingesetzt. Katalysatorträger sind SiO₂, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃, CeO₂ sowie mesoporöse Silikate oder Alumosilikate, wie SBA-15, MCM-41, etc.^[25] Kohlenstoff wird im Rahmen der ODHP sowohl

als Trägermaterial als auch als Aktivkomponente diskutiert. Mit Hilfe von Kohlenstoffnanoröhrchen („carbon nanotubes“ (CNT)) kann Propan oxidativ dehydriert werden.^[26] Jedoch führen die hohen Reaktionstemperaturen oft zu einer Oxidation des Kohlenstoffkatalysators bzw. Trägers.^[27] Gleiches gilt für Carbonitride, welche ebenfalls als metallfreie Aktivkomponente in der ODH diskutiert wird. Abbildung 1 zeigt ein Periodensystem, in welchem markante Elemente für die ODH von Propan zusammenfassend markiert sind.

I																				XVIII					
H	II																B	C	N	O	F	He			
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar								
Na	Mg	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr								
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe								
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn								
Cs	Ba	La →	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg														
Fr	Ra	Ac →	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg															

→	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
→	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Abbildung 1: Zusammenfassende Übersicht häufig benutzter Katalysatoren in der ODH von Propan im Periodensystem der Elemente. Rot markiert sind die Elemente, welche häufig als Oxid/oxohalogenid als Aktivkomponente angesehen werden können. Dunkelblau markiert sind Elemente, welche üblicherweise oxydisch als Trägermaterial dienen. Orange markierte Elemente sind oft eingesetzte Promotoren in der ODHP. Hellblau markierte Elemente werden nicht oder nur selten als Bestandteil eines ODHP-Katalysators verwendet.

Allen ODH-Katalysatorsystemen ist gemein, dass Sauerstoffspezies eine zentrale Rolle spielen. Die Art der Sauerstoffunktionalität entscheidet, ob eine C-H-Aktivierung oder eine C-C-Spaltung von Propan erfolgt. Ebenso können die unterschiedlichen Funktionalitäten zur Bildung von Oxygenaten (zum Beispiel Ethanol oder Acetaldehyd) beitragen.^[28] Jedoch ist unabhängig vom Katalysator die C-H-Aktivierung von Propan über eine Sauerstoffunktionalität der essentielle geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der ODHP.^[29] Dabei können zwei Fälle unterschieden werden, die heterogene C-H-Aktivierung und die homogene C-H-Aktivierung.^[22] Angemerkt sei, dass dies zwei theoretische Unterteilungen sind, bei denen der Übergang von einem in das andere Modell mitunter fließend erfolgen kann.^[30] Beide Aktivierungen können innerhalb eines Katalysatorsystems auftreten.

2.1.1. Heterogene C-H-Aktivierung

Bei der heterogenen C-H-Aktivierung erfolgt der Transfer des Wasserstoffatoms als Hydridspezies, also inklusive des Bindungselektronenpaares. Das heißt, diese Aktivierung beinhaltet einen 2-Elektronentransfer, der eine Adsorption des Propanmoleküls an die Katalysatoroberfläche impliziert. Diese Art der C-H-Aktivierung findet häufig bei Übergangsmetalloxidkatalysatoren statt, welche basische Oxidspezies besitzen. Dieser Mechanismus der Reduktion der Katalysatoroberfläche und der anschließenden Oxidation des aktiven Zentrums kann durch den Mars-van Krevelen-Mechanismus beschrieben werden (Abbildung 2).^[31]

Zunächst wird hierbei das adsorbierte Propanmolekül durch Gittersauerstoff oxidiert. Dabei kommt es zur Desorption des entstandenen Propylens (Abbildung 2). Im zweiten Schritt wird der teilweise reduzierte Katalysator durch molekularen Sauerstoff aus der Gasphase oxidiert und Wasser entsteht als Koppelprodukt.

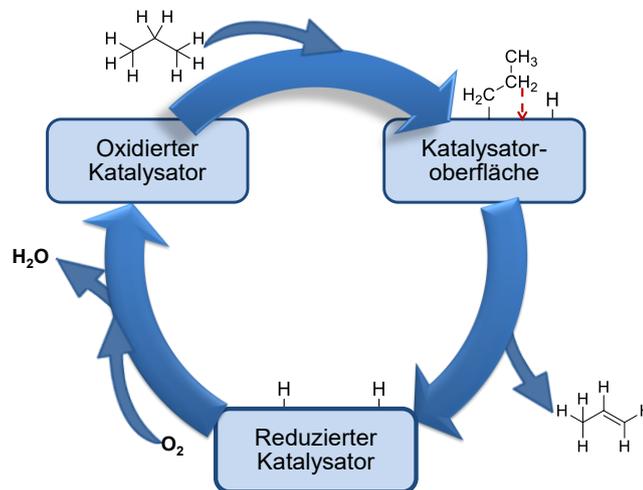


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Mars-van Krevelen-Mechanismus, adaptiert nach ^[32]. Im ersten Schritt adsorbiert Propan an der Oberfläche. Es kommt zur C-H-Abstraktion, induziert durch Gittersauerstoff des Katalysators. Anschließend desorbiert Propylen und die reduzierte Katalysatoroberfläche wird durch molekularen Sauerstoff aus der Gasphase oxidiert.

Da eine Mars-van Krevelen-Kinetik streng genommen lediglich eine formale Mikrokinetik beschreibt, ist es nicht möglich auf die an der Katalyse beteiligten Oberflächenoxidspezies zu schließen.^[19] Neben dem Mars-van Krevelen-Mechanismus wird in der Literatur ebenso der Eley-Rideal- oder Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus zur kinetischen Beschreibung der oxidativen Dehydrierung von Propan verwendet.^[33] In diesem Kontext adsorbiert und dissoziiert entweder nur Sauerstoff auf der Oberfläche, während Propan aus der Gasphase reagiert (Eley-Rideal), oder sowohl Propan als auch Sauerstoff adsorbieren auf der Katalysatoroberfläche und reagieren schließlich als adsorbierte Spezies (Langmuir-Hinshelwood). Allerdings erfährt der Mars-van Krevelen-Mechanismus für die heterogene C-H-Aktivierung die höchste Akzeptanz.^[21,34] Die entscheidenden Aspekte, welche die Propylenselektivität bei Übergangsmetallkatalysatoren definieren sind einerseits die Elektrophilie oder Nukleophilie der

Sauerstoffspezies sowie die Adsorption und Desorption des Propylenmoleküls. Im Allgemeinen kann aufgrund der Oxidationsstufe des Sauerstoffs auf der Oberfläche zwischen elektrophilen und nukleophilen Sauerstoff unterschieden werden (Abbildung 3). Als elektrophil gelten peroxy- und superoxy-Spezies während Sauerstoff in der Oxidationsstufe $-II$ als nukleophil definiert wird.^[35] Elektrophiler Sauerstoff ist wesentlich aktiver in der ODH von Propan als nukleophiler Sauerstoff, während nukleophiler Sauerstoff dafür selektiver im Hinblick auf die Bildung von Propylen ist.^[36]

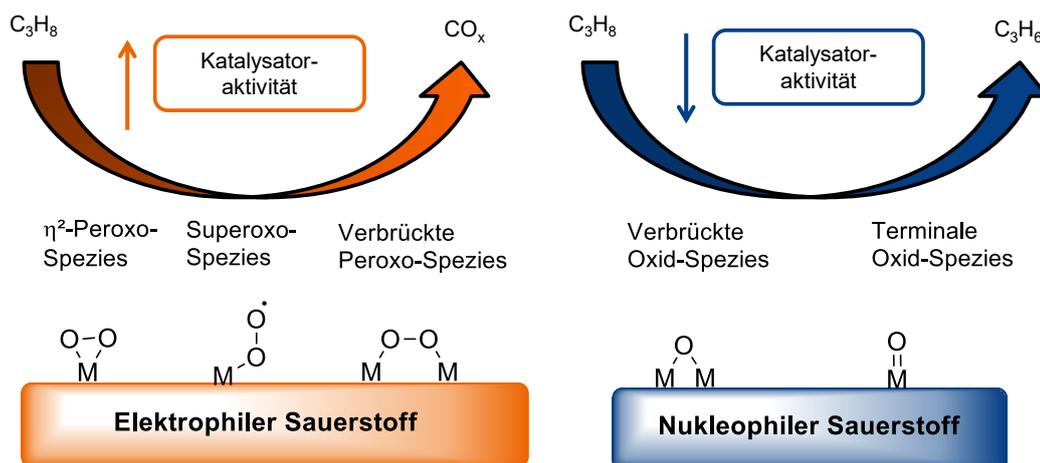
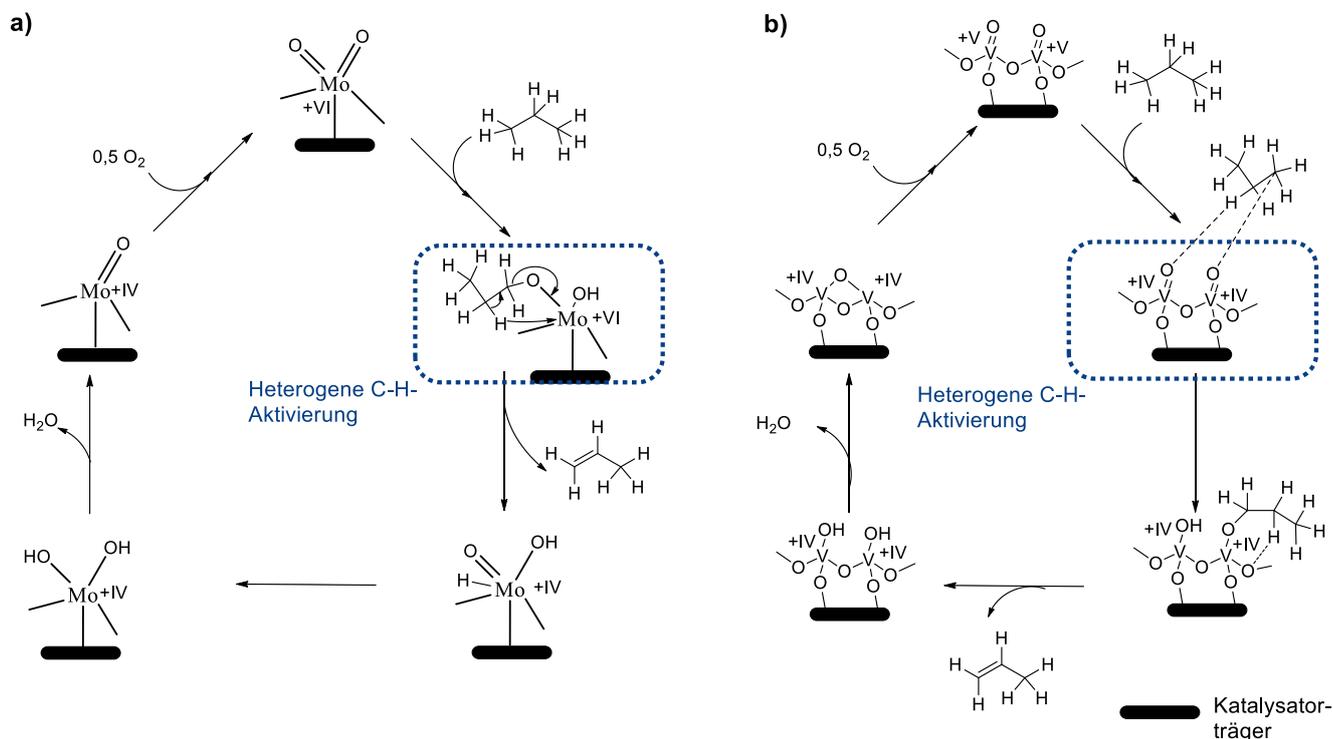


Abbildung 3: Darstellung unterschiedlicher Sauerstoffspezies, welche in der ODH auftreten, adaptiert nach ^[35,36]. Während elektrophiler Sauerstoff eine erhöhte Katalysatoraktivität bewirkt, sind nukleophile Sauerstoffgruppen selektiver.

Die weitere kritische Größe ist die Bindung des gebildeten Propylenmoleküls an die Katalysatoroberfläche. Durch Lewis-saure Zentren kann es zu π -Bindungen zwischen dem Katalysator und dem Propylenmolekül kommen, was die Desorption des Propylens verlangsamt und gleichzeitig die Totaloxidation fördert.^[37] Deshalb ist eine schnelle Desorption des Propylenmoleküls wichtig. Unter anderem kann die Desorption des elektronenreichen Propylens durch den Zusatz basischer Promotoren wie Alkali- oder Erdalkalimetalloxiden unterstützt werden, da diese Lewis-saure Zentren blockieren.^[38] Schema 2 zeigt exemplarisch die heterogene C-H-Aktivierung an einem geträgertem Molybdänoxid und Vanadiumoxid. Bei Molybdänoxid erfolgt die C-H-Aktivierung über die terminalen Sauerstoffgruppen (Schema 2a). Zunächst addiert das Propanmolekül oxidativ über eines der terminalen Sauerstoffgruppen an das aktive Zentrum, während die benachbarte terminale Sauerstoffgruppe ein Wasserstoffatom des Propans heterogen abstrahiert. Es kommt zu einem Hydridtransfer des adsorbierten Propanmoleküls auf das Molybdänzentrum. Gleichzeitig desorbiert das so gebildete Propylenmolekül. Beide terminalen hydroxylierten Sauerstoffgruppen werden nun wieder mit Sauerstoff unter Wasserbildung regeneriert, wobei Molybdän die Oxidationsstufe von $+IV$ nach $+VI$ wechselt.

Dieser Mechanismus kann analog anstelle von Molybdän auch mit Vanadium erfolgen (Schema 2b).^[39] Allerdings können bei Vanadiumoxiden auch benachbarte redoxaktive Vanadiumzentren eine heterogene C-H-Aktivierung vollziehen. Neben isolierten VO_4 -Spezies können auch polymerartige VO_4 -

Spezies, welche Sauerstoffatome als Bindeglied zwischen zwei Vanadiumatomen besitzen, an der C-H-Aktivierung teilnehmen. (Schema 2, rechts).



Schema 2: Mechanismus der ODHP an a) geträgerten Molybdän- und b) geträgerten Vanadiumoxiden mit heterogener C-H-Aktivierung, adaptiert nach^[40] Die Aktivierung ist blau umrandet.

Die Katalysatoraktivität ist für Vanadiumoxide unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen höher.^[41] Eine Dotierung mit anderen Übergangsmetallen sowie das Trägern dieser Oxide wird häufig unternommen, um die Katalysatoreigenschaften zu modifizieren.^[42] Molybdän- oder Vanadiumoxide wurden entweder als Bulkmaterial oder mittels Imprägnierung auf verschiedene Katalysatorträger aufgebracht. Der Träger beeinflusst die Katalysatoraktivität und -selektivität über dessen Lewis- oder Brønstedt-sauren oder basischen Eigenschaften, durch die kovalente Bindung des Trägers mit der Vanadiumoxid-Spezies, welche direkten Einfluss auf die Reduzierbarkeit der Vanadiumspezies besitzt.^[43] Dabei konnte im Hinblick auf die Aktivität bezüglich der oxidativen Dehydrierung von Ethan (ODHE) und Butan die folgende Abhängigkeit ermittelt werden: $ZrO_2 > TiO_2 > Al_2O_3, > SiO_2$.^[44]

Als Promotoren dienten unter anderem seltene Erden, basische Alkali- oder Erdalkalioxide oder andere Übergangsmetalle. Grzybowska-Swiekosz *et al.* testeten zahlreiche Promotoren in der ODH von Ethan an geträgerten und nicht geträgerten Vanadiumoxiden.^[45] Dabei konnten sie feststellen, dass Alkalimetalloxide zwar die Selektivität aufgrund ihrer Basizität erhöhen können, dass diese jedoch gleichzeitig aktive Zentren für die ODH blockieren.

Abbildung 4 zeigt die gegenwärtig in der Literatur bekannten Siliciumoxid-geträgerten Vanadiumoxidkatalysatoren mit hohen Propylenausbeuten. Zum Vergleich wurden die Propylenausbeuten der industriellen Verfahren der direkten Dehydrierung von Propan beigefügt.

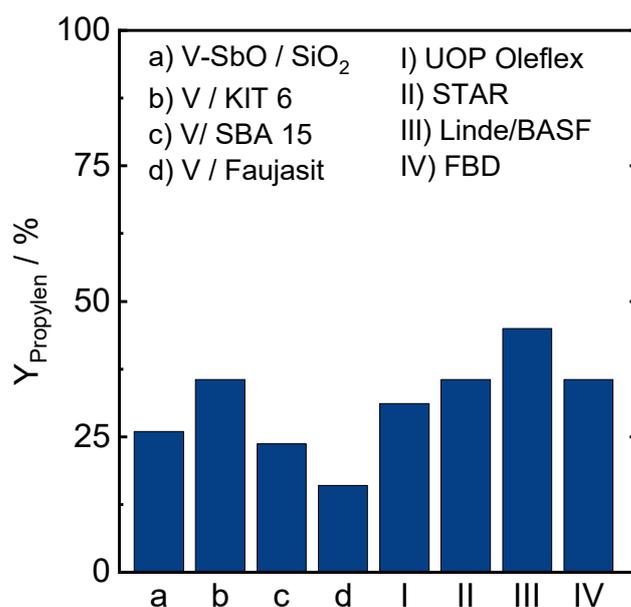
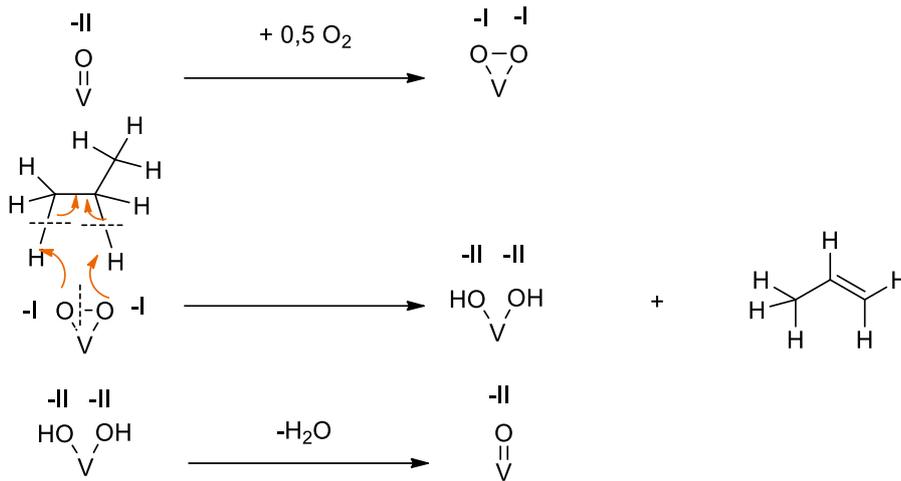


Abbildung 4: Ausbeuten ($Y > 15\%$) von auf unterschiedlichen Siliciumdioxiden geträgerten Vanadiumoxiden in der ODHP.^[46] Zum Vergleich wurden die Ausbeuten der Industrieverfahren der direkten Dehydrierung von Propan gegenübergestellt.^[47]

2.1.2. Homogene C-H-Aktivierung

Unter einer homogenen C-H-Aktivierung wird ein Eielektronenprozess verstanden. Das heißt, es folgt ein Wasserstoffradikaltransfer an den Katalysator wobei ein Propylradikal entsteht. Aufgrund des radikalischen Übergangszustandes finden bei einer homogenen C-H-Aktivierung Reaktionen zwischen Propylradikal und molekularem Sauerstoff in der Gasphase statt. Eine solche Art der Aktivierung wird über Peroxo-Spezies bei Übergangsmetalloxiden realisierbar. Unter anderem sind Vanadate, aber auch Molybdate in der Lage Peroxo-Spezies an der Katalysatoroberfläche auszubilden.^[48] Ob solche Peroxo-Spezies gebildet werden, hängt aber maßgeblich von dem Trägermaterial sowie den eingesetzten Promotoren ab. Molinari *et al.* zeigten mittels UV/VIS- und Raman-Spektroskopie, dass sowohl bei hydratisierten als auch dehydratisierten auf Siliciumdioxid-geträgerten Vanadiumoxiden keine Vanadiumperoxo-Struktur detektiert werden konnte.^[49] Cheng *et al.* gehen basierend auf V_2O_5 in theoretischen Simulationen hingegen von einer Peroxo-Spezies in kubischen V_4O_{10} -Clustern im Festkörper aus. Die Peroxo-Spezies sind nötig, um überhaupt Wasser von der Vanadyl-Seite ($V=O$) abspalten zu können.^[50] Die Addition von molekularem Sauerstoff aus der Gasphase gleicht einer Synproportionierung. Die Peroxo-Spezies ist in der Lage durch gleichzeitiges Abstrahieren zweier Wasserstoffatome, also einer zweifach homogenen C-H-Aktivierung Propan über einen „Single Site“ Mechanismus zu Propylen zu überführen. Der Peroxo-Sauerstoff besitzt die Oxidationsstufe $-I$ und wird

als elektrophiler Sauerstoff betrachtet. Im nächsten Schritt kommt es zur Kondensation der beiden Hydroxygruppen, wobei Wasser abgespalten wird. Anschließend wird das aktive Zentrum am Katalysator über einen Redox-Prozess regeneriert. Experimente mit Lachgas anstelle von molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel zeigten, dass auf diesem Weg die Propylenselektivität erhöht werden konnte. Dies ist von Bedeutung, da Lachgas auf der Katalysatoroberfläche keine Peroxo-Spezies ausbilden kann, was die Vermutung nahelegt, dass das Peroxo-Zentrum im Vergleich zu anderen Redoxzentren eine geringere Propylenselektivität aufweist.^[51]

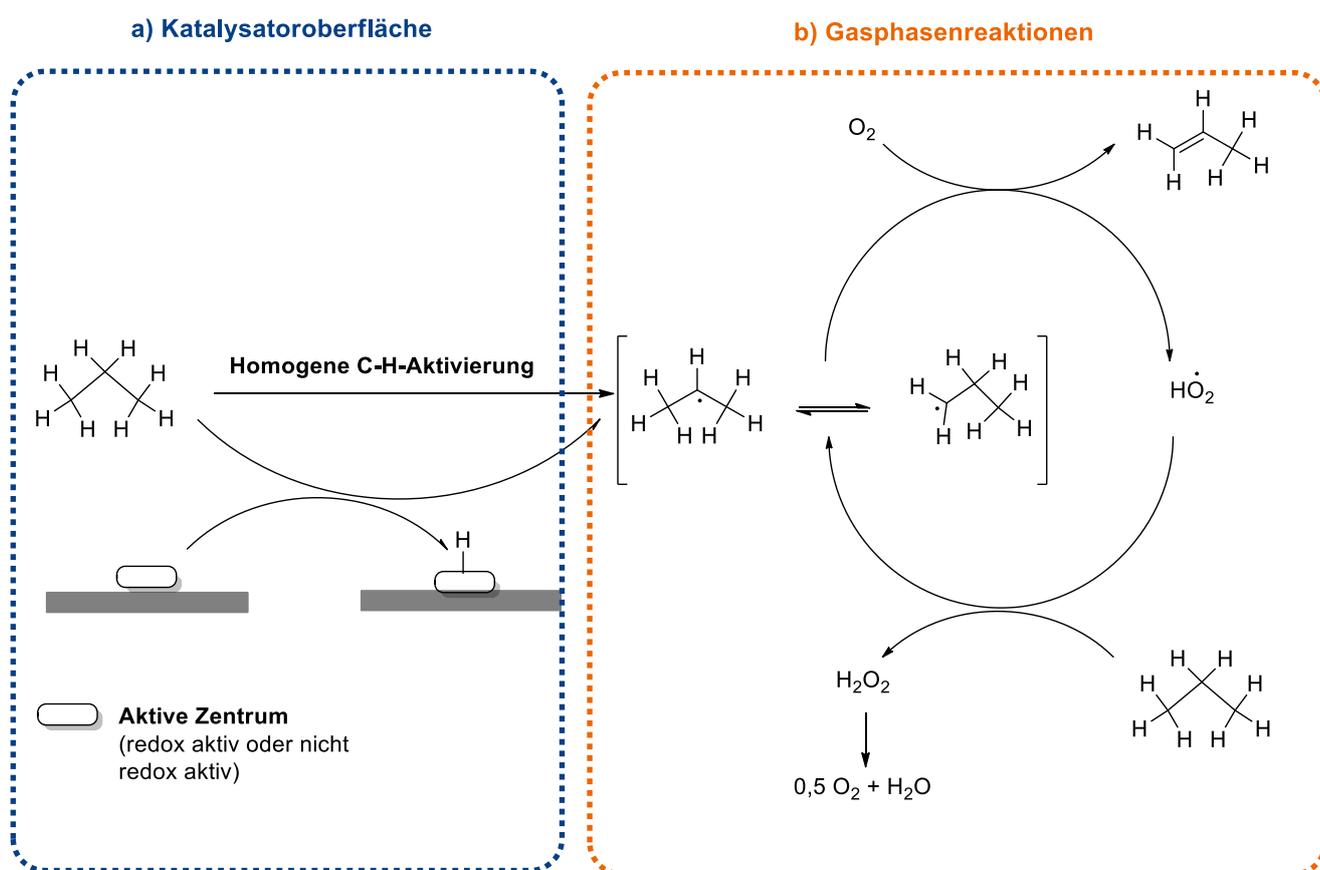


Schema 3: Single-site-Mechanismus an einem Vanadiumoxid über eine Vanadylperoxo-Spezies, adaptiert nach ^[30].

Weitere Katalysatorklassen, welche ausschließlich über einen homogenen C-H-Aktivierungsmechanismus Propan in der ODH aktivieren, stellen die Erdalkalimetalloxide dar, hauptsächlich CaO und MgO. Jedoch wird erst durch eine Dotierung mit Lithium das Potential als ODH-Katalysator deutlich.^[52]

Das Schema 4 zeigt eine homogene C-H-Aktivierung für halogenierte Erdalkalikatalsatoren und einen Mechanismus für die anschließende Gasphasenreaktion zu Propylen. Das aktive Katalysatorzentrum wird generiert, indem zum Beispiel Lithium als Lithiumchlorid einen Schmelzfilm bildet.^[53] An der Grenzschicht der Schmelze können Sauerstoff und Chloridanionen zu Chlorid- bzw. Sauerstoffradikalen reagieren (Schema 4, Weg a).^[54] Diese Radikale sind verantwortlich für die homogene C-H-Aktivierung des Propans. Alternativ kann auch über einen konzertierten Mechanismus Propylen gebildet werden. Als Intermediat dient hierbei entstehendes Hypochlorit. Durch die C-H-Aktivierung entsteht ein Hydroxydion und Chlorwasserstoff.^[55] Entstehendes HCl wird durch das basische Oxid neutralisiert, das Hydroxidion kann durch eine weitere H-Abstraktion von Propan oder eines Propylradikals zu Wasser reagieren. Das entstandene Propylradikal reagiert mit molekularem Sauerstoff, indem eine zweite homogene C-H-Aktivierung erfolgt. Durch eine intramolekulare Rekombination der beiden Radikale bildet sich Propylen und ein Superoxoradikal. Das Superoxoradikal wiederum reagiert mit einem

Propanmolekül und es entsteht Wasserstoffperoxid. Falls Sauerstoff unterstöchiometrisch in der Gasphase vorhanden ist, wird stattdessen Wasserstoff frei.^[56] Somit besteht eine Bifunktionalität des Katalysators, da dieser sowohl die direkte als auch die oxidative Dehydrierung von Propan katalysiert. Unter Reaktionsbedingungen ist H_2O_2 nicht stabil und zersetzt sich zu Sauerstoff und Wasser. Das Metallzentrum Mg oder Ca würde hierbei kein Wechsel der Oxidationsstufe erfahren und es wäre somit in Bezug zum Metallkation kein Redoxmechanismus. Nachteilig wirkt sich die Chlorid-Spezies aus, da Chlor in den Reaktionsprodukten eingebaut wird und damit für den Abbau des Katalysators verantwortlich ist. Lithium wird ab Temperaturen von $750\text{ }^\circ\text{C}$ zudem volatil.^[57]



Schema 4: Übersicht des Katalysezyklus mit einer homogenen C-H-Aktivierung als Startpunkt, adaptiert nach^[58]. Blau umrandet sind Prozesse, die am Katalysator stattfinden, während orange umrandet einen möglichen Zyklus bestehend aus Gasphasenreaktionen abbildet.

Neben den Erdalkalioxiden aktivieren auch Halogen-substituierte Oxide der Perowskitstruktur ($\text{SrFeO}_{3-0,382}\text{Cl}_{0,443}$) das Alkan homogen. Hauptsächlich finden diese jedoch Anwendung in der ODH von Ethan oder als Katalysator für die direkte Dehydrierung von Propan.^[22] Seltene Erdoxide besitzen ebenfalls ein Potential als ODH-Katalysatoren aufgrund der Basizität der entsprechenden Oxide. Zhang *et al.* untersuchten unter anderem mit CeF_3 dotierte Cer-, Neodym- und Yttriumoxide in der ODHP.^[59]

Abbildung 5 stellt Ausbeuten von ausgewählten Katalysatoren dar, welche vorwiegend eine homogene C-H-Aktivierung des Alkans vollziehen. Als Kriterium wurde eine Olefinausbeute von mindestens 15 %

(dunkelblau für Propylen und grün für Ethylen in Abbildung 5) definiert. Als Vergleichspunkt dienen die industriellen DDH-Verfahren. Entgegen redoxaktiver Übergangsmetalle wird durch den Radikalmechanismus vermehrt Ethylen gebildet. Da Ethylen ebenfalls ein wichtiges Intermediat der chemischen Wertschöpfungskette ist, wurde dies in den Vergleich mit einbezogen.

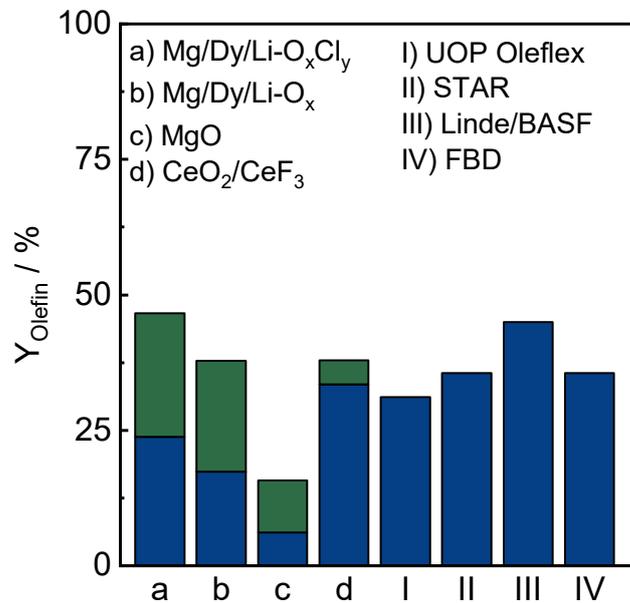


Abbildung 5: Ausbeuten ($Y > 15\%$) von Ethylen (grün) und Propylen (blau) ausgewählter dotierter Erdalkalie- und Seltenerdoxidien in der ODHP.^[54,59] Zum Vergleich wurden die Olefin-Ausbeuten der Industrieverfahren der direkten Dehydrierung von Propan gegenübergestellt.^[47]

Sowohl redoxaktive Übergangsmetalloxide als auch Alkali- und Erdalkalikatalsatoren zeigen im Vergleich zur Ausbeute der direkten Dehydrierung, dass mit den derzeit entwickelten ODH-Katalysatoren immer noch Entwicklungsbedarf besteht. Im Vergleich zu Vanadium und oder Molybdänoxiden, die überwiegend eine heterogene C-H Aktivierung durchführen, scheinen Katalysatoren mit einer homogenen C-H-Aktivierung höhere Olefinausbeuten zu erzeugen. Jedoch ist aufgrund des Radikalmechanismus eine rationale Katalysatorentwicklung erschwert, da eine Nebenproduktbildung durch Radikalreaktionen in der Gasphase nicht durch verbesserte Katalysatoren unterdrückt werden kann. Die Verhinderung der Totaloxidation in der oxidativen Dehydrierung von Propan bleibt deshalb weiterhin eine zentrale Herausforderung, wobei die Kontrolle der C-H-Aktivierung sowie der Radikalkinetik essentielle Faktoren darstellen.

2.2. Bor in der oxidativen Dehydrierung von Propan

Das Element Bor ist das erste in der 13. Gruppe im Periodensystem. Sowohl die Elementmodifikationen als auch die Wasserstoffverbindungen, die Carboborane sowie Metallboride sind einzigartig.^[60] Heterogene borhaltige Katalysatoren zeigen dementsprechend auch veränderte Eigenschaften im Vergleich zu den im Abschnitt 2.1 vorgestellten Katalysatoren in oxidativen Dehydrierungsreaktionen.

Die erste dokumentierte Verwendung von borhaltigen Katalysatoren erfolgte 1964, indem mit B_2O_3 imprägniertes Aluminiumoxid eingesetzt wurde, um Toluol zu transalkylieren.^[61] 1985 setzten Sakurai *et al.* B_2O_3 imprägnierte Aluminiumoxide als Katalysatoren für die Beckmann-Umlagerung von Cyclohexanonoxim zu ϵ -Caprolactam ein, einer wichtigen Vorläuferverbindung von Polyamid 6.^[62] Durch die Erhöhung des Massenanteils von Dibortrioxid konnte die ϵ -Caprolactam-Selektivität sukzessive von 50 % (5 wt.-%) auf über 95 % (30 wt.-%) erhöht werden. Geträgertes Dibortrioxid wurde auch als Katalysator für die Dehydratisierung von Methanol und Propanol sowie die Isomerisierungsreaktionen von 1-Buten und m-Xylol eingesetzt.^[63] Zudem wurden Borkohlenstoffnitride in der ODH von Methanol und Ethylbenzol verwendet.^[64]

Die erste Verwendung von boroxidhaltigen-Katalysatoren in oxidativen Dehydrierungsreaktionen erfolgte 1987. Dibortrioxid wurde auf Siliciumdioxid geträgert und zeigte bei der partiellen Oxidation von Methan zu Formaldehyd eine signifikante Selektivitätszunahme zum Aldehyd.^[65] Mit dieser Arbeit wurde der Start der ersten Generation an borhaltigen Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung an Alkanen eingeleitet. Nachfolgende Arbeiten untersuchten anschließend die ODH von Ethan mittels B_2O_3 auf unterschiedlichen Trägermaterialien, wie Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , Yttrium stabilisiertes ZrO_2 , TiO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , La_2O_3 und ZnO .^[66] Bei einer gleichen imprägnierten Masse von 30 wt.-% B_2O_3 konnte mit Aluminiumoxid und Zinkoxid ein Propanumsatz von 35 % erreicht werden, während Siliciumdioxid oder Titandioxid als Träger lediglich Umsätze unter 5 % aufwiesen. Die Autoren konnten außerdem zeigen, dass Wasser zum Austrag von Dibortrioxid in Form von Borsäure führt. Komatsu *et al.* versuchten durch die Synthese von Dibortrioxid und Phosphorpentoxid zu Orthoborophosphat dem Katalysator eine höhere Stabilität gegenüber diesen Auflösungsprozessen zu verschaffen, indem Boroxid-Strukturen in einen Festkörper eingebaut wurden.^[67] In der oxidativen Dehydrierung von Propan zeigte Orthoborophosphat bei einem Propanumsatz von 22% eine Olefinselektivität (Ethylen + Propylen) von über 70%.^[68] Auch in der ODHE konnten hohe Selektivitäten zu Ethylen (85%) bei einem Ethanumsatz von 12,8 % erreicht werden.^[68,69]

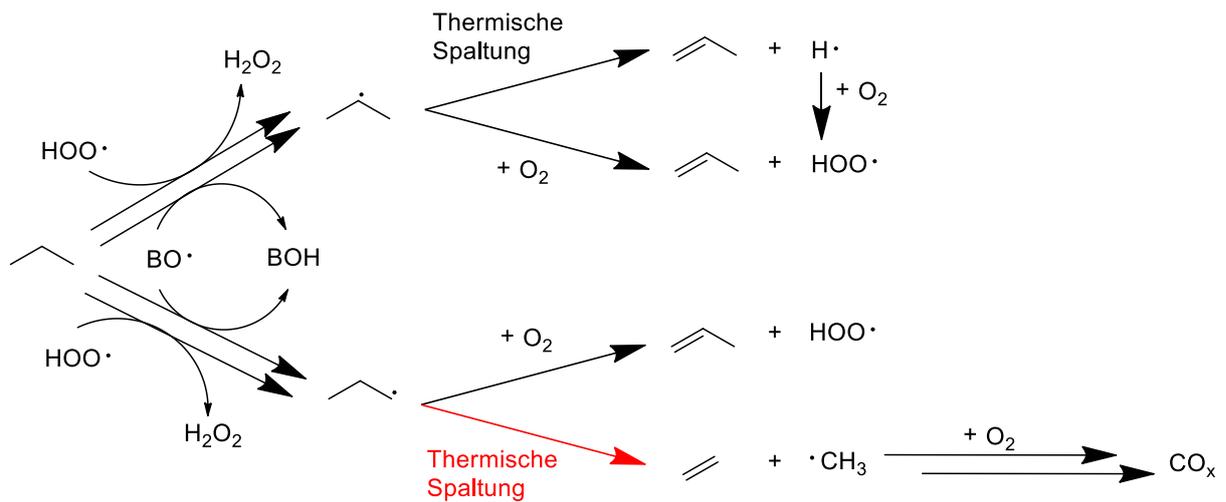
Im Jahr 2016 läuteten Grant *et al.* mit der Verwendung von hexagonalem Bornitrid (hBN) sowie Bornitridnanoröhrchen (*Boron nitride nanotubes*, BNNTs) eine Renaissance der Borkatalyse in der oxidativen Dehydrierung ein. Bei einem Propanumsatz von 14 % konnte eine Olefinselektivität von über

90% erreicht werden.^[15] Im Vergleich zu bekannten Katalysatorsystemen, wie Übergangsmetall-, Misch-, Alkali- oder Erdalkalioxide, ist die Selektivität zu CO oder CO₂ geringer. Stattdessen wird als Hauptnebenprodukt Ethylen gebildet, welches in der chemischen Wertschöpfungskette ebenfalls eine zentrale Rolle spielt. Gleichzeitig besitzt Bornitrid eine Wärmeleitfähigkeit von 33 W m⁻¹ K⁻¹, welche es ermöglicht, die freiwerdende Reaktionswärme abzuführen.^[27] Dadurch können lokale Temperatur-Hotspots in der Katalysatorschüttung vermieden werden. Im Vergleich dazu besitzen geträgerte Vanadiumoxide eine Wärmeleitfähigkeit von 1-2 W m⁻¹ K⁻¹.^[70] Anhand einer theoretischen Berechnung verdeutlichten Tian *et al.* den Effekt der höheren Wärmeleitfähigkeit von Bornitrid. Mit Hilfe von CFD (*computational fluid dynamics*)-Simulationen zeigten sie, dass mit Bornitridkatalysatoren in einem Festbettreaktor mit 6 mm Innendurchmesser bei einem Propanumsatz von 25% ein Temperaturanstieg von unter 1 °C zu erwarten ist, während für geträgerte VO_x-Systeme ein Anstieg von über 8 °C errechnet wurde.^[71] Etwaige zusätzliche Isolationen am Reaktor, welche Einfluss auf die Abführung der Reaktionswärme besitzen, wurden vernachlässigt.

2.2.1. Kinetische und mechanistische Aspekte

Während geträgerte Vanadiumoxide typischerweise einem Mars-van-Krevelen-Mechanismus in der ODH folgen (Abschnitt 2.1.1.), ist dies nicht der Fall bei borhaltigen Katalysatoren. Vielmehr scheint hier Propan eine Reaktionsordnung von zwei zu besitzen, während Sauerstoff eine partielle Reaktionsordnung von Null verschieden aufweist.^[72] In einigen Studien konnte durch eine Sauerstoffvariation gezeigt werden, dass eine Eley-Rideal-Kinetik das Reaktionssystem aus Propan und Sauerstoff beschreiben kann. ^[15,73,74] Das würde bedeuten, dass nur Sauerstoff an der Katalysatoroberfläche dissoziativ adsorbiert und Propan aus der Gasphase aktiviert wird. Jedoch gibt es auch eine Studie, die einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus vorschlägt.^[75] In diesem Fall würden Propan und Sauerstoff an der Katalysatoroberfläche adsorbieren. Zu beachten in diesen Studien ist, dass die experimentellen Daten der Sauerstoff- und Propanvariation bei Umsätzen von zum Teil über 20 % ermittelt wurden und etwaige externe wie interne Massen- und Wärmetransportphänomene nicht beachtet wurden. Da diese Phänomene sich aber entscheidend auf die Reaktionskinetik auswirken, sind mitunter falsche Interpretationen möglich. Venegas *et al.* untersuchten diese Einflussfaktoren für die ODHP an hexagonalem Bornitrid. Bei den dort angewandten Reaktionsbedingungen lagen keine Transportlimitierungen vor.^[70] Interessanterweise fanden die Autoren heraus, dass die umgesetzte Rate an Propan nicht proportional mit der Katalysatormasse bei gleichen Katalysatorvolumen steigt, sondern ein Maximum durchläuft. Das bedeutet, dass ab einem bestimmten Punkt eine höhere Katalysatormasse zur Inhibierung der Aktivität führt. Aus diesem Grund scheint die Annahme eines radikalischen Mechanismus wahrscheinlich, da hier durch Rekombinationsreaktionen eine Verringerung der Umsatzgeschwindigkeit bei steigender Katalysatormasse logisch erscheint. Gleichzeitig konnte durch

Verdünnung von Bornitrid mit Siliciumcarbid die Katalysatoraktivität pro Masse an Bornitrid gesteigert werden. Zudem korreliert die Katalysatoraktivität mit dem Grad der Verdünnung in der Form, dass eine höhere Verdünnung zu Erhöhung der Umsatzrate führt. Da Siliciumcarbid weder Propan noch Propylen katalytisch umsetzen kann, muss die Vergrößerung der Aktivität auf ein reaktives Intermediat in der Gasphase zurückzuführen sein.^[70] Wie in Kapitel 2.1.2 dargelegt, können bei der ODHP über eine homogene C-H-Aktivierung radikalische Zwischenstufen entstehen. Die Inertheit eines solchen Radikals mit Siliziumcarbid kann bezweifelt werden. Womöglich ist dies der Grund, dass die Katalysatoraktivität bei einer Verdünnung mit Siliziumcarbid ansteigt. Zhang *et al.* konnten bei der ODHP mit hBN als Katalysator radikalische Propylspezies über Synchrotron-Massenspektrometrie nachweisen.^[76] Zusammen mit Dichtefunktionaltheorie- (DFT) Kalkulationen postulierten sie, dass Propylen primär über Reaktionen von Alkylradikalen gebildet wird, während Nebenprodukte oberflächenkatalysiert oder ebenfalls in der Gasphase gebildet werden.^[76] Ein solcher Mechanismus würde auch erklären, warum mit steigendem Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase eine höhere Selektivität in der Bornitrid katalysierten ODH von Butan zu C₄-Olefinen beobachtet werden konnte.^[77,78] Es wurde auch mittels DFT-Rechnungen nahegelegt, dass Stickstoff in der Gasphase durch die Bildung von N₂O-Radikalen ebenfalls eine entscheidende Rolle in der Gasphasenchemie einnehmen kann.^[79] Allerdings zeigten Untersuchungen mit Helium anstelle von Stickstoff als Inertgas gleiche Umsatz-Selektivitätsprofile. Basierend auf den gesammelten Beobachtungen postulierten Venegas *et al.* einen Mechanismusvorschlag für die borkatalysierte ODH (Schema 5).^[80] Zunächst wird Propan über eine homogene C-H-Aktivierung aktiviert. Dabei reagiert ein Borsauerstoffradikal im Rahmen einer Induktionsphase zu einer Borhydroxy-Gruppe. Durch ein Hydroperoxyradikal erfolgt die Regenerierung und Wasserstoffperoxid wird gebildet, welches sich thermisch zu Wasser und molekularem Sauerstoff zersetzt. Das durch homogene C-H-Aktivierung entstandene n- oder iso-ständige Alkylradikal reagiert entweder mit molekularem Sauerstoff aus der Gasphase zu Propylen oder crackt thermisch. Bei diesem Vorgang kann durch Verlust eines Wasserstoffatoms entweder ebenfalls Propylen entstehen (Reaktionsweg über iso-Propylradikal) oder es kommt zur einer C-C-Spaltung zu Ethylen und einem Methylradikal (Reaktionsweg über n-Propylradikal). Ausgehend von diesem Methylradikal kann es im Rahmen einer Folgeoxidation zu CO und CO₂ Bildung kommen.^[81] Aus dem Schema wird deutlich, dass iso-Propylradikale immer zu Propylen reagieren, während n-Propylradikale auch zu Totaloxidationsprodukten oxidiert werden können (Schema 5). Da die Radikalstabilität von iso-Propylradikalen höher ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion von n-Propylradikalen zu Ethylen oder Propylen kinetisch favorisiert ist. Laut diesem Schema stellt somit das Verhältnis zwischen n- und iso-Propylradikalen einen entscheidenden Faktor für die Aktivität und Selektivität des Katalysators dar.



Schema 5: Reaktionsmechanismus der ODHP an hexagonalem Bornitrid, adaptiert nach [80]. Je nach Ausbildung der radikalischen Zwischenstufe (n-Propyl-/ iso-Propyl-Radikal) kann durch thermische Spaltung entweder Ethylen oder Propylen entstehen.

Dieser dargestellte Mechanismus scheint die bisherigen Forschungsergebnisse plausibel erklären zu können. Allerdings wird aus dem Mechanismus nicht deutlich, wie BO-Radikale an der Katalysatoroberfläche entstehen. Die Generierung dieses Radikals stellt den essentiellen Schritt dar und ist damit das postulierte aktive Zentrum der Borkatalyse.

2.2.2. Aktives Zentrum in der borkatalysierten oxidativen Dehydrierung

Hexagonales BN besteht aus vielen gestapelten BN-Ebenen, die nicht gegeneinander verschiebbar sind. Eine Ebene besitzt drei Kanten, die sogenannten zig-zag-B-edges, den zig-zag-N-edges und den armchair (Sessel)-B-N-edges (Abbildung 6). Als mögliches aktives Zentrum wurde anhand von Berechnungen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) bei hBN-Katalysatoren zunächst angenommen, dass molekularer Sauerstoff aus der Gasphase an den armchair-edges adsorbiert und dort als Peroxo-Spezies zwischen N- und B-Atomen in Form einer N-O-O-B-Bindung eine homogene C-H-Aktivierung von Propan bewirkt.^[15] Allerdings würde eine solche Spezies nicht erklären, warum Boroxide sowie Metallboride ein ähnliches Selektivitäts-Umsatzprofil vorweisen wie hBN.^[82a,83,82b]

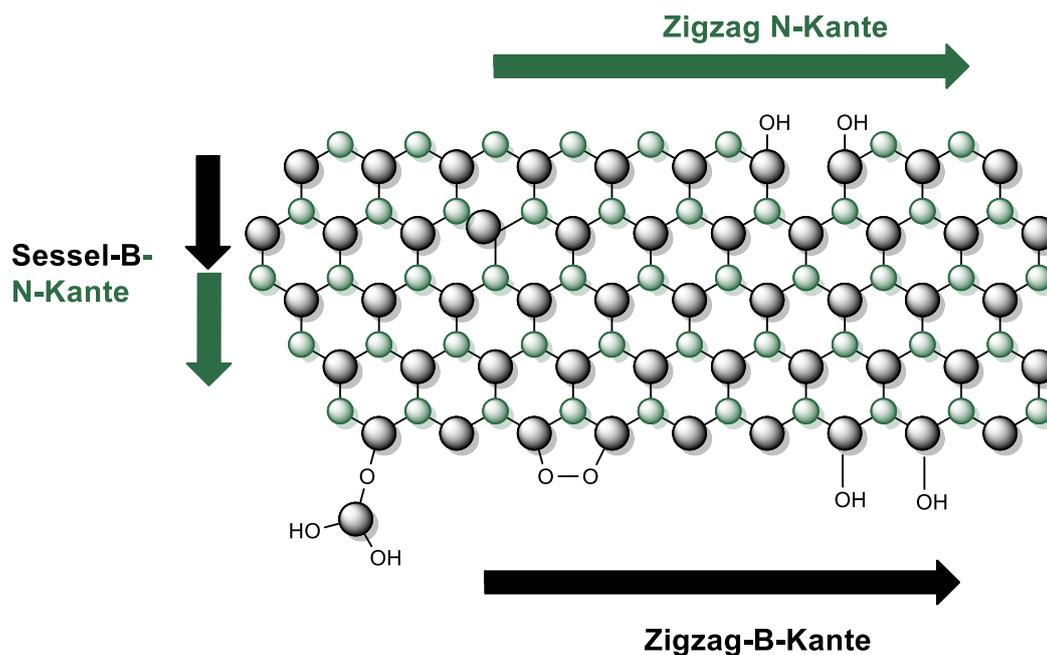


Abbildung 6: Sauerstoffgruppen an einer hBN-Ebene. Die grünen Kugeln stehen für Stickstoff-, die grauen für Bor-Atome. [84,85] Boroxolringe sowie Boroxid-Oligomere wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht aufgeführt.

Aus diesem Grund wurde diese Postulierung revidiert.^[86] Verschiedene Studien konnten sowohl an hBN als auch an Metallboriden zeigen, dass unterschiedliche B-OH Gruppen oder B-O-Gruppen auf der Katalysatoroberfläche vorhanden waren. Diese Gruppen spielen eine zentrale Rolle als Aktivkomponente, um die ODH von Propan zu katalysieren.^[87,88] So bedarf es auch einer Sauerstoffaktivierung/Oxidation von hBN bevor es überhaupt zu einer Katalysatoraktivität kommt.^[89] Dabei erfolgt die Aktivierung bei Metallboriden oder hexagonalem Bornitrid entweder durch gasförmige Oxidationsmittel, Plasmaaktivierung, nasschemische Hydroxylierung oder mechanochemisch mit Hilfe einer Kugelmühle.^[90a,91,90b] Interessant ist, dass lediglich mit Propan und Sauerstoff enthaltende Mischungen eine Oxidation von hBN bei Reaktionsbedingungen der ODH erfolgt, während eine alleinige Oxidation mit Sauerstoff nicht möglich ist.^[88] Untersuchungen konnten auch beweisen, dass in Silikaten inkorporierte Boroxidgruppen inaktiv sind.^[92] Isolierte BO_3 -Gruppen dagegen sind in der Lage die ODHP zu katalysieren.^[93] Abbildung 7 zeigt die mittels ^{11}B -Festkörper-NMR, FTIR- ATR- und Ramanspektroskopie detektierten funktionellen Borsauerstoffgruppen an hBN nach erfolgter ODH. Unter anderem wurden B-OH-Gruppen, Boroxol-Ringe, Boroxid-Oligomere und isolierte protonierte BO_3 -Gruppen detektiert. DFT-Untersuchungen postulierten zunächst, dass Bor an den-zig-zag-edges favorisiert mit Sauerstoff reagiert.^[94] Als Intermediat würde eine Peroxogruppe zwischen zwei Boratomen ähnlich wie bei den Vanadyl-Peroxiden (Abschnitt 2.1.2) zu einem konzertierten Mechanismus führen.^[95] Die Regenerierung der beiden Borhydroxygruppen wäre hierbei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Eine unter Reaktionsbedingungen gebildete Peroxospezies scheint aufgrund der homogenen C-H-Aktivierung wahrscheinlich. Jedoch ist ungeklärt aus welchen

Spezies sich die Peroxogruppe bildet. Die vielen Borsauerstoffgruppen auf der Oberfläche erschweren die Suche nach der funktionellen Gruppe.

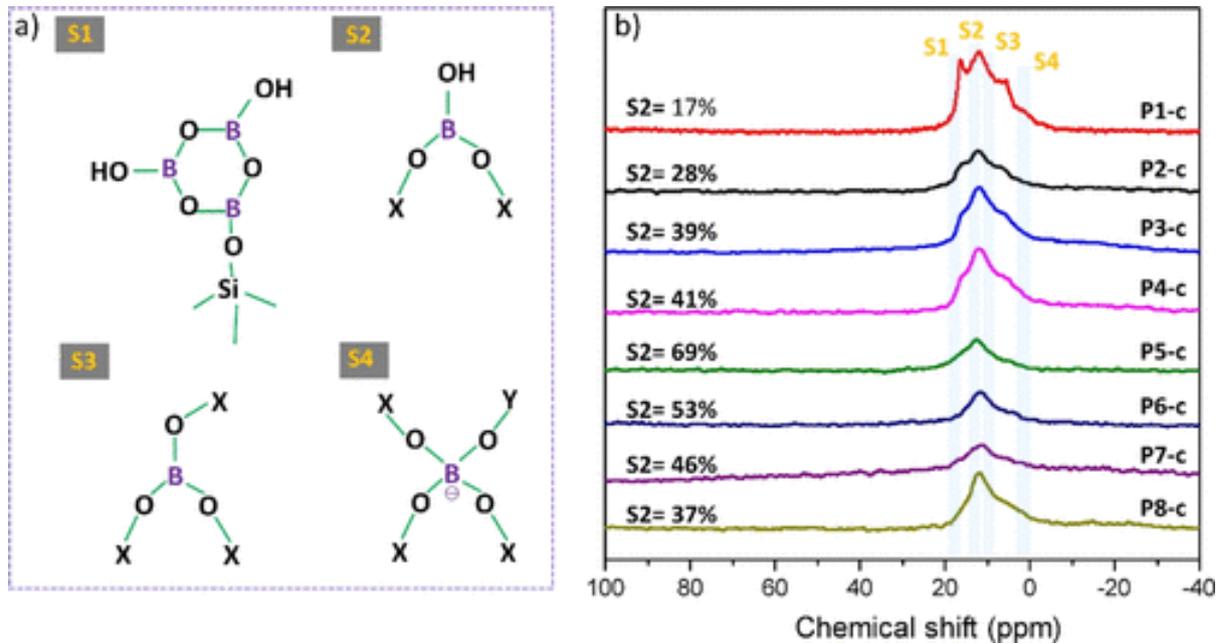
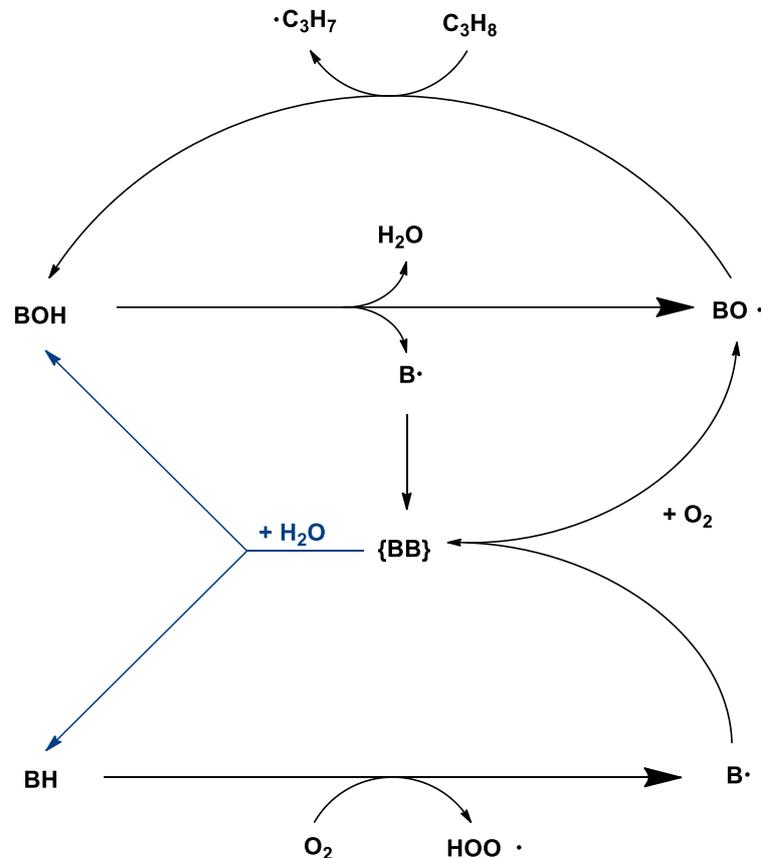


Abbildung 7: Über ¹¹B-Festkörper-NMR ermittelte Boroxid-Strukturen, welche durch Grafting auf pyrogene Kieselsäure aufgebracht wurden. Die Stoffmenge der Struktur S2 zeigt eine lineare Abhängigkeit bezüglich der umgesetzten Rate an Propan. Nachdruck mit Genehmigung von [97] Copyright 2021 American Chemical Society.

Ein nicht zu unterschätzender Faktor stellt auch die Hydrolyse der oxidierten Oberfläche der Borkatalysatoren dar. Dieser Einfluss von Wasser auf die ODHP wurde von Venegas *et al.* untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass ein Co-Feed von Wasser zu einer erhöhten Katalysatoraktivität beiträgt. Basierend auf den Erkenntnissen dieser Untersuchung wurde zunächst ein Modell abgeleitet, welches erklären kann, warum Wasser eine solche Aktivitätssteigerung bewirken kann (Schema 6). Als aktive Komponente wird hierbei angenommen, dass zwei benachbarte ungesättigte Boratome {BB} in Borclustern B₆O₃, welche sich erst *in situ* unter Reaktionsbedingungen bilden und nur wenige Pikosekunden stabil sind, als aktives Zentrum dienen^[96] Aus Schema 6 wird deutlich, dass diese Spezies neben Sauerstoff auch Wasser addieren kann und eine B-H Gruppe entsteht. Das als Hydrid vorliegende Wasserstoffatom ist hoch affin für eine Reaktion mit molekularem Sauerstoff und es kann sich ein Hydroperoxyl Radikal bilden. Dieses Radikal ist in der Lage, ein H-Atom vom Propan homogen zu abstrahieren, womit die Aktivitätssteigerung erklärt werden kann.

Neuere Arbeiten verweisen jedoch darauf, dass B-OH-Gruppen das eigentliche aktive Zentrum sein könnten. Über *Grafting* („Pfropfcopolymerisation“) von Borsäure, Diborsäure und unterschiedlichen Borsäureestern wurden unterschiedliche Borsäure-Spezies auf pyrogene Kieselsäure aufgebracht. Mit Hilfe von ¹¹B-Festkörper-NMR konnten die Stoffmengenanteile der einzelnen Fraktionen quantifiziert werden. Dabei stellte sich heraus, dass die Umsatzrate von Propan eine lineare Abhängigkeit von der

Konzentration isolierter B-OH-Gruppen aufweist und somit diese als mögliches aktives Zentrum fungieren.^[97]



Schema 6: Reaktionspfade zur Aktivierung von Propan und Regenerierung des Katalysatorzentrums, adaptiert nach ^[80].

Trotz dieser vielen Beiträge zur Aufklärung des aktiven Zentrums gibt es nach derzeitigem Forschungsstand noch keine klare Hypothese, welche Borspezies das aktive Zentrum für die oxidative Dehydrierung von Alkanen ist. Lediglich, dass eine Boroxid-Spezies eine homogene C-H-Aktivierung des Alkans bewirkt, steht außer Frage. Erschwert wird die Suche nach dem aktiven Zentrum durch die hohen Reaktionstemperaturen und den Einfluss von Wasser, da dieses in der Lage ist, die Katalysatoroberfläche zu hydrolysieren. Des Weiteren bilden sich unterschiedliche amorphe Boroxidphasen je nach Katalysatorträger aus. Love *et al.* untersuchten die strukturelle Änderung von hBN sowie Boroxid imprägniert auf pyrogener Kieselsäure. Für hBN ergab sich eine Zusammensetzung der Oberfläche mit der Formel $\text{B}(\text{OH})_x\text{O}_{3-x}$ ($x = 0-3$), während auf dem geträgerten Katalysator die Stöchiometrie der Katalysatoroberfläche $\text{B}_2(\text{OH})_{2x}\text{O}_{3-x}$ ($x = 0-3$) resultierte.^[98] Somit zeigt sich, dass der Katalysatorträger ebenfalls eine entscheidende Rolle spielt.

2.2.3. Einfluss des Katalysatorträgers

Um die Katalysatoraktivität zu steigern, wurde versucht Boroxid auf Katalysatorträgern aufzubringen. Im Abschnitt 2.2 wurde schon ein breites Katalysatorträgerscreening erwähnt. Der Einfluss von Aluminium- und Siliciumdioxid als Trägermaterial wurde hierbei am häufigsten untersucht. Zahlreiche Studien untersuchten die basischen und sauren Eigenschaften von Dibortrioxid geträgert auf Aluminiumoxid, um Aussagen hinsichtlich der Struktur-Wirkungsbeziehung des Katalysators zu treffen. Unter anderem wurden mit Hilfe von Chemisorptionscharakterisierungen durch Pyridin und Ammoniak die sauren Gruppen des Katalysators quantifiziert, während basische Gruppen über SO_2 detektiert wurden.^[99] Es zeigte sich, dass durch geringe Beladungen an Dibortrioxid, welche nicht ausreichen, um eine Monolage auszubilden, selektiv die basischen Zentren des amphoteren Aluminiumoxides blockiert werden. Erst mit steigender Beladung erfolgte auch die Blockierung der sauren Zentren des Trägers. Katalysatortests zeigten, dass bei einer Beladung kleiner als eine Monolage an Dibortrioxid basische Gruppen von Aluminiumoxid die Selektivität zur Totaloxidation erhöhen.^[100] Bautista *et al.* untersuchten bei AlPO_4 und Al_2O_3 als Träger die Anzahl an Lewis-sauren und Brønstedt-sauren Zentren. Dabei quantifizierten sie Lewis- und Brønstedt-saure Zentren mittels Pyridin-Chemisorption und selektiv nur Brønstedt-saure Zentren mittels Chemisorption von 2,6-Dimethylpyridin.^[101] Allerdings konnte keine Korrelation der sauren bzw. basischen Zentren mit der Katalysatoraktivität oder Selektivität ermittelt werden.^[102]

Mit Beladungen über 30 wt.-% an Dibortrioxid resultieren neben amorphen auch kristalline Boraluminiumphasen. Unter anderem konnten Buyevskaya *et al.* die Phasen $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$, $\text{Al}_6\text{B}_8\text{O}_{21}$ und $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ über Pulverdiffraktometrie nachweisen.^[103] Mit Hilfe zielgerichteter Präparation der einzelnen Phasen fanden sie heraus, dass $\text{Al}_6\text{B}_8\text{O}_{21}$ als Katalysator in der ODHP vermehrt Oxygenate bildet, während $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ eine hohe CO_2 -Selektivität bewirkt und $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ gegenüber der ODHP inaktiv ist. Isotopenaustauschexperimente mit voll-deutერიertem Propan und $^{18}\text{O}_2$ legten nahe, dass die dissoziative Sauerstoffadsorption an der Katalysatoroberfläche unterdrückt werden muss, um eine hohe Propylenselektivität zu erreichen.^[102] Trägermaterialien, die eine solche dissoziative Adsorption fördern, sind für eine hohe Propylenselektivität daher ungünstig.

Entgegen dem amphoteren Aluminiumoxid besitzt Siliciumoxid ausschließlich saure Gruppen. Im Rahmen der Untersuchungen der Silizium geträgerten Katalysatoren in der ODH fiel auf, dass die Selektivität zu Propylen geringer war als bei hexagonalem Bornitrid. Blindwertversuche mit reinem Siliciumoxid zeigten keine katalytische Aktivität, während die bloße Vermischung von Siliciumdioxid zu hexagonalem Bornitrid ebenfalls eine Selektivitätserniedrigung bewirkte. Es scheint, dass das Propylradikal mit sauren Si-O-Gruppen reagiert und dort thermisch gespalten wird. Dabei entstehen

Methylradikale, die zu CO_x reagieren können. Zudem entstehen auch Oxygenate wie Formaldehyd oder Acetaldehyd, welche im Produktspektrum von hBN als alleinigem Katalysator nicht ersichtlich sind.^[104]

Neben der Herausforderung der Acidität des Katalysatorträgers spielen zwei weitere Aspekte eine entscheidende Rolle. Einer dieser Aspekte ist die Abhängigkeit der katalytischen Eigenschaften geträgerter Borkatalysatoren von der Borbeladung. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Borsäure in wässrigen und organischen Medien, können nur geringe Mengen an Bor (bis zu 3 wt.-%) in Lösungsmitteln gelöst werden. Zwar würde dieser Nachteil über eine Kapillarimprägnierung („*Incipient wetness impregnation*“) kompensiert werden, jedoch zeigten Untersuchungen, dass imprägnierte Borsäure während des Kalzinierprozesses volatil ist und eine Beladung von lediglich 3 wt.-% an Bor erzielt werden konnte.^[98] Mit Hilfe von Laserpyrolyse oder Hydrothermalsynthesen sind auch höhere Beladungen als 3 wt.-% möglich. Allerdings reicht auch bei diesen Methoden die Borbeladung nicht aus, um die sauren Zentren des Katalysatorträgers, welche Nebenreaktionen katalysieren, zu blockieren. Mit weniger aciden Trägern wie Aktivkohle konnte eine Verbesserung der Katalysatorselektivität erzielt werden, jedoch sind Kohlenstoffe ab einer Temperatur von 500 °C oxidationslabil.^[105]

Ein weiterer Aspekt ist die Stabilität der imprägnierten Systeme. Verschiedene Forschungsarbeiten zeigten, dass es zu einem sog. „Leachingprozess“ kommt. Bor wird kontinuierlich aus dem Katalysatorsystem entfernt, was zu einer Desaktivierung führt. Hermans *et al.* konnten diese Deaktivierung in zahlreichen Systemen, in welchen Boroxide auf pyrogene Kieselsäuren oder SBA-15 imprägniert wurden, zeigen.^[98,106] Eine zu Beginn hohe Aktivität in Form von Umsätzen bis zu 30 % an Propan mündet nach einer Reaktionszeit über 10 h in Umsätze von 5-6 %.^[106] Dabei konnte ein Massenverlust bzw. eine Verringerung des Borgehalts festgestellt werden. Mit hoher Wahrscheinlichkeit entsteht durch Hydrolyse der Boroxide mit gebildetem Wasser Borsäure, welche unter den Reaktionsbedingungen volatil ist.

Im Hinblick auf die Entwicklung borhaltiger Katalysatoren für die ODHP ergeben sich somit zahlreiche Anforderungen. Zunächst ist die Implementierung von funktionellen Sauerstoffgruppen essentiell für die katalytische Aktivität. Saure und basische Oberflächengruppen des Katalysators und des Trägers beeinflussen in erheblichem Maße die Selektivität des Katalysators. In diesem Zusammenhang weisen Bornitridmaterialien aufgrund ihrer schwachen Acidität einen intrinsischen Vorteil gegenüber Dibortrioxid basierten Katalysatoren auf. Die Katalysatoren sind grundsätzlich oxidationsstabil, vielmehr ist die Hydrolyseempfindlichkeit der oxidierten Bornitridoberflächen oder der kovalenten Si-O-B-Verbindung der entscheidende Faktor bei der Katalysatordeaktivierung.^[107]

2.3. Sauerstofffunktionalisierungs- und Synthesestrategien von Bornitriden

Bornitrid ist isoelektronisch zu Kohlenstoff und wird ausschließlich synthetisch hergestellt.^[108] Die erste Synthese erfolgte 1842 von Wilhelm H. Balmain aus geschmolzener Borsäure und Kaliumcyanid.^[109] Es dauerte bis 1960 ehe Bornitride in Pulverform verfügbar waren.^[110] Auch die Polymorphie von BN, d.h. die Existenz verschiedener Allotrope gleicht dem Kohlenstoff. Hexagonales Bornitrid (Abbildung 8) liegt in einer dem Graphit ähnlichen Schichtstruktur vor, in der streng alternierende Boratome auf Stickstoffatome in axialer Richtung folgen. Während im Graphit die einzelnen Schichten lediglich durch Van-der-Waals Wechselwirkungen zusammengehalten werden und damit gegeneinander verschiebbar sind, ist dies aufgrund der stärkeren polaren Wechselwirkungen aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Bor und Stickstoff im Bornitrid nicht möglich. Analog zum Graphit existiert auch im Fall des Bornitrids eine rhomboedrische Modifikation. Gleich der Diamantstruktur des Kohlenstoffs existiert Bornitrid auch in einer kubischen (cBN, Abbildung 8) und in einer wurtzitischen Modifikation (wBN), welche als isoelektronisch zu Lonsdaleit gesehen werden kann. hBN besitzt dementsprechend sp^2 -hybridisierte B-N-Bindungen, während cBN sp^3 -hybridisiert vorliegt. Analog zu den Nanomaterialien des Kohlenstoffes existieren diese auch bei Bornitriden. Abbildung 8 stellt diese unterteilt in 1D-, 2D- und 3D-Materialien dar.

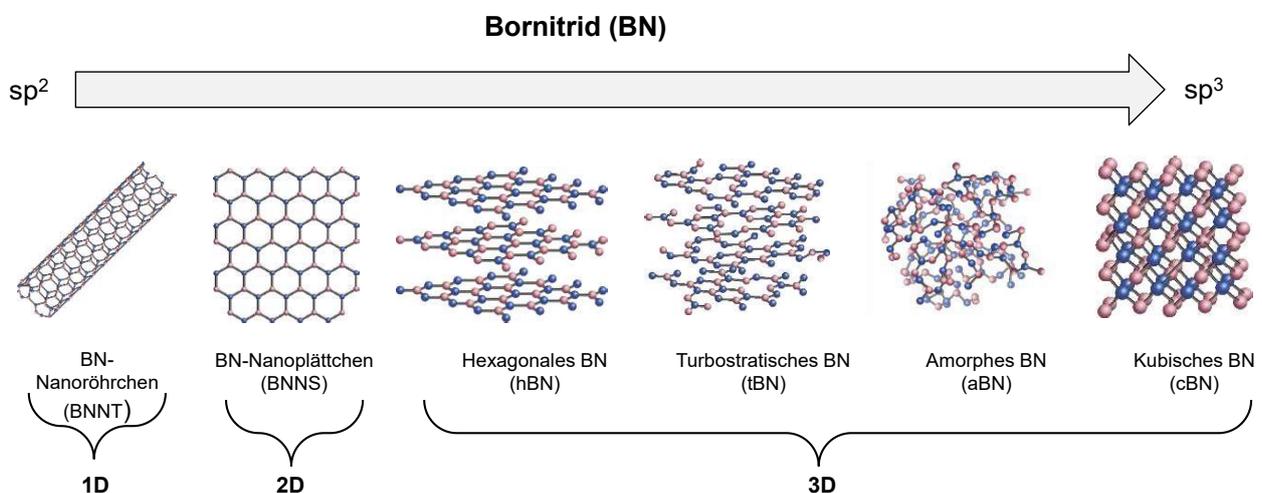


Abbildung 8: Modifikationen von Bornitrid unterteilt nach der Hybridisierung und der Dimensionalität des Materials, Nachdruck mit Übersetzung ins Deutsche mit Genehmigung von ^[111] Copyright 2018 Creative Commons Attribution- Non Commercial 4.0 International Licence (CC BY-NC).

Aufgrund der verschiedenen Allotropen und Nanostrukturen besitzt Bornitrid neben der Funktion als ODH-Katalysator weitere vielschichtige Anwendungsfelder. So wird Bornitrid zum Beispiel aufgrund seiner Wechselwirkungen mit Schwermetallionen sowie mit organischen Molekülen wie Farbstoffen oder

Pharmazeutika über Oberflächenkomplexierung, π - π -Stacking oder elektrostatische Wechselwirkungen als Adsorbens eingesetzt.^[112]

So besitzen Bornitridmikrofäden hohe Absorptionskapazitäten für organische Lösemittel und Öle, wobei das 50- bis 80-fache des Eigengewichts absorbiert werden kann.^[113] Bornitrid zeigt zudem hohes Potential in der Gasadsorption. Anwendungen in der CO₂- oder Wasserstoffspeicherung sind denkbar.^[114] Bei der Anwendung als Adsorbens kommt es ebenso wie beim Einsatz von BN als Katalysator in der ODHP auf eine geeignete Oberflächenchemie an. Die in diesem Zusammenhang wichtigste Methode zur Manipulation der Oberflächenchemie ist das Einbringen von Sauerstofffunktionalitäten.^[115]

2.3.1. Sauerstofffunktionalisierung von Bornitrid

Für die Anwendung als ODHP-Katalysatoren benötigen Bornitride eine oxidative Vorbehandlung, um die notwendige Sauerstofffunktionalisierung einzubringen (vgl. Kapitel 2.2). Eine Sauerstofffunktionalisierung von Bornitrid ist durch die hohe Oxidationsstabilität erschwert, wobei hexagonales Bornitrid erst ab Temperaturen von 800 °C in einer Luftatmosphäre oxidiert wird.^[116] Zahlreiche Forschungsarbeiten untersuchten zunächst die Hydroxylierung von Bornitridnanomaterialien, da diese aufgrund ihrer größeren spezifische Oberfläche eine höhere Reaktivität besitzen.^[117] Die Intention lag nicht primär in der Hydroxylierung/Sauerstofffunktionalisierung dieser Materialien, sondern vielmehr um OH-Gruppen als Ankerpunkte für eine spätere Oberflächenfunktionalisierung durch organische Moleküle zu nutzen. Unter anderem wurden auf diese Weise Silanolgruppen, Alkohole oder Carbonsäuren über Ether bzw. Esterbildungen auf die Bornitridoberfläche addiert.^[118] Zudem ist eine Implementierung von funktionellen Alkoxy-, -Amino-, Amin-, Alkyl- oder Amid-Gruppen möglich.^[119] Anwendung finden solche hochfunktionalisierten Bornitridnanoröhrchen (BNNT) oder -sheets (BNNS) als stationäre Phasen in der Chromatographie, als Photokatalysatoren, als Additive zur Verbesserung der thermischen Leitfähigkeit von anderen Materialien, etc.^[119] Die Einführung von Sauerstofffunktionalitäten gestaltet sich mit abnehmender spezifischer Oberfläche jedoch schwieriger. Bei Abwesenheit einer intrinsischen Porosität wird die spezifische Oberfläche von der Partikelgrößenverteilung vorgegeben. Abbildung 9 zeigt mögliche Hydroxylierungsstrategien für BNNT, BNNS und hexagonales Bornitrid im Mikrometermaßstab. Insgesamt können drei Methoden unterschieden werden, die thermische oder durch Plasma induzierte Sauerstofffunktionalisierung, die mechanochemische und die chemische Funktionalisierung.

Eine Kalzinierung in sauerstoffhaltigen Atmosphären ist die einfachste, aber robuste Methode um Bornitrid mit Sauerstoff zu funktionalisieren. Hexagonales Bornitrid kann durch eine Kalzinierung bei 1000 °C oxidiert werden.^[120] Der Grad der Hydroxylierung hängt von der Reaktionstemperatur und der

Reaktionszeit ab. Studien zeigen, dass der Wassergehalt der Atmosphäre bei der Kalzinierung eine entscheidende Rolle spielt.^[121] So bildet sich vermehrt Borsäure in feuchter Umgebung aus. Außerdem kann durch Lagerung an Luft hydroxyliertes hBN mit Luftfeuchte reagieren und Borsäure bilden.^[122] Erhitzt man borsäurehaltiges BN, resultiert eine Dehydratisierung der Borsäure und es bilden sich über die Sauerstoffoberflächengruppen des hBN Borate aus. Diese Borate sind weniger hydrolyseempfindlich.^[121]

Eine chemische Hydroxylierung (Abbildung 9 b- d) kann mit Hilfe von Säuren, wie Schwefel- Salpeter oder Phosphorsäure, oder Basen, wie Natron- oder Kalilauge, erfolgen.^[123] Alternativ können mit Hilfe starker Oxidationsmittel wie Kaliumpermanganat oder Wasserstoffperoxid Hydroxylierungsprozesse an den Kanten von BN induziert werden.^[124] Meistens bedarf es Mischungen von Säuren/Basen mit Oxidationsmitteln oder einer zusätzlichen Ultraschallbadbehandlungen, um einen ausreichend hohen Hydroxylierungsgrad zu erreichen. Die Reaktionsbedingungen können jedoch nicht beliebig gewählt werden, da sonst eine Exfolierung des hBN stattfinden kann.^[125] Zudem können unbeabsichtigt, Phosphat oder Sulfatgruppen an Bor-Sauerstoffgruppen addieren. Schwefel und Phosphatfunktionalitäten könnten für die Anwendung des oxidierten BN eine negative Wirkung besitzen. Die Addition solcher Gruppen erfolgt häufig bei der Oxidation von BNNT oder BNNS aufgrund der höheren Reaktivität.

Ebenso kann BN auch mechanochemisch mittels Mahlprozessen hydroxyliert werden (Abbildung 9 9, e- g). Dabei kommt es häufig durch die Verkleinerung der Primärpartikel zu einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche. Der Grad der Sauerstofffunktionalisierung hängt von der Größe der Scherkräfte innerhalb des Mahlbeckers sowie etwaiger Additive ab. Unter anderem werden Harnstoff, Natriumhydroxid oder Saccharose zugesetzt, um einen höheren Funktionalisierungsgrad zu erreichen.^[126,127] Abgesehen von Mahlprozessen kann ebenso auch mit Hilfe von Ultraschallbehandlung in Wasser eine hohe Sauerstofffunktionalisierung erreicht werden (Abbildung 9, h). Zu beachten ist, dass sowohl das Mahlen als auch die Ultraschallbehandlung zu einer Exfolierung der Bornitridschichten führen kann.^[125]

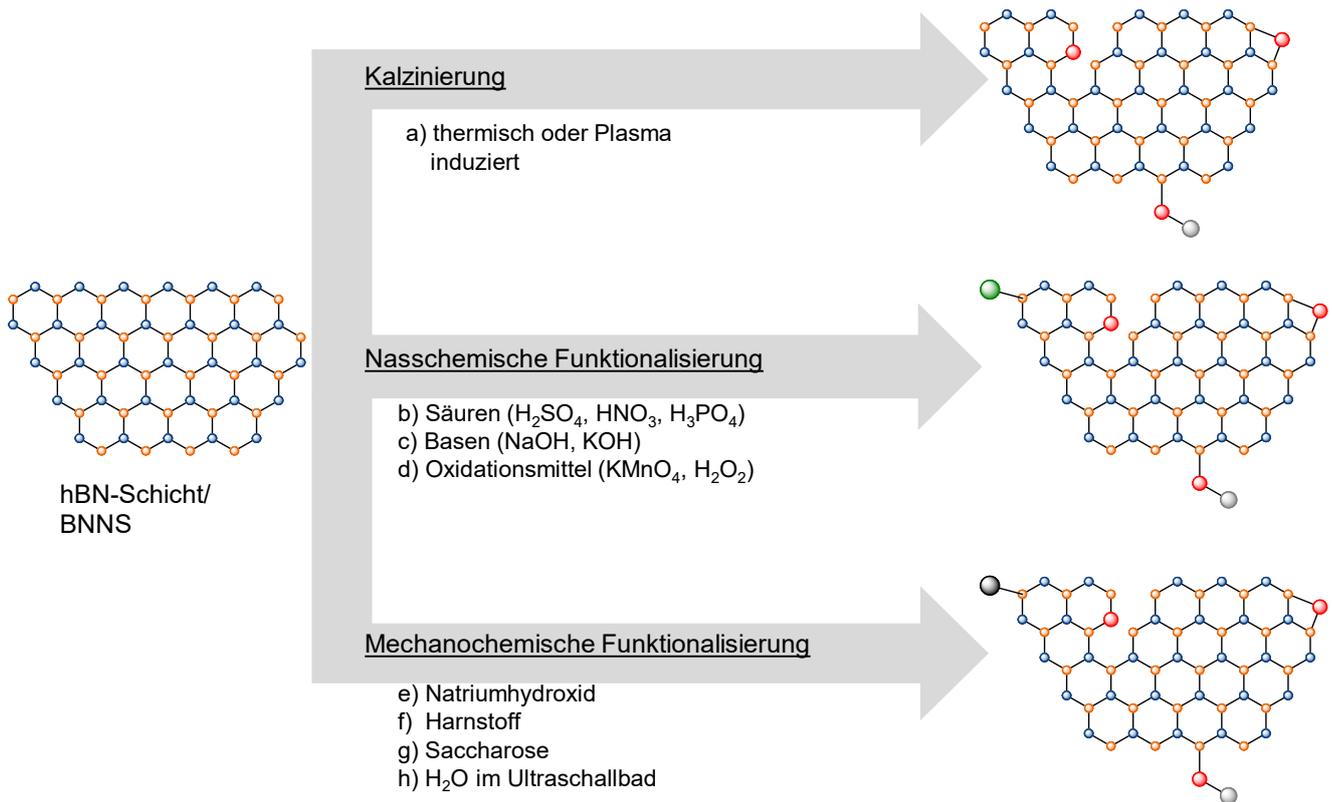


Abbildung 9: Darstellung der Methoden der Sauerstoffunktionalisierung von hexagonalem Bornitrid (eine orange Kugel entspricht einem Boratom, während eine blaue Kugel für ein Stickstoffatom steht) im Mikrometermaßstab sowie Bornitridnanoplättchen (BNNS). Die anderen farbigen Kugeln repräsentieren die Funktionalisierung durch Heteroatome. So sind weiße Kugeln Wasserstoffatome, rote Sauerstoffatome, schwarze Kohlenstoffatome und grüne Kugeln sind Phosphat/Nitrat oder Sulfat-Gruppen.

Aufgrund der hohen Oxidationsstabilität von hexagonalem Bornitrid werden Reaktionsbedingungen zur Sauerstoffunktionalisierung ausgewählt, welche häufig zu einer Exfolierung des Materials führen. Die Erzeugung nanoskaliger Partikel würde eine Anwendung ohne entsprechende Katalysatorformulierung erschweren, da kleine Partikel zu einem hohen Druckverlust in der Katalysatorschüttung führen können. Abgesehen von der nachträglichen Sauerstoffunktionalisierung von hBN durch Kalzinierung, chemische oder mechanochemische Funktionalisierung (sog. „Top-down“-Methoden) ist es ebenso möglich durch zielgerichtete Synthesen, durch sogenannte „Bottom-up“ Strategien, funktionalisiertes hBN zu erhalten. Dabei wird funktionalisiertes Bornitrid direkt aus geeigneten Präkursoren hergestellt.

2.3.2. Synthesestrategien von porösen Bornitrid

Eine zielgerichtete Synthese zu Bornitriden mit bestimmten Eigenschaften stellt eine große Herausforderung dar. Schwierigkeiten ergeben sich mit der hohen Oxophilie des Bors und bei der Auswahl geeigneter Präkursoren. Diese können nach dem jeweiligen Aggregatzustand in gasförmige, flüssige oder feste Präkursoren eingeteilt werden. Der Aggregatzustand des Präkursors setzt

logischerweise auch die Art der „Bottom-up“-Strategie fest. Am häufigsten werden feste oder flüssige Präkursoren verwendet, um funktionalisiertes BN zu synthetisieren.

Bei gasförmigen Präkursoren erfolgt die Synthese zu BN ausschließlich durch chemische Gasphasenabscheidung (engl. *chemical vapor deposition*, CVD). So wurde mit Hilfe der CVD-Technik Ammoniak und Diboran auf Silicatträgern abgeschieden.^[128] Im Allgemeinen lässt sich Bornitrid als Beschichtung gut über CVD-Verfahren oder mittels Plasmaabscheidung auf diverse Materialien aufbringen.^[129] Die Plasmaabscheidung ist streng genommen keine neue CVD-Technik, sondern vielmehr als eine Untergruppe von dieser zu verstehen. Bei der Plasmaabscheidung wird über dem Träger ein Plasma entweder induktiv oder kapazitiv erzeugt. Der Vorteil bei dieser Variante der CVD ist, dass die Temperaturbelastung für den Träger reduziert werden kann^[130]. Allerdings erfolgt die Abscheidung lediglich in wenigen Schichten und erzeugt damit Bornitride ohne intrinsische Porosität.

Weitere Verfahren sind die Solvothermal- bzw. Hydrothermalsynthese, in welchem feste in einem Lösungsmittel gelöste B/N-Präkursoren oder nur flüssige Präkursoren benutzt werden. Unter anderem entstehen aus NaN_3 und NH_4BF_4 in einem Autoklav mit Benzol als Lösungsmittel bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ BN-Nanostrukturen mit Oberflächen von 117 bis zu $210\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.^[131]

Die am häufigste benutzte Syntheseroute ist jedoch eine Hochtemperatur-Festkörperreaktion mit oder ohne Reaktivgaszusatz. Eine gezielt synthetisierte Vorläuferverbindung aus festen oder flüssigen Präkursoren wird mit oder ohne Zusatz von Reaktivgasen pyrolysiert. Reaktivgase sind unter anderem Wasserstoff, Ammoniak oder Chlorgas. Dabei können zwei Fälle unterschieden werden. Einmal templatbasierte Methoden oder templatfreie Methoden. Nachstehende Tabelle 1 zeigt eine Übersicht der Präkursoren, welche bei *Bottom-up* Strategien häufig zum Einsatz kommen und mit welcher Synthesestrategie BN gewonnen wird.

Tabelle 1: Auflistung der häufigsten verwendeten Präkursoren zur Darstellung von BN basierend auf „Bottom-up“-Strategien. Die Spalte BN-Präkursor steht für eine chemische Verbindung, in der sowohl Bor als auch Stickstoff in einem Molekül existent sind. Der Aggregatzustand bezieht sich auf die Standardtemperatur und den Standarddruck.

B-Präkursor	N-Präkursor	BN-Präkursor	Synthesestrategie
1.) Gasförmig			
Diboran, Bortrichlorid	Ammoniak, Stickstoff	/	<i>Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)</i>
2.) Flüssig			
Borsäureester, (Trimethyl-borat, Triethylborat), Bortribromid	3-Brompyridin	Borazine, wie Trimethylaminoborazin (MAB) oder Trichlorborazin (TCB),	<i>Hydrothermal, Solvothermal sowie über templatgestützte oder templatfreie Methoden</i>
3.) Fest			
Borsäure, Dibortrioxid, Decaboran, Natriumborhydrid, Polyborazin und Chlor- bzw. Alkylsubstituierte Borazine	Melamin, Harnstoff, Oligomere des Harnstoffes (z. B. Biuret), Guanidinhydrochlorid, Natriumamid, Acrylamin	Amminboran (AB)	<i>CVD, Hydrothermal, Solvothermal sowie über templatgestützte oder templatfreie Methoden</i>

Templat-basierte Methoden

Template stellen bei Synthesen von porösen Materialien Schablonen dar. Somit ist es möglich, die Porengrößenverteilung wie auch die Größe der spezifischen Oberfläche gezielt einzustellen. Template können in Hart- und Weich-Template eingeteilt werden. Der Unterschied besteht darin, dass ein Hart-Templat nach erfolgter Pyrolyse im Produkt verbleibt, wohingegen das Weich-Templat während der Pyrolyse zu gasförmigen Zersetzungsprodukten reagiert und somit nach der Pyrolyse keine weiteren Arbeitsschritte zur Entfernung des Templats notwendig sind.

a) Hart-Template

Als Hart-Template werden mesoporöse Silicate, Alumosilicate, Kohlenstoffe oder Metalloxide verwendet.^[132] Eine Hart-Template-Synthese untergliedert sich im Allgemeinen in drei Schritte, welche in Abbildung 10 verdeutlicht werden.^[133] Hart-Template werden häufig in Kombination mit CVD-Methoden eingesetzt, wobei volatile BN-Präkursoren auf einem Templat abgeschieden werden (Abbildung 10 a). Nach erfolgter Reaktion wird das Hart-Templat dann aus dem Reaktionsprodukt entfernt. Eine weitere Möglichkeit bietet die Imprägnierung des Hart-Templats. Je nach Wahl der Präkursoren (fest, gasförmig) lagert sich während der Pyrolyse eine polymere Struktur aus BN-Einheiten um die unporösen Templatpartikel (Abbildung 10 c) oder die BN-Präkursoren infiltrieren das poröse

Templat (Abbildung 10 b). Die Infiltration poröser Template wird entweder während der Pyrolyse durch Einsatz gasförmiger BN-Präkursoren erreicht oder feste BN-Präkursoren werden vor der Pyrolyse durch Imprägnierung in das Porensystem des Templats eingebracht. Durch die Pyrolyse entsteht in letzter Konsequenz ein Kompositmaterial aus BN und dem Templat, wobei das Hart-Templat im letzten Syntheseschritt durch geeignete Säuren oder Laugen entfernt wird und die zurückbleibende BN-Struktur ein Negativ der Templatstruktur darstellt.

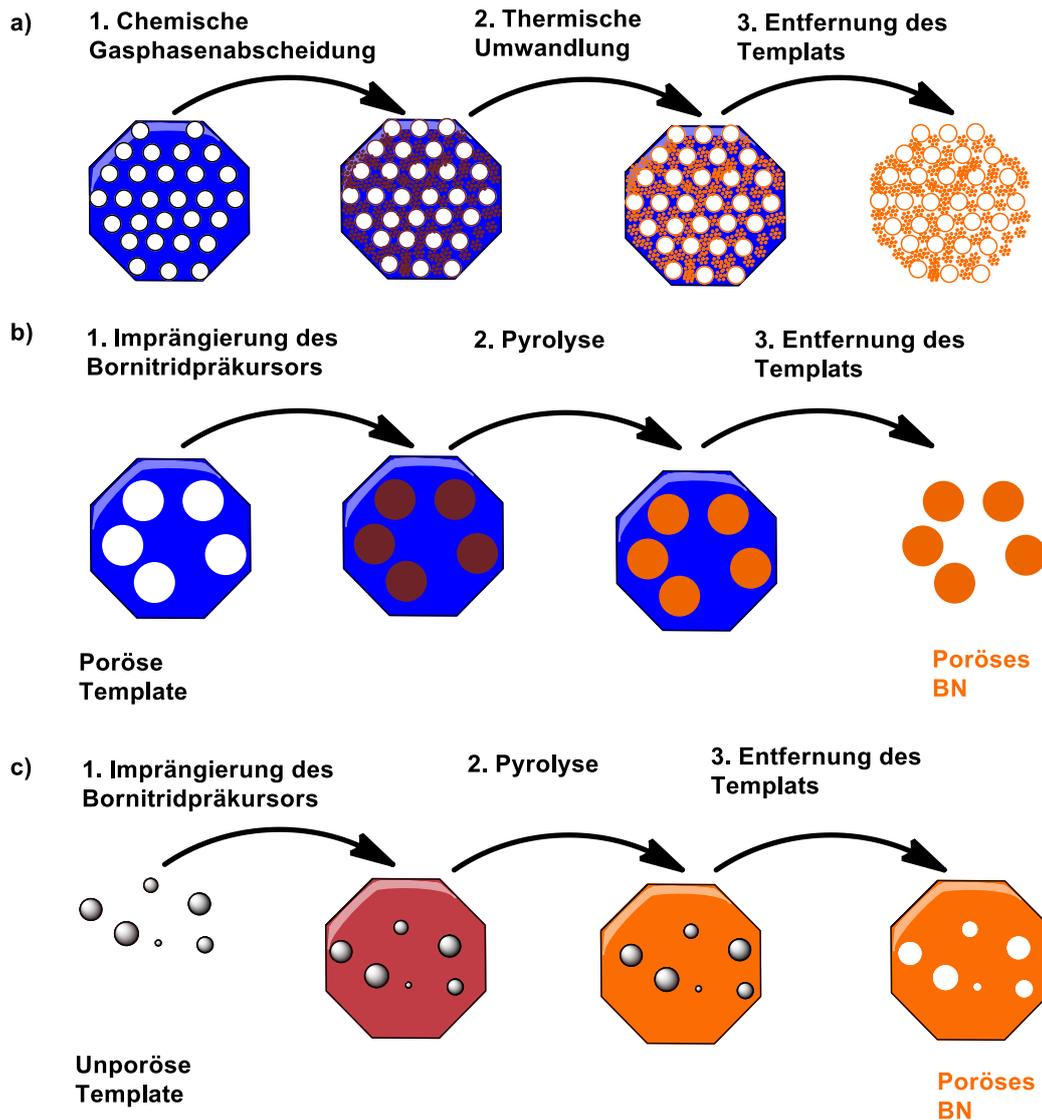


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Synthese von Bornitrid über die Hart-Templat-Route. Der Weg a) beschreibt eine Synthese über eine chemische Gasphasenabscheidung, während die Wege b) und c) die Imprägnierung einerseits von porösen (b) und andererseits von unporösen (c) Template abbildet.

Zum Beispiel können mit Hilfe von anodisch abgeschiedenen Aluminiumoxid (AAO) BNNT hergestellt werden.^[134] Hierzu wird Polyborazin, ein Polymer bestehend aus Borazinmonomeren, mittels CVD bei hohen Temperaturen (1400 °C) in den zylindrischen Poren des AAO abgeschieden. Das Aluminiumoxid wird nach erfolgter Synthese mittels HCl entfernt, wobei BN-Nanoröhren zurückbleiben. Als Alternative zu anodischem Aluminiumoxid können auch Kupfer- oder Nickelschäume als Hart-Templat verwendet

werden, um Polyborazine mittels CVD abzuscheiden.^[135] Das Entfernen der Metalloxid-Schäume bzw. des Aluminiumoxids mit Salzsäure stellt einen sensiblen Schritt dar, da Salzsäure auch die nanoskaligen Bornitride hydrolysiert. Um dies zu unterbinden, wird unter anderem eine Beschichtung des abgeschiedenen BN mit Polymethylmethacrylat (PMMA) eingesetzt.^[136] Die PMMA-Schicht kann nach dem Entfernen des Hart-Templats durch eine Oxidation entfernt werden.

Als Alternative zu CVD-Verfahren werden häufig feste Borazinderivate wie Trichlorborazin (TCB) oder Trimethylaminoborazin (MAB) zur Imprägnierung des Hart-Templats benutzt. Aber auch Amminboran oder reines Dibortrioxid wird als Präkursor verwendet. Dibandjo *et al.* verglichen die Imprägnierung von MAB an einem mesoporösen Silica-Templat (SBA-15) und einem mesoporösen Kohlenstofftemplat (CMK-3).^[137] Dabei besteht der größte Unterschied in der Synthesestrategie in der Entfernung des Templats. Während Silica-Templates entweder durch konzentrierte alkalische Lösungen (NaOH, KOH) oder Fluorwasserstoff herausgelöst werden, können Kohlenstoff-Templates durch Sauerstoff bei hohen Temperaturen entfernt werden, da Bornitrid-Strukturen in der Regel eine Oxidationsstabilität besitzen. Zu beachten ist, dass die Nutzung von Präkursoren, wie Amminboran oder Borazinderivate, BN erzeugt, welches an den Kanten immer noch Wasserstoffunktionalitäten aufweist. Diese können mit Sauerstoff zu Wasser reagieren und nanoskalige Bornitridstrukturen hydrolysieren. Weiterhin kann die Templatenfernung mit Fluorwasserstoff zu einer partiellen Oxidation/Hydrolyse des Bornitrids führen, woraus im Vergleich zum kohlenstofftemplierten BN eine Verkleinerung der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens resultiert.^[138] Der Nachteil an Kohlenstoff-Templaten ist, dass diese ebenfalls über Hart-Templat-Routen basierend auf Silicatstrukturen aufgebaut werden müssen und dementsprechend zweimal die Schritte in Abbildung 10 zu durchlaufen sind. Neben mesoporösen Silicaten oder Kohlenstoffen werden auch mikroporöse Templates eingesetzt.^[139] Eine alternative Methode stellt die Nutzung von Aktivkohle oder Biomasse dar.^[140] Dabei wird Dibortrioxid als Präkursor verwendet, das zunächst lediglich mit dem Templat vermischt wird. Bei hohen Temperaturen über 1500 °C erfolgt eine carbothermische Reduktion von Dibortrioxid.^[141] Gleichzeitig wird der zunächst als Schutzgas verwendete gasförmige Stickstoff aufgrund der hohen Temperaturen während der Pyrolyse aktiv und reagiert mit Borspezies zu Bornitrid. Dadurch, dass Dibortrioxid ab 450 °C schmilzt wird die poröse Aktivkohle infiltriert.^[142] Im Allgemeinen beträgt die spezifische Oberfläche von harttemplierten Bornitriden zwischen 140 – 570 m² g⁻¹ und das totale Porenvolumen bis zu 0,78 cm³ g⁻¹.^[112]

b) Weich-Templates

Weich-Templates sind amphiphile Moleküle, welche sich in geeigneten Lösungsmitteln selbstassemblieren können. Dieser Prozess wird durch die Zusammenlagerung polarer bzw. unpolarer Domänen des Weich-Templats getrieben, wobei Mizellen im Lösungsmittel entstehen. Die Form der Mizellen kann unterschiedlich ausfallen, wobei unter anderem sphärische oder stäbchenförmige Mizellen möglich sind. Diese Mizellen repräsentieren das Porogen bzw. das Weich-Templat, wobei die

Porosität des späteren Bornitrids über die Mizellengröße und -form kontrolliert wird. Um als Porogen wirken zu können, müssen die Mizellen von BN-Präkursoren umschlossen werden, was durch polare (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen) oder unpolare intermolekulare Wechselwirkungen von Präkursor und Weich-Templat erreicht wird. Der endgültige Einschluss der Mizellen in eine BN-Präkursormatrix erfolgt über eine Polymerisation der BN-Präkursoren. Bei der anschließenden Pyrolyse bildet sich einerseits BN aus den bereits polymerisierten Präkursoren, andererseits reagiert das Weich-Templat, zu gasförmigen Zersetzungsprodukten und erzeugt so eine definierte Porosität. Die Abbildung 11 stellt schematisch die Vorgänge einer BN-Weich-Templat- Synthese dar.

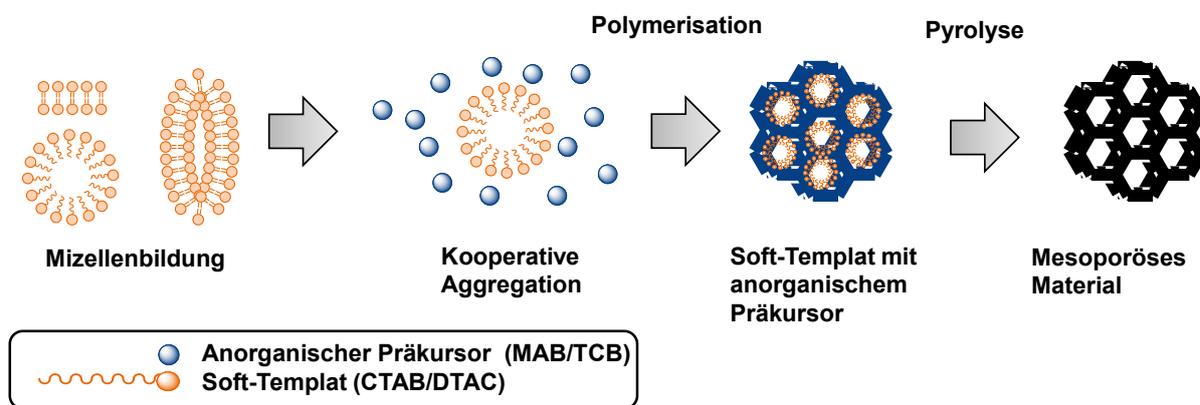


Abbildung 11: Schematische Abbildung einer Weich-Templat-Synthese von mesoporösem BN am Beispiel von Trichlorborazin (TCB) oder Trimethylaminoborazin (MAB) als Präkursoren und Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) oder Dodecyltrimethylammoniumchlorid (DTAC) als Weich-Templat.^[143]

Mögliche Präkursoren sind bei Synthesen MAB oder TCB. Diese sind in Toluol bei 120 °C polymerisierbar. Als Weich-Templat wird Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB), ein kationisches Tensid benutzt. Mit Hilfe dieser Strategie konnte nach Pyrolyse bei 1000 °C mesoporöses Bornitrid mit einer Fläche von 820 m² g⁻¹ und einem Porenvolumen von 0,74 cm³ g⁻¹ präpariert werden.^[144] Anstelle von Borazinderivaten, wie MAB oder TCB kann auch Aminboran (AB) als Präkursor eingesetzt werden.^[145] Als Lösungsmittel wird Ethanol aufgrund der höheren Polarität von AB eingesetzt. Eine Massenvariation des Templats zeigte, dass mit höherem Anteil an CTAB die spezifische Oberfläche auf bis zu 1400 m² g⁻¹ gesteigert werden kann, wobei jedoch Mikroporosität dominiert. Neben CTAB wurde auch Dodecyltrimethylammoniumchlorid (DTAC) als Weich-Templat eingesetzt. Im Rahmen dieser Strategie von Zhang *et al.* wurde eine Copolymerisation von Borsäure mit Acrylamid in Wasser mit dem Quervernetzer N,N-methylbisacrylamid durchgeführt.^[146] Aufgrund der Molekülgröße von DTAC ist es mit dieser Methode möglich den Porendurchmesser bis auf 30 nm zu erhöhen.^[146] Als Alternativen zu kationischen Tensiden wie CTAB und DTAC werden auch Poly(ethylenoxid)-poly(propylenoxid)-poly(ethylenoxid)-Triblockcopolymere wie Pluronic P123 oder Blockcopolymere wie Polystyrol-b-polyethylenoxid als Weich-Templates benutzt. Entscheidend bei der Verwendung solcher Polymere ist die

Mizellenbildung und die Sicherstellung intermolekulare Wechselwirkung mit dem BN-Präkursor-Polymer.^[147] Eine weitere ungewöhnliche Weich-Templat-Strategie ist die Selbstassemblierung von 3-Brompyridin mit Decaboranen. Mit Hilfe dieser Methode konnten mesoporöse Bornitride mit bis zu $950 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ hergestellt werden.^[148]

Templatfreie Methoden

Die häufigsten Synthesestrategien für poröse Bornitride stellen templatfreie Methoden dar. Unter anderem wird Amminboran als Präkursor (AB) benutzt. Dabei wirken während der BN-Synthese abgespaltener Wasserstoff oder gasförmige Borazinoligomere als Porogene. Die mittels AB als Präkursor synthetisierten BNNS haben eine Oberfläche von 113 m^2 und eine hohe Reinheit.^[149] Die Ausbeute betrug bis zu 40 wt.-% bezogen auf das Ausgangsmaterial Amminboran.^[150]

Hauptsächlich werden jedoch als B-Präkursor anorganische Boroxide, wie Borsäure oder Dibortrioxid verwendet, während als N-Präkursor hauptsächlich Harnstoff oder dessen Derivate, Biuret oder Melamin, benutzt werden.^[151] Die Zusammensetzungen reichen von einem Überschuss der Borkomponenten bis hin zu einem Überschuss der Stickstoffkomponente. Im Allgemeinen werden beide Präkursoren in Wasser gelöst, wobei sich vor allem beim Einsatz von Harnstoff und Borsäure als Präkursoren, über Säure-Base-Reaktionen ionische Addukte bilden. Nach der Entfernung des Wassers wird der entstandene Feststoff pyrolysiert. Die Pyrolyse erfolgt unter Inertgas, teilweise werden weitere Reaktivgase eingesetzt. Dabei zeigen die Forschungsbeiträge, dass selbst kleine Variationen in jedem Schritt dieser Methodik andere Materialeigenschaften bedingen können. Wu *et al.* untersuchten beispielsweise zunächst die Abhängigkeit der Textureigenschaften der Bornitride vom eingesetzten Lösungsmittel.^[152] Dabei lösten sie Borsäure und Harnstoff im molaren Verhältnis von 1 zu 30 in Wasser sowie in mit C₁-C₄-Alkoholen versetzten wässrigen Lösungen, wobei diese zum Lösen der Ausgangskomponenten zum Siedepunkt erhitzt wurden. Durch die Zugabe an verschiedenen Alkoholen änderte sich der Siedepunkt der Lösungen, wobei eine Korrelation zwischen steigendem Siedepunkt der Lösung und der spezifische Oberfläche (die SSA sinkt mit steigendem Siedepunkt von $1290 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ auf $483 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) der pyrolysierten Proben feststellten.^[152] Es scheint, dass die Komplexierung der zwei Präkursoren, also die Wechselwirkung zwischen der Aminogruppe des Harnstoffes und der Borsäure, entscheidend ist, um während der Pyrolyse die Textureigenschaft von Bornitrid zu kontrollieren. Auch der Trocknungsprozess nachdem Lösen der Präkursoren hat einen Einfluss auf die Textur der resultierenden Bornitride. So zeigte sich, dass eine Gefriertrocknung im Vergleich zu einer Trocknung im Vakuumtrockenschrank zu einem unporösen Bornitrid führt.^[153] Zudem ist die Trocknungszeit signifikant für die Materialeigenschaften der Bornitride. So zeigten Marchesini *et al.*, dass das totale Porenvolumen wie auch die spezifische Oberfläche mit höhere Trocknungszeit der Präkursoraddukte ansteigt, da während der Pyrolyse länger vorgetrocknete Präkursoraddukte bei niedrigen Temperaturen

CO₂, welches als Porenbildner wirkt, freisetzen.^[154] In einer weiteren Studie variierten Marchesini *et al.* den N-Präkursor von Harnstoff zu Harnstoff/Melamin bzw. Harnstoff/Biuret-Mischungen. Dabei konnten sie in REM-Aufnahmen aufzeigen, dass die Morphologie des resultierenden BN sich je nach Zusammensetzung des N-Präkursors ändert. So konnten je nach Präkursor BN-Fasern oder BN-Flocken im nanoskaligen Bereich gewonnen werden.^[155] Der Pyrolyseschritt ist ebenfalls eine kritische Größe im Herstellungsprozess von Bornitrid. Ab Reaktionstemperaturen von 1400 °C kann gasförmiger, molekularer Stickstoff der zunächst als Inertgas eingesetzt wird, an der Reaktion zu Bornitrid teilnehmen. Diese Tatsache wird sich gezielt zu Nutze gemacht, um molekularen Stickstoff zur Synthese von Bornitrid zu benutzen. Hu *et al.* synthetisierten auf diesem Weg Bornitridnanofasern bei 1600 °C basierend auf den Präkursoren Melamin und Borsäure.^[156] Der zusätzliche Stickstoff ist hierbei wichtig, da bei so hohen Temperaturen der Stickstoff aufgrund thermischer Zersetzung von Melaminpolymeren nicht mehr ausreicht, um Bornitridnanofasern ausbilden zu können. Generell ist jedoch zu beachten, dass mit zunehmender Pyrolysetemperatur die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen sinkt, da hohe Temperaturen eine zunehmende strukturelle Ordnung des hBN induzieren, die einer hohen Porosität entgegensteht.^[157]

Eine noch neue Alternative zur Darstellung von porösem Bornitrid stellt die templatfreie Bornitridherstellung ausgehen von Keramiken dar. Analog zur Herstellung carbidabgeleiteter Kohlenstoffe (CDC) ist es auch möglich über Titandiborid und Titannitrid mittels extraktiver Chlorierung Keramik- abgeleitete Bornitride (CDBN) herzustellen (Abbildung 12 b), indem das jeweilige Metallkation durch eine extraktive Chlorierung entfernt wird.^[158] Im Gegensatz zu einem Karbid bei der CDC-Synthese ist die Darstellung von Bornitrid komplexer, da neben der Umstrukturierung der Kristallstruktur auch die Diffusionslimitierung einer klassischen Festkörpersynthese in Betracht gezogen werden muss. So müssen die Bindungspartner Stickstoff und Bor auch unmittelbar in räumlicher Nähe zueinander vorliegen. Der große Vorteil diese Variante ist, dass beide Keramiken keinen Kohlenstoff besitzen und somit die Synthese von BCN ausgeschlossen werden kann.

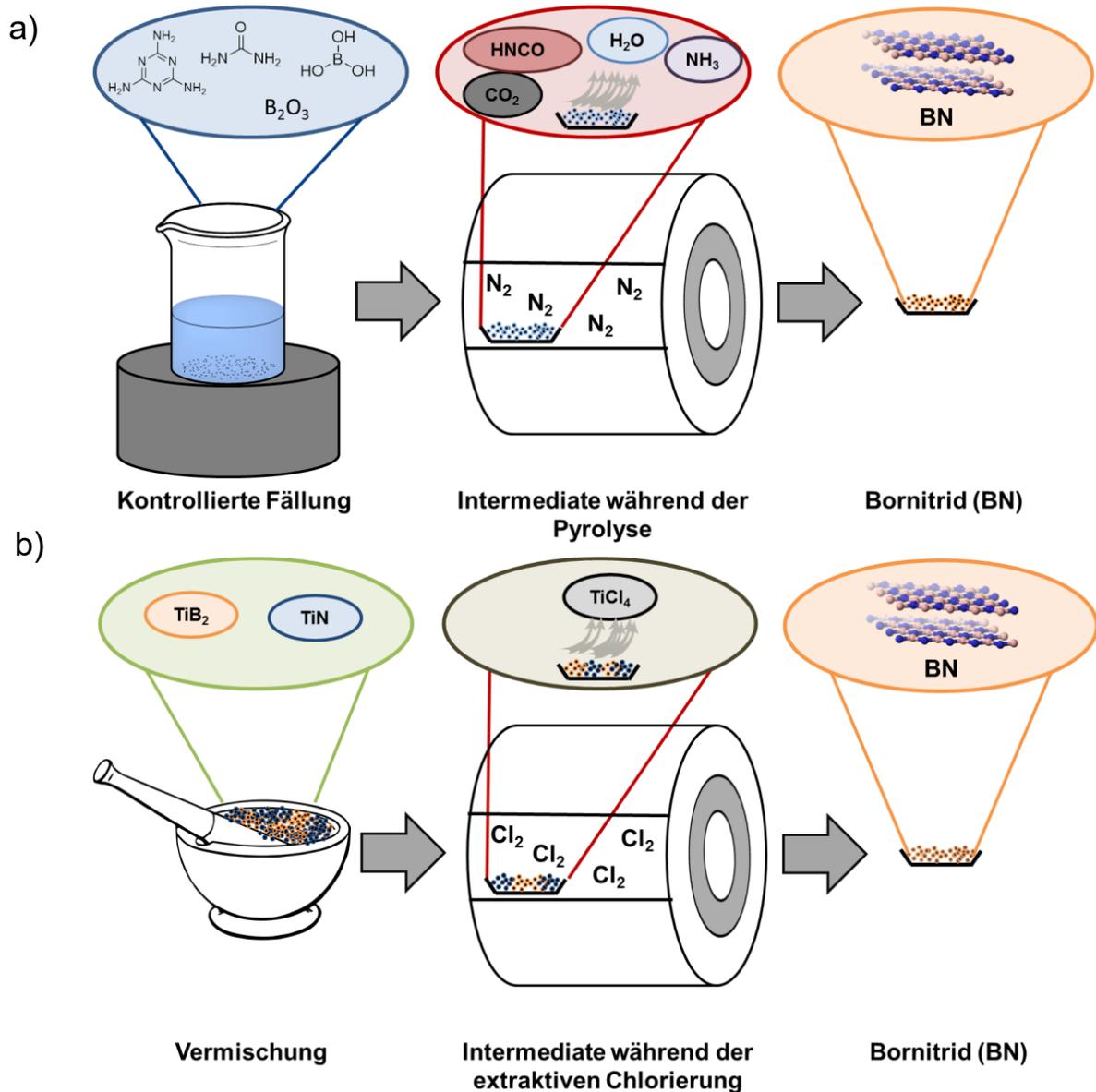


Abbildung 12: Schematische Darstellung zu templatfreien Synthesestrategien. Strategie a) Kontrollierte Fällung von organischen N- und B-Präkursoren. Anschließend erfolgt eine Pyrolyse in Inertgas-Atmosphäre zu Bornitrid. Die Synthese von BN kann auch über eine extractive Chlorierung von keramischen Titandiborid (TiB_2) und (TiN) erfolgen (Weg b)).

Die nachstehende Tabelle 2 gibt einen zusammenfassenden Überblick über templatfreie Methoden zur Darstellung von Bornitrid im Bezug zur erhaltenen spezifischen Oberfläche (SSA) und des Porenvolumens (V_p).

Tabelle 2: Übersicht ausgewählter templatfreier Synthesestrategien von Bornitrid. Die angegebenen Reaktionsbedingungen beziehen sich auf die Strategie, welche die größte spezifische Oberfläche (SSA) liefert.

B-Präkursor	N-Präkursor	B/N-Verhältnis /mol mol ⁻¹	Lösemittel	T _{Pyrolyse} / °C	Pyrolyse-gas	t _{Pyrolyse} /h	SSA/ m ² g ⁻¹	V _p / cm ³ g ⁻¹	Ref.
B ₂ O ₃	C ₂ H ₄ N ₂ O	1:48	H ₂ O	900	N ₂	2	556	0,180	[159]
H ₃ BO ₃	C ₃ N ₆ H ₆	1:2	H ₂ O	1600	N ₂	3	k. A.	k. A.	[156]
TiB ₂	TiN	1:1	ohne	800	Cl ₂	3	796	0,500	[158]
H ₃ BO ₃	C ₂ H ₄ N ₂ O	1:5	H ₂ O	850	N ₂	16	213	0,074	[160]
H ₃ BO ₃	C ₂ H ₄ N ₂ O	1:5	MeOH	1000	N ₂ /H ₂	1	536	k. A.	[161]
H ₃ BO ₃	C ₃ N ₆ H ₆	1:1	H ₂ O	900	N ₂ /H ₂	3	965	0,500	[162]
H ₃ BO ₃	C ₃ N ₆ H ₆	1:2	H ₂ O	1000	N ₂ /H ₂	3	1140	0,540	[153]
H ₃ BO ₃	C ₂ H ₄ N ₂ O /C ₃ N ₆ H ₆	1:(1:5)	H ₂ O	1050	N ₂	3,5	1924	1,200	[155]
H ₃ BO ₃	C ₂ H ₄ N ₂ O	1:5	H ₂ O	1050	N ₂	3,5	1016	0,869	[154]
H ₃ BO ₃	C ₂ H ₄ N ₂ O	1:5	H ₂ O	750	N ₂	16	k. A. ^{a)}	k. A.	[157]
H ₃ BO ₃	C ₂ H ₄ N ₂ O	1:12	H ₂ O	1400	N ₂	2	537	0,086	[163]
H ₃ BO ₃	C ₂ H ₄ N ₄	3:1	H ₂ O	800	NH ₃	3	1900	1,070	[164]
H ₃ BO ₃	C ₂ H ₄ N ₂ O	1:30	H ₂ O	900	N ₂	2	1290	k. A.	[152]
H ₃ BO ₃	C ₃ N ₆ H ₆	6:1	H ₂ O	1100	N ₂	2	627 ^{a)}	k. A.	[165]
H ₃ BO ₃	CH ₂ O/ C ₃ N ₆ H ₆	1:6	H ₂ O	1100	NH ₃	6	1406	0,887	[166]

Aus Tabelle 2 wird ersichtlich, dass die Reaktionsschritte der templatfreien Synthese einen erheblichen Einfluss auf die Textur der resultierenden Bornitride besitzen.

3 Ziel und Umfang der Arbeit

Der Stand der Technik zeigt, dass Bornitrid katalytisch aktiv gegenüber eine ODH von Alkanen ist. Zudem können im Vergleich zu Übergangsmetalloxid-Katalysatoren höhere Olefinselektivitäten bei gleichem Alkanumsatz erreicht werden. Maßgeblich beteiligt an der oxidativen Dehydrierung von Propan sind Bor-Sauerstoff-Spezies, welche in zahlreichen Untersuchungen nachgewiesen wurden und als katalytisch aktive Spezies gelten. Ebenso wurde eine Aktivitätssteigerung durch eine Oberflächenvergrößerung von Bornitridkatalysatoren erzielt, indem Bornitrid durch templatfreie oder Templat-gestützte Synthesen dargestellt wurde. Auch wenn die gegenwärtige Literatur bereits Vorschläge zur Synthese optimierter Bornitridkatalysatoren, möglichen Mechanismen sowie reaktionstechnischen Einflussfaktoren gibt, ergeben sich dennoch signifikante Unklarheiten.

Obwohl verschiedenste Strategien zur Synthese von porösen Bornitriden und geträgerten Boroxiden dokumentiert sind, ist derzeit keine Strategie bekannt, welche einerseits eine hohe Katalysatoraktivität und gleichzeitig auch eine Langzeitstabilität des Katalysators ermöglicht. Zudem fehlt es an einheitlichen Vergleichsuntersuchungen verschiedener BN-Katalysatoren, welche durch unterschiedliche Synthesen dargestellt wurden.

Die Sauerstoffaktivierung von Bornitrid ist ebenfalls nicht hinreichend untersucht. Der bisherige Stand der Technik verdeutlicht, dass eine Sauerstofffunktionalisierung stattfindet und welche Bor-Sauerstoffspezies sich auf der Oberfläche ausbilden können. Allerdings fehlt ein Vergleich, wie sich unterschiedliche Sauerstofffunktionalisierungsstrategien auf die Katalysatoraktivität und -selektivität auswirken.

Der Mechanismus der ODHP an borhaltigen Katalysatoren ist nach derzeitigem Wissen radikalisch und beinhaltet eine homogene C-H-Aktivierung von Propan. Jedoch fehlen weitere Daten, um diese Hypothese zu bekräftigen. So fehlt die Untersuchung etwaiger Folgeoxidationen von Propylen, Ethylen sowie Methan und im Allgemeinen Co-Feed-Untersuchungen mit mehreren Reaktionspartnern.

Um diese Fragestellungen zu untersuchen, untergliedert sich diese Forschungsarbeit in drei große Teilbereiche (siehe Abbildung 13):

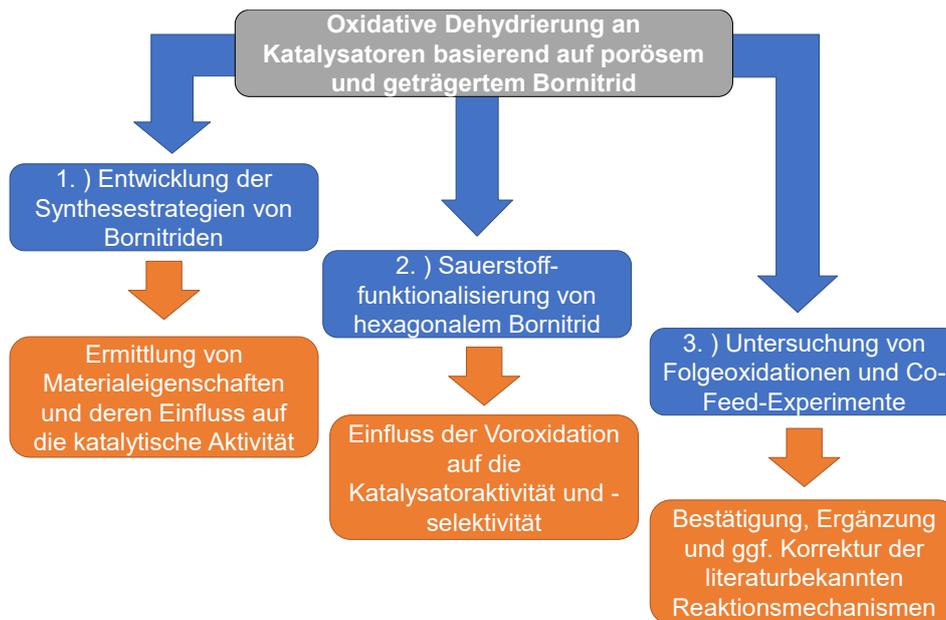


Abbildung 13: Schematisches Schaubild zur Darstellung der einzelnen Teilbereiche der Ergebnisse dieser Dissertation.

- 1) Neue Synthesestrategien für Bornitrid-basierte Katalysatoren zu entwickeln, mit dem Ziel die Katalysatoraktivität in der ODHP zu erhöhen. Dazu werden drei unterschiedliche Routen verwendet. Die Darstellung mesoporöser Bornitride erfolgt einerseits mittels Polykondensation von Stickstoff- und Bor-Präkursoren, andererseits über eine Reaktivextraktion keramischer Präkursoren mit Hilfe von Chlorgas. Die dritte Strategie umfasst eine Imprägnierungs-Methode, um Bornitrid auf einem Hart-Templat zu tragen. Die präparierten Bornitride werden als Katalysatoren in der ODHP eingesetzt und deren Katalysatoraktivität in Form des Propanumsatzes ermittelt.
- 2) Den Einfluss der Voroxidation von hexagonalem Bornitrid in der ODHP zu ermitteln. Dabei wird zunächst die Sauerstofffunktionalisierung untersucht, indem hexagonales Bornitrid über nasschemische, mechanochemische sowie thermische Methoden oxidiert wird. Mit Hilfe von qualitativen sowie quantitativen analytischen Methoden soll die Sauerstofffunktionalisierung charakterisiert sowie die Katalysatorstruktur vor und nach der ODHP verglichen werden. Mittels *in situ* XRD soll zudem ein Echtzeiteinblick in die strukturelle Veränderung des Katalysators während der ODHP gegeben werden.
- 3) Mit Hilfe von Co-Feed-Experimenten und der Untersuchung von Folgeoxidation sollen bestehende postulierte Reaktionsnetze und -mechanismen bestätigt, ergänzt und ggf. korrigiert werden. Im Rahmen qualitativer Untersuchungen werden Experimente, welche mögliche Folgeoxidation von Propylen, Ethylen und Methan untersuchen, durchgeführt. Auch die oxidierende Wirkung von Wasser auf die entstehenden Intermediate soll in Co-Feed-Experimenten genauer bestimmt werden. Im quantitativen Teil wird eine Variation der gasförmigen Zusammensetzung der Reaktanden erfolgen.

4 Experimentelle Beschreibung

4.1. Chemikalien und Materialien

Alle verwendeten Chemikalien wurden, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung in der Herstellerspezifikation verwendet. Im Folgenden sind alle verwendeten Chemikalien und Materialien aufgelistet (Tabelle 3 und Tabelle 4)

Tabelle 3: Auflistung aller verwendeten Chemikalien.

Substanz	Lieferant	Reinheit
Ammoniumperoxodisulfat	Sigma Aldrich	
Ammoniumsulfat	Acros Organics	98 wt.-%
Borsäure	Sigma Aldrich	
Dibortrioxid	AlfaAesar	
Guanidinhydrochlorid	SigmaAldrich	
Harnstoff	Sigma Aldrich	
Hexagonales Bornitrid	Sigma Aldrich	98 wt.-%
Hexagonales Bornitrid	AlfaAesar	99,5 wt.-%
Hexagonales Bornitrid	Acros Organics	98 wt.-%
Mannitol	Acros Organics	
Melamin	Sigma Aldrich	
Methanol	Carl Roth	
Natriumborhydrid	Acros Organics	98 wt.-%
Kalilauge (0,1 M)	Merck	
Pyrogene Kieselsäure Typ A	Sigma Aldrich	
Pyrogene Kieselsäure Typ B	AcrosOrganics	
Salpetersäure (65 wt.-%)	Acros Organics	65 wt.-%
Salzsäure -(36 wt.-%)	Acros Organics	
Schwefelsäure	Acros Organics	
Silicagel	AcrosOrganics	
Tetrahydrofuran	Acros Organics	99 vol.-%
Titandiborid	H.C: Starck	98 wt.-%
Titannitrid	H.C: Starck	98 wt.-%
Wasserstoffperoxid (30 wt.-%)	Sigma Aldrich	

Tabelle 4: Auflistung alle verwendeten Gase.

Gas	Lieferant	Reinheit
Propan	Westfalen AG	2.5
Propylen	Westfalen AG	2.5
Methan	Westfalen AG	
Sauerstoff	Westfalen AG	4.5
Stickstoff	Westfalen AG	5.0
Helium	Westfalen AG	5.0
Wasserstoff	Westfalen AG	5,0
Chlor	Westfalen AG	5.0
Kalibriergas (CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆ , C ₄ H ₁₀)	Westfalen AG	19,5 vol.-% (CH ₄); 3,0 vol.-% (C ₂ H ₆) 2,0 vol.-% (C ₃ H ₈) 3,0 vol.-% (C ₃ H ₆) 3,0 vol.-% (C ₄ H ₁₀) in N ₂
Kalibriergas (C ₂ H ₄)	Westfalen AG	5 vol.-% (C ₂ H ₄) in He
Kalibriergas (CO)	Westfalen AG	2 vol.-% (CO) in He
Kalibriergas (CO)	Westfalen AG	4 vol.-% (CO) in He
Kalibriergas (CO ₂)	Westfalen AG	2 vol.-% (CO ₂) in He
Kalibriergas (CO ₂)	Westfalen AG	4 vol.-% (CO ₂) in He

4.2. Sauerstofffunktionalisierung von hexagonalem Bornitrid

4.2.1. Nasschemische Sauerstofffunktionalisierung

I. Wasserstoffperoxid

Es wurde 1 g hBN (Sigma Aldrich) in einem 50 mL–Einhalskolben mit Rückflusskühler vorgelegt und 30 mL Wasserstoffperoxid (30 wt.-%) zu dosiert. Anschließend wurde der Inhalt des Rundkolbens unter Rühren auf 60 °C erwärmt. Nach 24 h wurde die Reaktionsmischung filtriert, der Filterkuchen mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend über Nacht im Vakuumschrank bei 60 °C getrocknet.

II. Salpetersäure

Es wurde 1 g hBN (Sigma Aldrich) in einem 100 mL–Einhalskolben mit Rückflusskühler vorgelegt und 50 mL Salpetersäure (65 wt.-%) zu dosiert. Anschließend wurde der Inhalt des Rundkolben unter Rühren auf 60 °C erwärmt. Nach 24 h wurde die Reaktionsmischung filtriert, der Filterkuchen mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend über Nacht im Vakuumschrank bei 60 °C getrocknet. Die Probe wird im Folgenden als hBN_HNO₃_60 °C bezeichnet. Der Versuch wurde wiederholt, jedoch wurde anstelle von 60 °C auf 120 °C erhitzt.

III. Ammoniumdioxopersulfat

Es wurde 1 g hBN (Sigma Aldrich) in einem 50 mL–Einhalskolben mit Rückflusskühler vorgelegt. 12,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ wurden in 20 mL 1M Schwefelsäure gelöst. Anschließend wurde diese Lösung in den Rundkolben zu dosiert. Der Inhalt des Rundkolbens wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung filtriert, der Filterkuchen mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend über Nacht im Vakuumschrank bei 60 °C getrocknet.

4.2.2. Mechanochemische Sauerstofffunktionalisierung

Die mechanochemische Sauerstofffunktionalisierung erfolgte in einer Planetenkugelmühle PM 100 (Retsch, Deutschland) Dazu wurden in den Mahlbecher 5 g hBN (AlfaAesar) mit 1,1 mL H_2O vorgelegt. Als Mahlkugeln wurden Yttrium stabilisierte Zirconiumdioxid-Kugeln mit einem Durchmesser von 3 mm benutzt. Ein korrespondierendes Volumen von 26 mL der Kugeln wurden in den Mahlbecher gefüllt. Ein Mahlprozess dauerte insgesamt 3 h. Dabei bestand das Mahlprogramm alternierend aus 5 min mahlen mit Richtungsumkehr und 5 min Pause. Die Rotationsgeschwindigkeit wurde von 150 rpm bis 450 rpm in 75 rpm-Schritten variiert. Die Proben wurden folgendermaßen benannt: hBN_Rotationsgeschwindigkeit, zum Beispiel hBN_150 rpm.

4.2.3. Thermische Sauerstofffunktionalisierung

Die thermische Sauerstofffunktionalisierung erfolgte unter Luft in einem Muffelofen des Typs L 97 R (Nabertherm, Deutschland) in einem Temperaturbereich zwischen 800 und 1000 °C für 2 h in 20 °C Intervallen. Es wurde mit einer Heizrate von 200 K min^{-1} aufgeheizt. Dazu wurden jeweils 0,5 g hBN (AlfaAesar) in einem Keramikschiffchen eingewogen. Die Proben wurden folgendermaßen benannt: hBN_Kalzinierungstemperatur, zum Beispiel hBN_800 °C.

4.3. Synthese von porösem und geträgertem Bornitrid

4.3.1. Synthese von polykondensiertem Bornitrid (PCBN)

Die Synthesestrategie zur Darstellung von polykondensiertem BN gliederte sich in vier Stufen. Zunächst erfolgte eine Präparation der Präkursorverbindung, welche im nächsten Schritt unter Stickstoff pyrolysiert wird. Anschließend folgten zwei Aufreinigungsschritte; erst wurde Dibortrioxid extrahiert und danach amorpher Kohlenstoff oxidiert.

a) Synthese des Präkursors

Als Borpräkursor wurden Borsäure oder Dibortrioxid, als Stickstoffpräkursor Melamin oder Harnstoff benutzt. Der Borpräkursor ($m(\text{B}(\text{OH})_3)=6 \text{ g}, 97 \text{ mmol}$ bzw. $m(\text{B}_2\text{O}_3)=3 \text{ g}, 43 \text{ mmol}$) und der Stickstoffpräkursor ($m(\text{CON}_2\text{H}_4)=2,91, 49 \text{ mmol}$ für $\text{B}(\text{OH})_3$ und $2,59 \text{ g}, 43 \text{ mmol}$ für B_2O_3 bzw. $m(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)=2,04 \text{ g}, 16 \text{ mmol}$ für $\text{B}(\text{OH})_3$ und $1,81 \text{ g}, 14 \text{ mmol}$ für B_2O_3) wurden gemeinsam in einem molaren Verhältnis von eins zueinander vorgelegt und in 100 mL Wasser unter Rückfluss erhitzt bis beide Komponenten vollständig in Lösung waren. Durch Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer fiel ein weißer Feststoff aus. Anschließend wurde der Feststoff für 12 h im Trockenschrank (70 °C) getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde mit einem Achatmörser zerkleinert. Zusammenfassend wurden folgende Präkursormischungen eingesetzt.

Tabelle 5: Übersicht der Präkursoren zur Synthese von polykondensiertem BN.

Präkursor	Molares Verhältnis von B zu N
Borsäure + Melamin	1:1
Borsäure + Harnstoff	1:1
Dibortrioxid + Melamin	1:1
Dibortrioxid + Harnstoff	1:1

b) Pyrolyse

Bis zu 10 g der beiden Präkursoren wurden in einem Horizontalrohrföfen (SR-B), bestehend aus einem Aluminiumoxidströmungsrohr (Degussit al23, Friatec, $d_a = 40 \text{ mm}$, $d_i = 34 \text{ mm}$), sowie einem Hochtemperaturofen HTRH100-600 (Carbolite GmbH & Co. KG, Deutschland) unter Stickstoffatmosphäre bei 1000 °C für 2 h pyrolysiert. Bevor die Pyrolyse startete wurde der Ofen evakuiert und anschließend mit Stickstoff wieder befüllt. Es wurde ein Volumenstrom von 20 L h^{-1} (STP) als Stickstoffstrom festgesetzt. Die Heiz- und Abkühlrate betrug 200 K h^{-1} . Die Abbildung 14 zeigt ein schematisches Fließbild des Aufbaues des Ofens, der Gasversorgung sowie die Abgasreinigung.

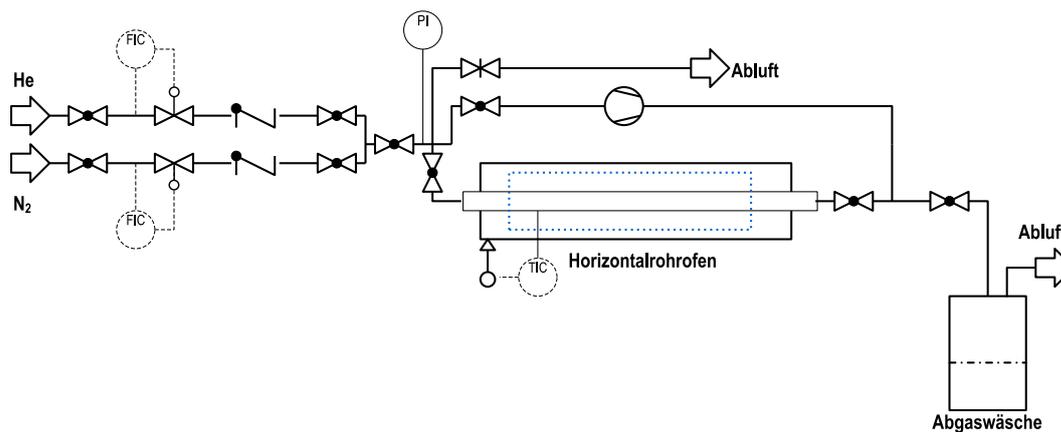


Abbildung 14: Schematisches Fließbild des Horizontalrohrföfens SR-B mit der Gasversorgung und einem Abgaswäscher.

c) Extraktion des nicht umgesetzten Dibortrioxid

Die Extraktion von nicht umgesetzten Dibortrioxid erfolgte in Anlehnung an die Synthesevorschrift von Lei *et al.*^[167] Dazu wurden 20 mmol Guanidinhydrochlorid in 20 mL Methanol gelöst. Das Rohprodukt aus der Pyrolyse wurde in der Lösung bei Raumtemperatur unter starkem Röhren 96 h (800 rpm) dispergiert. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit 50 mL Methanol gewaschen und anschließend für 24 h getrocknet.

d) Oxidation von amorphem Kohlenstoff

Das von Dibortrioxid gereinigte Material wurde in einem Muffelofen N7 (Nabertherm GmbH, Deutschland) in Luftsauerstoff bei 600 °C für 5 h oxidiert, um mögliche Kohlenstoffrückstände zu entfernen. Die Heizrate betrug hierbei 10 K min⁻¹. Die Ausbeute wurde definiert als das Verhältnis der Restmasse zur theoretisch möglichen Masse an Bornitrid.

$$Y_{PCBN} = \frac{m_{\text{Rest nach der Oxidation}}}{m_{BN,theo}} \quad (1)$$

4.3.2. Synthese von keramisch abgeleitetem Bornitrid

Mit Hilfe keramischer Präkursor wurde durch eine reaktive Gasphasenextraktion keramisch abgeleitetes Bornitrid (*ceramic derived boron nitride*, CDBN) hergestellt. Dabei untergliederte sich der Herstellprozess in eine Chlorierung und eine Nachbehandlung mit Wasserstoff.

a) Reaktivextraktion von Titan

Titannitrid (1,28 g, 20,7 mmol) und Titandiborid (0,72 g, 10,35 mmol) wurden in einem Schnappdeckelglas vorgelegt und durch intensives Schütteln vermischt. Anschließend wurde die Feststoffmischung auf ein Graphitschiffchen überführt und dieses wurde in einen Horizontalrohrföfen (SR-D) geschoben. Anschließend erfolgte eine Evakuierung des Rohrs mit darauffolgendem Dichtigkeitstest bei 30 mbar. Dieser Druck durfte in 10 min maximal um 2 mbar ansteigen. Danach wurde der Druck im Rohr durch Zudosierung mit Helium auf Atmosphärendruck wieder angeglichen. Die extraktive Chlorierung erfolgte zwischen 500 und 1000 °C. Die Heizrate betrug 200 K h⁻¹, wobei Chlorgas erst beim Erreichen der Temperatur zu dosiert wurde. Die Chlorkonzentration, die Strömungsgeschwindigkeit sowie die Dauer der Chlorierung wurden je nach Versuch variiert. Die Chlorkonzentration betrug zwischen 0,5 und 3,0 mol m⁻³. Als Strömungsgeschwindigkeit wurde 2,35 bis 10,00 mm s⁻¹ eingestellt. Die Dauer der Chlorierung betrug je nach Versuch zwischen 3 und 6 h.

b) Wasserstoffnachbehandlung

Nach der erfolgten Chlorierung wurde bei identischer Reaktionstemperatur 1 h mit Helium das Ofenrohr gespült. Danach wurde ebenfalls bei der Chlorierungstemperatur Wasserstoff mit einer Konzentration von 1 mol m⁻³ über 1 h lang zu dosiert. Anschließend wurde der Rohrföfen unter Inertgas mit einer Rate von 200 K h⁻¹ auf Raumtemperatur abgekühlt. Abbildung 15 zeigt den Aufbau des horizontalen Rohrföfens mit der Gasversorgung sowie der nachgeschalteten Chlorgaswäsche.

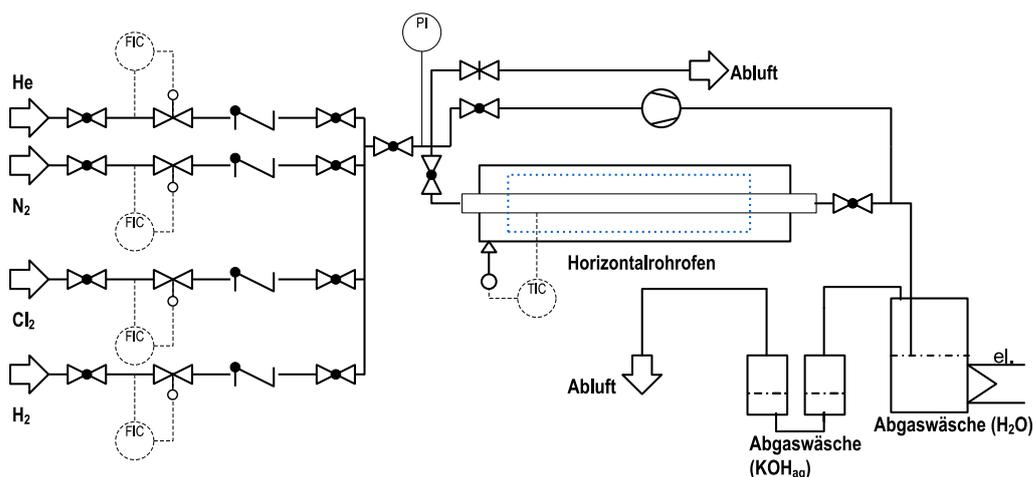


Abbildung 15: Schematisches Fließbild des Horizontalrohrföfens SR-D mit der Gasversorgung und einem Chlorgaswäscher.

Die Ausbeute ist definiert über das Verhältnis der Restmasse nach der Chlorierung sowie der Wasserstoffnachbehandlung und der theoretisch erwartbaren Masse an Bornitrid.

$$Y_{CDBN} = \frac{m_{\text{Rest nach der Chlorierung}}}{m_{BN,theo}} \quad (2)$$

4.3.3. Synthese von Siliciumdioxid geträgertem Bornitrid

a) Synthese von Amminboran (AB)

Basierend auf der Arbeit von Ramachandran *et al.* wurde Amminboran aus Natriumborhydrid (NaBH_4) und Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) in Tetrahydrofuran (THF) dargestellt.^[168] Hierzu wurden 19,3 g NaBH_4 (0,5 mol) mit zuvor gemörsertem 66,7 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0,5 mol) in einem 1 L-Dreihalskolben mit Tropftrichter vorgelegt. Der Kolben wurde mit einem KPG-Rührer versehen und in einem Eisbad gekühlt, bevor 500 mL gekühltes THF (Temperatur ca. 6 °C) hinzugefügt wurden. Unter Rühren (400 rpm) wurde über eine Zeitspanne von 15 min langsam 6,75 mL Wasser über einen Tropftrichter zum Reaktionsgemisch gegeben, wobei Wasserstoff entsteht. Nach vollständiger Zugabe des Wassers, wurde das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch für weitere 4 h bei Raumtemperatur gerührt (400 rpm). Anschließend wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit THF gewaschen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trocknung eingengt. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 55 % in hoher Reinheit (>98 wt.-%) als farbloses Pulver gewonnen.

b) Imprägnierung von Amminboran auf pyrogener Kieselsäure

Insgesamt gab es drei Versuchsreihen bei der Imprägnierung von AB. In der ersten Versuchsreihe wurde die Art des Silica-Trägers variiert (Tabelle 5). Dazu wurden drei Lösungen mit jeweils 0,5 g AB in 5 mL Methanol (MeOH) angesetzt. Anschließend wurden jeweils 500 mg der pyrogenen Kieselsäure Typ A, des Typs B und Silicagel in einem Achatmörser vorgelegt. Je 0,6 mL der Lösung von AB in Methanol wurde auf die Träger getropft und im Mörser vermischt. Zur Verdampfung des Methanols wurde der beladene Träger für 20 min im Vakuum bei 35 °C getrocknet. Diese Sequenz wurde solange wiederholt, bis die gesamte Lösung verbraucht war. In der zweiten Versuchsreihe wurde die Beladung von AB zwischen 0,1 g und 1,0 g AB variiert. Als Träger wurde die pyrogene Kieselsäure Typ A gewählt. Die Masse des Trägers betrug ebenfalls 500 mg. In der dritten Versuchsreihe wurden jeweils sieben gleiche Ansätze vollzogen. Dabei wurde 1,0 g AB auf 650 mg pyrogene Kieselsäure Typ A imprägniert.

c) Pyrolyse der imprägnierten Proben

Zwischen 0,5 und 1,5 g, je nach Versuchsreihe der imprägnierten Proben, wurden in einem Horizontalrohrföfen, bestehend aus einem Aluminiumoxidrohr (Degussit al23, Friatec, Deutschland $d_a = 40$ mm, $d_i = 34$ mm), sowie einem Hochtemperaturofen HTRH100-600 (Carbolite GmbH & Co. KG, Deutschland) unter Stickstoffatmosphäre pyrolysiert. Vor dem Pyrolysevorgang wurde der Ofen evakuiert und anschließend mit Stickstoff wieder befüllt. Die Pyrolyse wurde mit einem Stickstoffvolumenstrom von 10 L h^{-1} (STP) durchgeführt. Das Fließbild des Horizontalrohrföfens kann Abbildung 14 entnommen werden. Zunächst wurde mit einer Heizrate von 60 K h^{-1} von Raumtemperatur auf 200 °C hochgeheizt. Nach einem Plateau von 2 h bei 200 °C wurde mit einer Heizrate von 200 K h^{-1}

auf eine Temperatur zwischen 600 und 1200 °C geheizt. Diese Temperatur wurde ebenfalls für 2 h gehalten. Anschließend wurde mit einer Abkühlrate von 200 K h⁻¹ abgekühlt. Die Probenbezeichnung kann nachstehender Tabelle 6 entnommen werden. Die Pyrolysetemperatur ist bei der dritten Versuchsreihe mit aufgeführt. Bei den ersten beiden Versuchsreihen betrug die Temperatur immer 600 °C.

Tabelle 6: Auflistung der einzelnen Versuchsreihen mit den jeweiligen Bedingungen für die auf SiO₂ geträgerten Bornitride.

Bezeichnung des Trägers	Masse an AB / g	Masse des Trägers / g	Probenbezeichnung
Versuchsreihe 1: Variation des Trägers			
pSiO ₂ _I, (Träger A)	0,50	0,50	0,5AB_pSiO ₂ _I
pSiO ₂ _II, (Träger B)	0,50	0,50	0,5AB_pSiO ₂ _II
SiO ₂ _gel, (Träger C)	0,50	0,50	0,5AB_SiO ₂ _gel
Versuchsreihe 2: Variation der AB-Beladung			
pSiO ₂ _I, (Träger A)	0,10	0,50	0,1AB__pSiO ₂ _I
pSiO ₂ _I, (Träger A)	0,25	0,50	0,25AB__pSiO ₂ _I
pSiO ₂ _I, (Träger A)	0,50	0,50	0,50AB__pSiO ₂ _I
pSiO ₂ _I, (Träger A)	0,75	0,50	0,75AB__pSiO ₂ _I
pSiO ₂ _I, (Träger A)	1,00	0,50	1,00AB__pSiO ₂ _I
Versuchsreihe 3: Variation der Pyrolysetemperatur			
pSiO ₂ _I, (Träger A)	1,00	0,65	1,00AB__pSiO ₂ _I_600
pSiO ₂ _I, (Träger A)	1,00	0,65	1,00AB__pSiO ₂ _I_700
pSiO ₂ _I, (Träger A)	1,00	0,65	1,00AB__pSiO ₂ _I_800
pSiO ₂ _I, (Träger A)	1,00	0,65	1,00AB__pSiO ₂ _I_900
pSiO ₂ _I, (Träger A)	1,00	0,65	1,00AB__pSiO ₂ _I_1000
pSiO ₂ _I, (Träger A)	1,00	0,65	1,00AB__pSiO ₂ _I_1100
pSiO ₂ _I, (Träger A)	1,00	0,65	1,00AB__pSiO ₂ _I_1200

4.4. Katalysatortests

Die Katalysatortests erfolgten an einer Versuchsanlage im Labormaßstab. Als Online-Analytik zur Detektion der Alkane/Alkene wurde ein Gaschromatograph (GC) DANI 86.10 (Dani GmbH, Deutschland) und zur Bestimmung der Totaloxidationsprodukte ein Fourier-Transformation-Infrarot (FTIR)-Spektrometer (Alpha, Bruker, Deutschland) benutzt.

4.4.1. Aufbau der Versuchsanlage

Die folgende Abbildung 16 zeigt ein schematisches Verfahrensfliessbild der Versuchsanlage zur Katalysator-Testung.

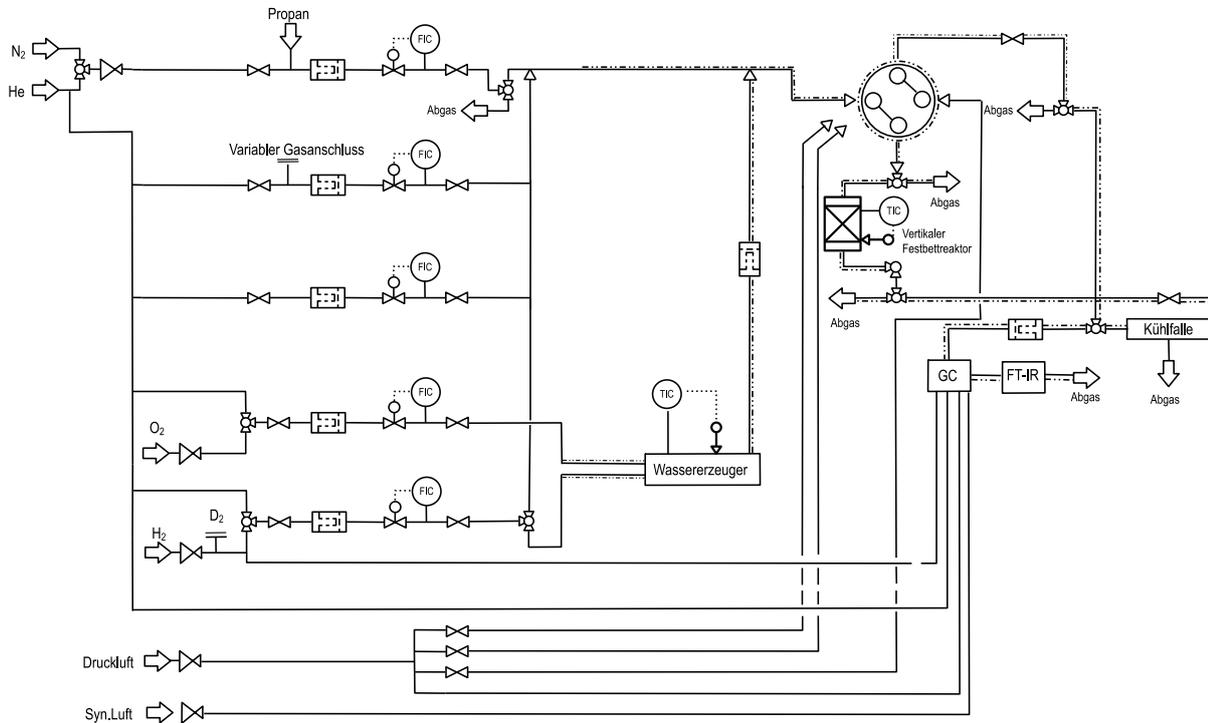


Abbildung 16: Fließbild der Versuchsanlage, untergliedert in die Gasversorgung, dem Reaktormodul und der online-Analytik (GC und FT-IR). Alle gestrichelt umrandeten Rohrleitungen sind beheizt. Druckluftanschlüsse wurden zum Schalten des 4-Port-Ventils (Kreis mit 4 Anschlüssen) und zur Probeninjektion für die GC verwendet.

4.4.2. Kalibrierung der Online-Analytik

a) Kalibrierung des Gaschromatographen

Zur Kalibrierung des GC wurde ein Normvolumenstrom von 20 mL min^{-1} (STP) von kommerziell erhältlichen Gasmischungen aus der zu kalibrierenden Komponente und eines Inertgases („Prüfgas“) justiert. Es wurden pro Prüfgas jeweils fünf Messungen durchgeführt. Der Mittelwert der integrierten Flächen der fünf Messungen wurde dem zertifizierten Volumenanteil des Prüfgases zugeordnet. Insgesamt wurden zwei Prüfgase benutzt, eins für Ethylen (5 vol.-%), und eins für die weiteren der zu kalibrierenden Gase Methan (19,5 vol.-%), Ethan (3,0 vol.-%), Propan (2,0 vol.-%), Propylen (3,0 vol.-%) und Butan (3,0 vol.-%). Die nachfolgende Abbildung 17 zeigt die Chromatogramme der jeweiligen Kalibriergase, während die Tabelle 7 die Ergebnisse der Kalibrierung darstellt. Es kam mit der verwendeten Säule und der Temperaturmethode (siehe Anhang, Abschnitt 8.3) zu keiner chromatographischen Überlagerung. Eine Messung dauerte insgesamt 35 min.

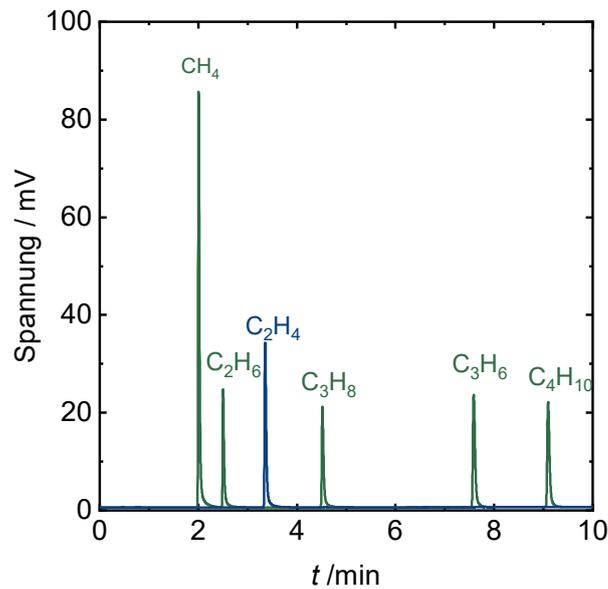


Abbildung 17: a) GC-Chromatogramme der Prüfgase. Alle C₁ bis C₄-Alkane und C₂-C₃Alkane werden separat eluiert. Über die Flächen der Peaks erfolgt die Quantifizierung des jeweiligen Volumenanteils, b) Ergebnisse der Kalibrierung, welche durch den Nullpunkt verläuft.

Tabelle 7: Ergebnisse der Kalibrierung der C₁ bis C₄-Alkane.

Gas	φ / vol.-%	Area / mV vol.-% ⁻¹	Steigung / mV ⁻¹
Methan	19,5	179,5	9,2
Ethan	3,0	54,2	18,1
Ethylen	5,0	85,0	17,0
Propan	2,0	54,8	27,4
Propylen	3,0	76,1	25,4
Butan	3,0	71,6	23,9

b) Kalibrierung des FT-IR

Die Totaloxidationsprodukte CO und CO₂ wurden mit Hilfe eines FT-IR-Spektrometers (Alpha, Bruker Optik GmbH, Deutschland) in einer beheizten (160 °C) Gasmesszelle (Länge 12 cm; Volumen 50 cm³) erfasst. Zur Kalibrierung (p = 1 atm) wurde insgesamt jeweils ein Prüfgas mit einem Volumenanteil von 2 vol.-% verwendet. Insgesamt wurden fünf Kalibrierpunkte in einem Bereich von 0,25 bis 2 vol.-%

aufgenommen, in dem entsprechende Gasmischungen aus dem Kalibriergas sowie mittels Massendurchflussmesser (*mass flow controller*, MFC) zudosiertem Inertgas (N₂) vermessen wurden. Aufgrund von spektralen Überlagerungen mit Alkanen und Alkenen mussten Bereiche ausgewählt werden, bei denen die Absorption allein auf CO respektive CO₂ zurück zu führen ist. Die Basislinien korrigierten Spektren wurden in einem spektralen Bereich von 2143 bis 2250 cm⁻¹ für CO und 2282 bis 2400 cm⁻¹ für CO₂ numerisch integriert. Die integrierten Flächen wurden dem jeweiligen Volumenanteil zugordnet. Jede Messung erfolgte dreimal. Die Kalibrierung wurde mit einem Prüfgas mit je 4 vol.-% als Referenzstandard vermessen. Zudem wurde bei der Referenzmessung der Volumenstrom von 10 mL⁻¹ bis 40 mL min⁻¹ variiert. Die Erhöhung des Volumenstroms in den vorgegebenen Variationsgrenzen hatte keinen Einfluss auf die Kalibrierung. Die nachstehende Abbildung 18 zeigt zwei exemplarische Spektren der Prüfgase für CO und CO₂ sowie die erhaltenen Kalibrierergebnisse. Anhand des Kurvenverlaufs wird deutlich, dass keine lineare, sondern eine quadratische Abhängigkeit besteht.

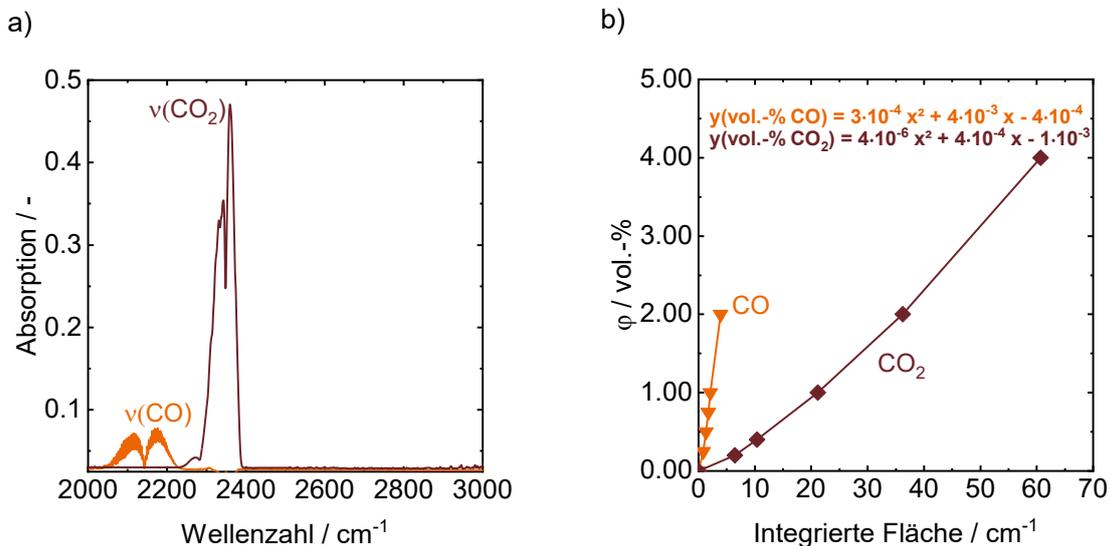


Abbildung 18: FT-IR-Spektren der Prüfgase für CO und CO₂. Es kommt zu keiner spektralen Überlagerung der zwei Gase und auch zu keiner Überlagerung, im Falle einer realen Reaktionsmischung. Die Integration eines jeweils spezifischen Ausschnitts des Spektrums ist proportional zu dem Volumenanteil. Abbildung b) zeigt die Ergebnisse der Kalibrierfunktion. Als mathematische Gleichung wurde ein Polynom 2. Grades verwendet, da die Ergebnisse zeigen, dass keine lineare Abhängigkeit besteht.

4.4.3. Versuchsbeschreibung eines Katalysatortests

Die Katalysatortests erfolgten in zwei Reaktorgeometrien. Sauerstofffunktionalisiertes hexagonales Bornitrid wurde in einem Quarzglasreaktor mit einem Innendurchmesser von 4 mm und 7 mm getestet, während geträgerte Bornitride, PCBN sowie CDBN nur mit einem Quarzglasreaktor mit 7 mm Innendurchmesser vermessen wurden.

Für einen Katalysator-Test wurde eine Katalysatormasse zwischen 50 und 300 mg eingewogen. Der Katalysator wurde unten und oben mit Quarzwolle fixiert. Mit Hilfe eines NiCrNi-Thermoelements wurde die Temperatur in der Katalysatorschüttung geregelt. Abbildung 19 zeigt den Aufbau des Quarzglasreaktors mit Festbettschüttung im Heizblock der Versuchsanlage.

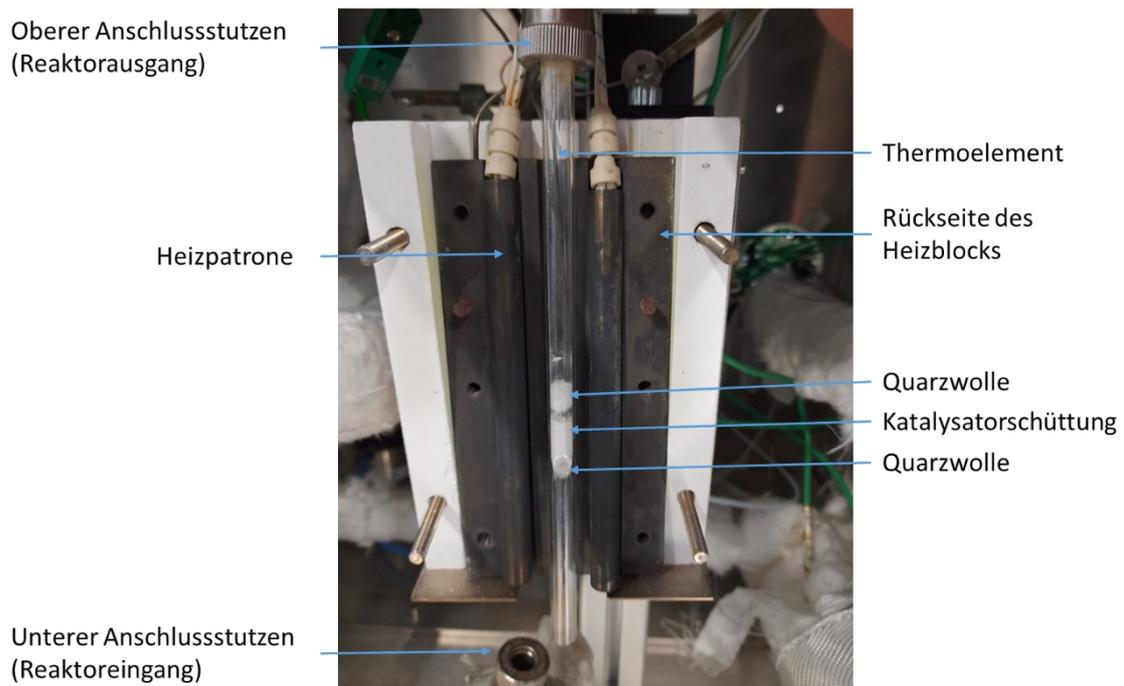


Abbildung 19: Quarzglasreaktor (7 mm ID) mit Heizblock und Anschlussstutzen. Die Strömungsrichtung ist von unten nach oben.

Der Reaktor wurde anschließend je nach Versuchsbedingungen auf Temperaturen zwischen 450 und 530 °C mit einer Heizrate von 8 K min⁻¹ unter Stickstoffatmosphäre hochgeheizt. Danach wurden die jeweiligen Reaktionsgemische eingestellt, wobei zuerst Propan zu dosiert wurde, ehe der Sauerstoffstrom nach 30 Sekunden eingestellt wurde. Für den Reaktor mit 4 mm Innendurchmesser wurde ein Volumenstrom mit 10 mL min⁻¹ (STP) mit 30 vol.-% Propan und 20 vol.-% Sauerstoff verwendet. Bei einem Innendurchmesser von 7 mm betrug der Volumenstrom 40 mL min⁻¹ (STP) mit 30 vol.-% Propan und 15 vol.-% Sauerstoff. Bei entsprechenden Variationen der Gaszusammensetzung sind diese bei den jeweiligen Versuchen vermerkt.

4.4.4. Ermittlung charakteristischer Größen

Die Kohlenstoffbilanz (C) sowie der Stoffmengenstrom ($\dot{n}_{C_{3H_8}}$) berechneten sich nach Gleichung (3) und (4) wie folgt.

$$C = \frac{\sum_{k=1}^j \alpha_{C,k} \cdot \dot{n}_k}{3 \cdot \dot{n}_{0,C_3H_8}} \quad (3)$$

$$\dot{n}_k = \frac{\varphi_k \cdot \dot{V}_{STP}}{V_m(STP)} \quad (4)$$

Nachfolgend sind die Gleichungen (5) – (8) zur Ermittlung, des Umsatzes ($X_{C_3H_8}$), der Selektivität (S_i), der Ausbeute (Y_i), der umgesetzten Rate ($r_{C_3H_8}$) an Propan sowie die Produktivität (p_i).

$$X_{C_3H_8} = \frac{\dot{n}_{0,C_3H_8} - \dot{n}_{i,C_3H_8}}{\dot{n}_{i,C_3H_8}} \quad (5)$$

$$S_i = \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{0,C_3H_8} - \dot{n}_{i,C_3H_8}} \cdot \frac{v_{C_3H_8}}{v_i} = \frac{\dot{n}_i \cdot \alpha_{C,i}}{\sum_{k=1}^j \alpha_{C,k} \cdot \dot{n}_k} \quad (6)$$

$$Y_i = X_{C_3H_8} \cdot S_i$$

$$r_{C_3H_8, \text{ umgesetzt}} = - \frac{\dot{n}_{0,C_3H_8} \cdot X_{C_3H_8}}{m_{kat.}} \quad (7)$$

$$p_i = - \frac{\dot{n}_{0,C_3H_8} \cdot Y_i \cdot M_i}{m_{Aktiv}} \cdot 3600 \quad (8)$$

Aufgrund der nicht volumenbeständigen Reaktion, bedarf es einer Volumenkorrektur des Stoffmengenstroms an Propan am Reaktorausgang (\dot{n}_{i,C_3H_8}). Die Volumenkorrektur wurde anhand der folgenden Gleichungen (9)-(13) definiert. Der Ansatz beruhte auf den angenommenen Bildungsreaktionen (Abschnitt 8.4.1 im Anhang).

$$\dot{n}_{i,C_3H_8} = \frac{\varphi_{i,korr} \cdot \dot{V}_{STP}}{V_m(STP)} \quad (9)$$

$$\varphi_{i,korr} = \frac{k_{Korr.} \cdot \dot{V}_{i,C_3H_8,STP}}{\dot{V}_{STP}} \quad (10)$$

$$k_{Korr.} = \frac{\dot{V}_{STP} + \dot{V}_{korr}}{\dot{V}_{STP}} \quad (11)$$

$$\dot{V}_{korr} = \dot{V}_{i,N_2,STP} + \dot{V}_{i,O_2,STP} + \dot{V}_{i,C_3H_8,STP} + (\dot{V}_{i,O_2,STP} + \dot{V}_{i,C_3H_8,STP}) \cdot \Delta\beta_i \quad (12)$$

$$\Delta\beta_i = \frac{2}{1,5} \cdot \varphi_{i,C_3H_6} + \frac{7}{4,5} \cdot \varphi_{i,CO} + \frac{7}{6} \cdot \varphi_{i,CO_2} + \frac{2}{1} \cdot \varphi_{i,CH_4} + \frac{5}{3} \cdot (\varphi_{i,C_2H_4} - \varphi_{i,CH_4}) \quad (13)$$

Um kinetische Daten ermitteln zu können, sollten Einflüsse bzw. Limitierungen bei Stoff- und Wärmetransport während der Katalysatortests überprüft werden. Im Anhang sind detaillierte Berechnungen angefügt, mit den jeweiligen aus der Literatur notwendigen Annahmen, um diese

Phänomene beschreiben zu können (Abschnitt 8.4.2 im Anhang).^[70,169] Laut den Berechnungen sind für die kinetischen Untersuchungen keine signifikanten externe oder interne Stoff- bzw. Wärmetransportlimitierungen vorhanden. Des Weiteren bedarf es eines Ausschlusses von Blindwertaktivitäten in Form einer reinen Gasphasenoxidation von Propan und Sauerstoff. Um diesen Effekt ebenfalls auszuschließen, wurden Blindwertaktivitäten bei 530 °C mit reiner Quarzwolle evaluiert. Die Ergebnisse können dem Anhang entnommen werden. Der Propanumsatz bei 530 °C betrug unter den genannten Bedingungen bei einem Quarzglasreaktor mit 4 mm Innendurchmesser unter 2 %. Ein Einfluss der Gasphasenoxidation von Propan auf den Katalysatorrest ist von untergeordneter Bedeutung.^[170]

4.5. Charakterisierung der Materialien

Röntgenpulverdiffraktometrie (X-ray diffraction, XRD)

Röntgenbeugung (XRD) wurde mit einem Miniflex (Rigaku Analytical devices, Wilmington, USA), der mit einem D/tex Ultra-Detektor in Bragg-Brentano-Geometrie (CuK α , 40 kV, 0,03 mm Ni-Filter) ausgestattet war, durchgeführt.

In-situ-Röntgendiffraktometrie

Mit Hilfe eines Empyrean (MalvernPanalytical, Vereinigtes Königreich Großbritannien) mit PreFIX-Modul (BraggBrentanoHD), einem PIXcel1D-Detektor und einer Reaktorkammer XRK 900 (AntonPaar, Deutschland) wurde ein *In-situ*-Katalysatorrest an kalziniertem Bornitrid durchgeführt. Die Messungen erfolgten in Bragg-Brentano-Geometrie mit CuK α -Strahlung. Jede 10,5 min wurde ein Diffraktogramm aufgenommen. Der Gesamtvolumenstrom betrug 20 mL min⁻¹ (STP) (molares Verhältnis 3/2/5 C₃H₈/O₂/N₂). Die Masse des Katalysators betrug 50 mg.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK)

Für die DDK-Analyse (NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix, Netzsch GmbH & Co. KG, Selb, Deutschland) wurde eine Heizrampe von 10 K min⁻¹ bis 585 °C unter Argongasfluss (20 mL min⁻¹(STP)) gewählt. Die Probenmasse betrug 5 bis 10 mg und es wurde ein Aluminiumoxid-Tiegel verwendet.

Diffuse Reflexions-Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (DRIFTS)

Die kalzinierten und mechanochemisch aktivierten Bornitride wurde mittels DRIFTS unter Verwendung eines Bruker Vertex 70 XSA-Spektrometers (Bruker Optik GmbH, , Deutschland) mit einem Quecksilbercadmiumtellurid (MCT)-Detektor untersucht. Die Messung erfolgte in einer Praying-Mantis

Anordnung (Harrick Scientific Products, Inc., USA) in einem Wellenzahlbereich zwischen 500 und 4000 cm^{-1} . Als Referenz wurde Kaliumbromid (Sigma Aldrich) oder der unbehandelte aktivierte Katalysator verwendet. Die Auflösung betrug 2,0 cm^{-1} .

Abgeschwächte Totalreflexion (ATR) Spektroskopie

Ein FT-IR Spektrometer Spectrum Two (PerkinElmer LAS GmbH, Deutschland) dient als ATR-Spektrometer. Die Aufnahme der Spektren erfolgte in einem Wellzahlbereich von 400 bis 4000 cm^{-1} . Die Auflösung betrug 0,5 cm^{-1} . Die Wellenzahlgenauigkeit lag bei 0,1 cm^{-1} bei einer Wellenzahl von 3000 cm^{-1} .

Raman-Spektroskopie

Raman-Spektren wurden an einem konfokalen Ramanmikroskop Bruker Senterra I (Bruker Optik GmbH, Deutschland) aufgenommen. Als Laser wurde ein Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm gewählt. Die Laserleistung betrug 0,5 mW. Das Mikroskop besaß ein Objektiv mit 50-facher Vergrößerung. Die numerische Apertur betrug 50x1000 μm . Als Messgitter wurde ein 800er Gitter verwendet. Der spektrale Bereich reichte von 400 bis 4500 cm^{-1} . Die Auflösung betrug 1 cm^{-1} .

Alkalimetrische Titration von sauerstofffunktionalisiertem Bornitrid

Die Titration wurde mit einer 0,1 M KOH-Lösung als Titriermittel durchgeführt. 20 bis 50 mg der BN-Probe wurden in wässriger 0,2 M-Mannit-Lösung unter Ultraschallbad-Behandlung für 2 min gelöst. Ein automatischer Titrator (Mettler Toledo T 50) (Mettler Toledo GmbH, Deutschland), der mit einer pH-Elektrode (DGI-111-SC) ausgestattet war, kontrollierte die Titriermitteldosierung. Die Titration erfolgte inkrementell mit einer Dosierung von 0,025 mL bis zu einem pH-Wert von 10. Eine Nachdosierung erfolgte nach 300 s.

Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Zur Untersuchung der Katalysatoren oder Präkursoren wurden zwischen 10 und 50 mg (je nach Borgehalt) in 50 mL Zentrifugenröhrchen eingewogen und mit Hilfe von Königswasser (9 mL Salzsäure und 3 mL Salpetersäure) aufgeschlossen. Nach 48 h wurden diese mit VE-Wasser zur Eichmarke aufgefüllt. Teilweise erfolgte eine Verdünnung der Proben im Verhältnis 1 zu 5. Die Messung wurde an einem Optima 7300 (PerkinElmer LAS GmbH, Deutschland) durchgeführt. Der Massenanteil an Bor innerhalb der Probe konnte durch folgende Gleichung (14) ermittelt werden.

$$w_{i,total} = \frac{\beta_{i,ICP-OES} \cdot V_{Lösung} \cdot f_{Verdünnung}}{m_{Probe}} \quad (14)$$

Thermogravimetrie (TG)

Für eine TG-Analyse werden ca. 50 mg Probe in einen Aluminiumoxid-Tiegel eingewogen und in das Thermogravimetriemodul STA 449 Jupiter (Erich NETZSCH GmbH & Co. Holding KG, Deutschland) eingesetzt. Mit einer Heizrate von 3 K min^{-1} wurde bis 1000 °C geheizt. Nach einem Plateau von 5 h wurde mit 10 K min^{-1} auf Raumtemperatur abgekühlt. Als Inertgas diente Stickstoff mit einem konstanten Volumenstrom von 50 mL min^{-1} (STP).

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde am Fachbereich Materialwissenschaften der TU Darmstadt durchgeführt. Hierzu kam ein Rasterelektronenmikroskop des Typs XL30 FEG (Philips AG, Niederlande) zum Einsatz. Polymerproben wurden vor der Untersuchung für 300 s bei einem Potential von 30 mV mit Gold besputtert. Die Beschleunigungsspannung betrug in der Regel 15 kV.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Als Transmissionselektronenmikroskop wurde das Gerät *JEOL JEM2100F* (JEOL GmbH, Deutschland) benutzt. Es verfügt über einen Siliciumdriftdetektor (SDD)-EDX (Oxford Instruments NanoAnalysis, Deutschland) für chemische Untersuchungen mit einer Auflösung von 2.2 Å (TEM, 200 kV) und eine Schottky-Feldemissionskathode. Eine kleine Spatelspitze der Probe wurde in Isopropanol unter Ultraschall dispergiert. Diese wurde auf ein Kupfernetz mit Kohlefilm getropft.

Kernmagnetresonanzspektroskopie (engl. „nuclear magnetic resonance“, NMR)

^1H - und ^{11}B -Kernmagnetresonanzspektroskopie, wurden an einem 500 MHz-Spektrometer DRX 500 (Bruker BioSpin GmbH, Deutschland) gemessen. Die Probenvorbereitung erfolgte in Borosilikatglasprobenröhrchen. Dazu wurden ca. 50 mg Probe in 0,7 mL D₄-Methanol gelöst.

Festkörper-Kernmagnetresonanzspektroskopie

Eine Festkörper-Kernmagnetresonanzspektroskopie wurde an einem 400 MHz Avance II-Spektrometer (Bruker GmbH, Deutschland) durchgeführt. Der Probenkopf war ein H/F/X/Y widebore 3,2 mm MAS (Bruker GmbH, Deutschland).

Es wurden 3QMAS mit Z-Filter und selektivem Sondenpuls von $28 \mu\text{s}$, bei 16 kHz Spinnengeschwindigkeit, aufgenommen. Die Verzögerung des Z-Filters wurde auf $20 \mu\text{s}$ eingestellt, es wurden 80 Schichten aufgenommen, und nach der Fourier-Transformation wurde eine Schertransformation durchgeführt. Die Relaxationsverzögerung wurde auf 2 s eingestellt.

Argon und N₂-Physisorption

Die Argon- und N₂-Physisorption wurde an drei unterschiedlichen Messinstrumenten, einer NOVA 4200e (Quantachrome GmbH & Co. KG, Deutschland), Quadrasorb evo (Quantachrome GmbH & Co. KG, Deutschland) sowie einer 3Flex (Micromeritics Instrument Corporation, USA) durchgeführt. Nachfolgende Tabelle 8 zeigt, welche Proben mit welchem Messinstrument charakterisiert wurden.

Tabelle 8: Übersicht der Physisorptionsanalysen in Bezug zum verwendeten Messinstrument. In Klammern ist das jeweilige Adsorbens des Messgerätes angefügt, entweder Argon (Ar) oder Stickstoff (N₂).

Proben	NOVA 4200e (Ar)	Quadrasorb (N ₂)	3-Flex (Ar)
Polykondensiertes BN	x	x	x
CDBN		x	
Geträgertes BN		x	
Nach dem Katalysatortest		x	

Ca. 100 mg wurden eingewogen und für 18 h bei 350 °C unter Vakuum ausgeheizt. Die spezifische Oberfläche wurde anhand der BET-Methode im Relativdruckbereich von 0,1 – 0,35 mit 5 Datenpunkten bestimmt. Anhand des adsorbierten Volumens an einem bestimmten Relativdruck zwischen 0,95 und 0,98 wird das totale Porenvolumen über die Gurvich-Regel berechnet. Zum Teil wurden bei manchen Messungen mittels t-Plot und BJH-Methode Porenvolumen und SSA ausgewertet, um den Anteil an Mikroporen respektive die Mesoporengrößenverteilung zu bestimmen. Als Referenzisotherme diente kommerzielles, unporöses hexagonales Bornitrid (Sigma Aldrich, 98 %, $d_{\text{partikel}} \approx 0,1 \mu\text{m}$). Zur Bestimmung des Mikro- und Mesoporenvolumens bei geträgerten Bornitrid-Systemen wurde im Rahmen des t-Plots die de Boer-Referenzisotherme benutzt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1. Synthese von porösen und geträgerten Bornitriden

Insgesamt wurden drei unterschiedliche Synthesestrategien verwendet, um sowohl poröses Bornitrid als auch geträgertes Bornitrid herzustellen. Ziel war es, die spezifische Oberfläche von Bornitrid signifikant zu erhöhen und somit eine potentiell höhere Katalysatoraktivität zu erzielen. Die Synthesestrategien werden in den nachfolgenden Kapiteln erläutert.

5.1.1. Polykondensierte poröse Bornitride (PCBN)

Durch eine Polykondensationsreaktion zwischen einem stickstoffhaltigen und einem borhaltigen Präkursor ist es möglich, polymerabgeleitete Bornitride zu synthetisieren. Zunächst wurden Borsäure und Dibortrioxid sowie Melamin und Harnstoff als Präkursoren benutzt. Nachstehende Abbildung 20 fasst den entwickelten Syntheseprozess für polykondensierte Bornitride zusammen.

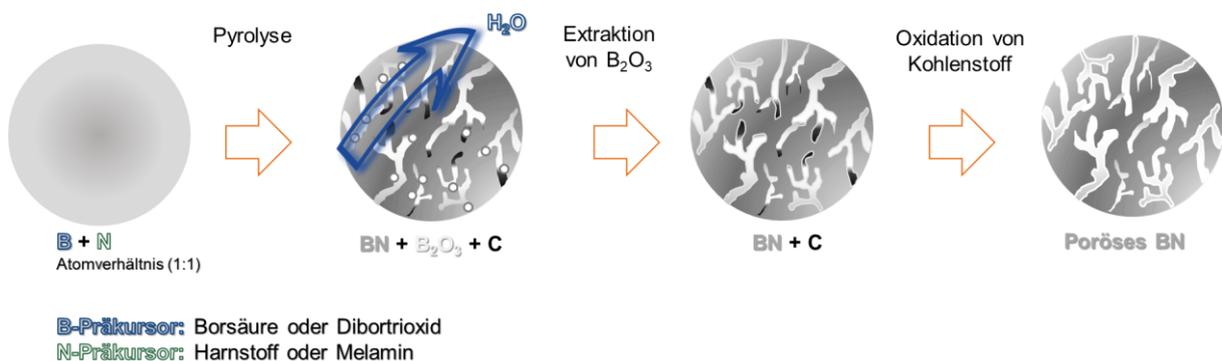


Abbildung 20: Syntheschema zur Darstellung von polykondensiertem porösem Bornitrid. Insgesamt besteht der Prozess aus vier Teilschritten ausgehend von stickstoff- (Harnstoff oder Melamin) und borhaltigen (Borsäure oder Dibortrioxid) Präkursoren. Der erste Schritt umfasst eine Homogenisierung der Präkursoren, danach folgen die Pyrolyse, eine Extraktion und eine Oxidation des amorphen Kohlenstoffs. Die Polykondensationsreaktionen finden während der Pyrolyse statt. Gebildetes Wasser wird über einen Stickstoffstrom entfernt (blauer Pfeil).

Die Darstellung erfolgte insgesamt über vier Stufen. In der ersten Stufe wurden die Präkursoren in Wasser gelöst, um einen Homogenisierungseffekt zu erzielen. Anschließend wurde in der zweiten Stufe das polykondensierte Präkursorpolymer unter Inertgas pyrolysiert. Die dritte und vierte Stufe waren Aufreinigungsschritte, um nicht abreagiertes Dibortrioxid und amorphen Kohlenstoff zu entfernen.

Untersuchung des Pyrolyseprozesses und der Nachbehandlung

Der Pyrolyseprozess spielt die entscheidende Rolle, um Bornitrid zu synthetisieren. Wie in Tabelle 2 im Abschnitt 2.3.2 bereits gezeigt wurde, weichen die in der Literatur verwendeten Pyrolysebedingungen

voneinander ab. So werden Pyrolysetemperaturen zwischen 750 und 1500 °C sowie Reaktivgase wie Ammoniak oder Wasserstoff zugesetzt. [111,113,155,160,161,166] Um den in dieser Strategie gewählten Pyrolyseprozess unter Inertgas besser verstehen zu können, wurde der Pyrolyseprozess mittels Thermogravimetrie im kleinen Maßstab *in situ* untersucht. Das molare Massenverhältnis von Bor zu Stickstoff betrug immer 1:1. Mit Hilfe der Massenverluste und der ersten Ableitung der Massenverlustkurve konnten so Aussagen bezüglich der Zersetzungsreaktionen während der Pyrolyse getroffen werden. Die folgende Abbildung 21 zeigt die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analysen.

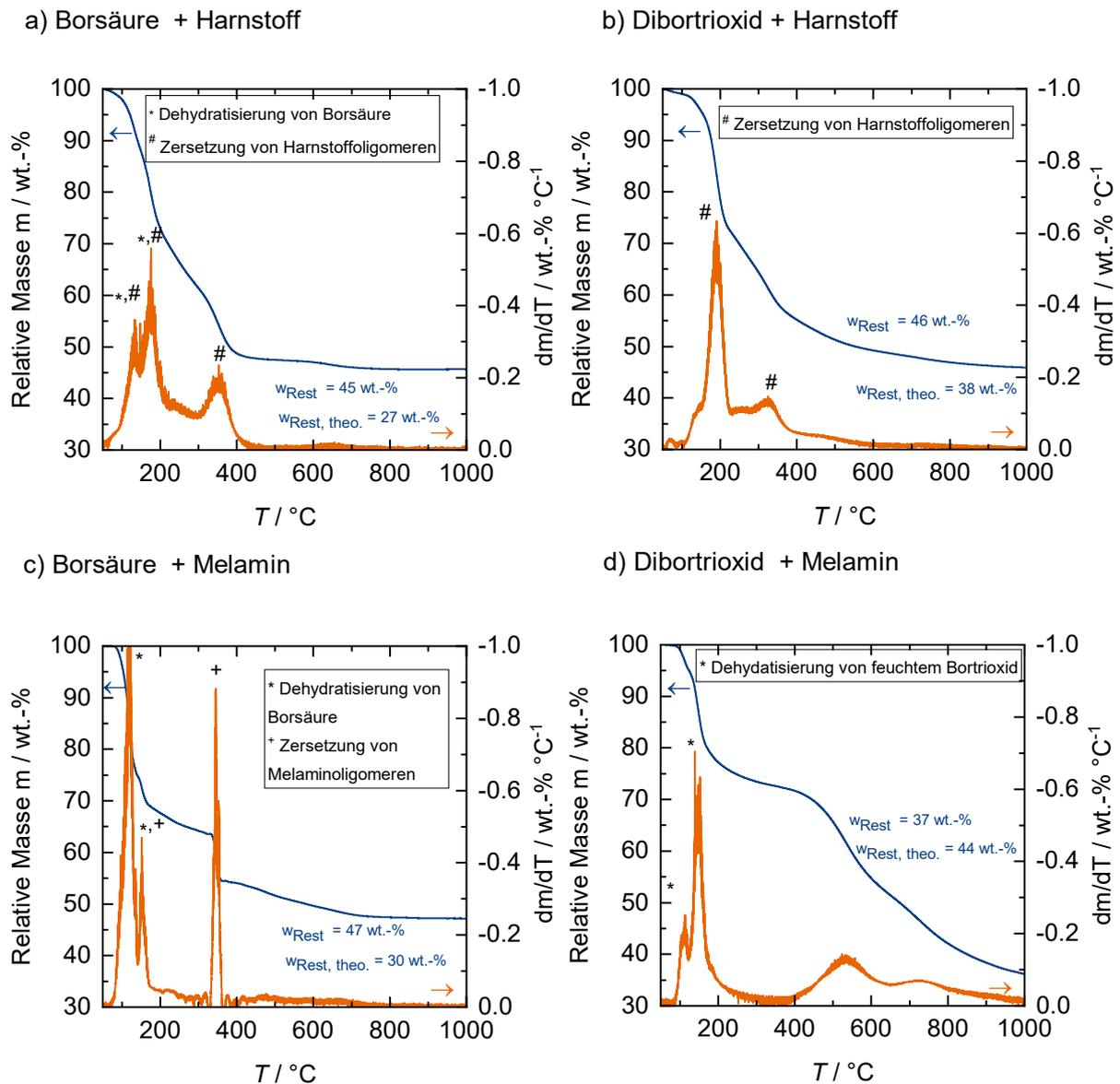


Abbildung 21: Thermogravimetrische Analysen der Pyrolyseprozesse. Die Grafiken a) bis d) repräsentieren jeweils eine der vier Präkursormischungen. Der blaue Kurvenverlauf beschreibt den Massenverlust in Abhängigkeit der Temperatur, während der orangene Graph die erste Ableitung des Massenverlusts beschreibt. Der theoretische relative Massenverlust ($w_{Rest, theo.}$) bezieht sich auf einen stöchiometrischen Vollumsatz zu Bornitrid.

Abbildung 21 a) zeigt den Pyrolyseprozess von Borsäure und Harnstoff. Der absolute Massenverlust beträgt 55 wt.-%. Ab einer Temperatur von ca. 800 °C stellt sich eine konstante Restmasse von

45 wt.-% ein. Bei der Betrachtung der ersten Ableitung (Abbildung 21 a, orangener Graph) zeigt sich, dass drei Peaks identifiziert werden können. Diese Peaks befinden sich in einem Temperaturbereich zwischen 150 und 400 °C. Der erste Peak bei ca. 160 °C kann auf die Dehydratisierung der Borsäure zur Metaborsäure zurückgeführt werden.^[171] Die geringe Peakbreite zeigt eine schnelle Wasserabspaltung. Anschließend erfolgten bei einer Temperatur von ca. 200 °C die Zersetzung von Harnstoffoligomeren sowie eine beginnende Dehydratisierung der Metaborsäure zu Metaborsäureoligomeren. Der letzte Peak bei 400 °C beschreibt die Dehydratisierung der Metaborsäureoligomere und eine weitere Zersetzung von Harnstoffoligomeren zur Cyanursäure.^[172,173] Im Vergleich zur Borsäure finden die Dehydratisierungsprozesse bei Dibortrioxid nicht im selben Ausmaß statt. (Abbildung 21 b). Ein Vergleich der Stickstoffpräkursoren Melamin und Harnstoff (Abbildung 21 a und Abbildung 21 c) zeigt zudem, dass die Zersetzung von Melamin erst bei einer etwas höheren Temperatur von (150 °C) abläuft wobei der definierte Peak der ersten Ableitung der Massenverlustkurve zeigt, dass es zu keiner längeren Zersetzungsreaktion kommt. Der Restmassengehalt ist bei allen thermogravimetrischen Analysen ungefähr gleich groß (45-47 wt.-%), mit Ausnahme der Kombination Dibortrioxid und Melamin (Abbildung 21 d). Hier liegt die Restmasse lediglich bei ca. 37 wt.-%, wobei ersichtlich ist, dass selbst bei einer Temperatur von 1000 °C kein Plateau erreicht wurde und davon auszugehen ist, dass weitere Zersetzungsreaktionen stattfinden. Vergleicht man die Restmassen mit der theoretisch zu erhaltenen Restmasse bei einem stöchiometrischen Vollumsatz zu Bornitrid zeigt sich bei den Präkursor-Kombinationen mit Borsäure sowie der Kombination aus Dibortrioxid und Harnstoff, dass die Restmassen höher sind, und daher nicht abreagierte Edukte vorliegen müssen (Abbildung 21 a und Abbildung 21 c). Lediglich bei der Kombination von Dibortrioxid mit Melamin liegt die theoretische relative Masse unter dem theoretischen Wert (Abbildung 21 d). Eine nachfolgende Aufreinigung ist erforderlich, um nicht umgesetzte Reaktanden zu entfernen. In der Literatur wird häufig auf eine solche Aufreinigung verzichtet, weswegen hierbei davon ausgegangen werden kann, dass neben Bornitrid auch Nebenprodukte bzw. nicht abreagiertes Dibortrioxid bei der Anwendung des Materials noch vorhanden sind.^[154,157,165,166,173]

Die Nachbehandlung ist in eine Extraktion zur Entfernung von nicht abreagiertem Dibortrioxid sowie eine Oxidation von amorphem Kohlenstoff untergliedert. Die Extraktion erfolgt mit einer wässrigen Lösung von Guanidinhydrochlorid. Abbildung 22 stellt die Charakterisierungsergebnisse dar, welche den Aufreinigungsprozess von polykondensiertem Bornitrid basierend auf der Präkursorkombination Melamin und Borsäure dokumentieren.

Nach der Pyrolyse ist ersichtlich, dass zwar Bornitrid gebildet wird, aber immer noch ein signifikanter Anteil an nicht abreagiertem Dibortrioxid vorhanden ist. Dies wird deutlich in Röntgenpulverdiffraktogrammen und ATR-Spektren, wie die Reflexe im Bereich zwischen 22°/2 θ (Schulter) und 41°/2 θ (Abbildung 22 a, schwarze Kurve) sowie die B-OH-Schwingung bei 3200 cm⁻¹

(Abbildung 22 b, schwarze Kurve) zeigen.^[174] Aufgrund der typischen Verglasung des Dibortrioxids während der Pyrolyse resultiert eine niedrige spezifische Oberfläche des rohen Bornitrids von unter $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Abbildung 22 c und d).

Mit Hilfe des Extraktionsprozesses durch Guanidinhydrochlorid kann Borsäure komplexiert und dadurch aus dem Material entfernt werden. Dazu bedarf es zunächst einer Hydrolyse des verglasten Dibortrioxids, die durch Wasser als Lösungsmittel begünstigt wird. Die Abwesenheit von Borsäure/Dibortrioxid-Reflexen in den Pulverdiffraktogrammen (Abbildung 22 a, blaue Kurve) sowie eine Reduzierung der B-OH-Valenzschwingung in den ATR-Spektren (Abbildung 22 b, blaue Kurve) zeigen eine selektive Komplexierung von hydrolysiertem Dibortrioxid und damit eine erfolgreiche Aufreinigung. Die N_2 -Physisorption zeigt zudem, dass Dibortrioxid zu einer Verblockung der Poren geführt haben muss. Durch die Extraktion steigt die spezifische Oberfläche auf ca. $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ sowie das totale Porenvolumen signifikant an (von unter $0,01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ auf $0,13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Zudem kann anhand der Hysterese der Isotherme, welche nach IUPAC-Einordnung einem Typ IV entspricht (Abbildung 22 c), auf ein mesoporöses Bornitrid geschlossen werden.^[175]

Die Entfernung des amorphen Kohlenstoffes durch Oxidation führt wiederum zu einer sinkenden Oberfläche (auf $38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und zu einer Verkleinerung des totalen Porenvolumens auf $0,07 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Bei Temperaturen von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ könnte es möglich sein, dass Dibortrioxid schmilzt und als Flüssigkeitsfilm entstandene Poren blockiert und daher eine Oberflächen- bzw. Porenvolumenreduktion einsetzt. Allerdings wird im ATR-Spektrum (Abbildung 22 b) deutlich, dass die BOH-Streckschwingung (3200 cm^{-1}) nach der Oxidation (Abbildung 22 b, orange Kurve) wieder ansteigt im Vergleich zu dem ATR-Spektrum nachdem Extraktionsschritt (Abbildung 22 b, blaue Kurve), das heißt es erfolgt nicht nur eine Oxidation von amorphem Kohlenstoff, sondern auch eine Oxidation von Bornitrid zu Boroxiden. Da hexagonales Bornitrid bis ca. $900 \text{ }^\circ\text{C}$ oxidationsstabil ist und die Oxidation bei einer Temperatur von lediglich $600 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt wurde, deutet dies darauf hin, dass eine Partikelgröße im Nanometermaßstab verbunden mit einer hohen Defektdichte vorliegen müsste.

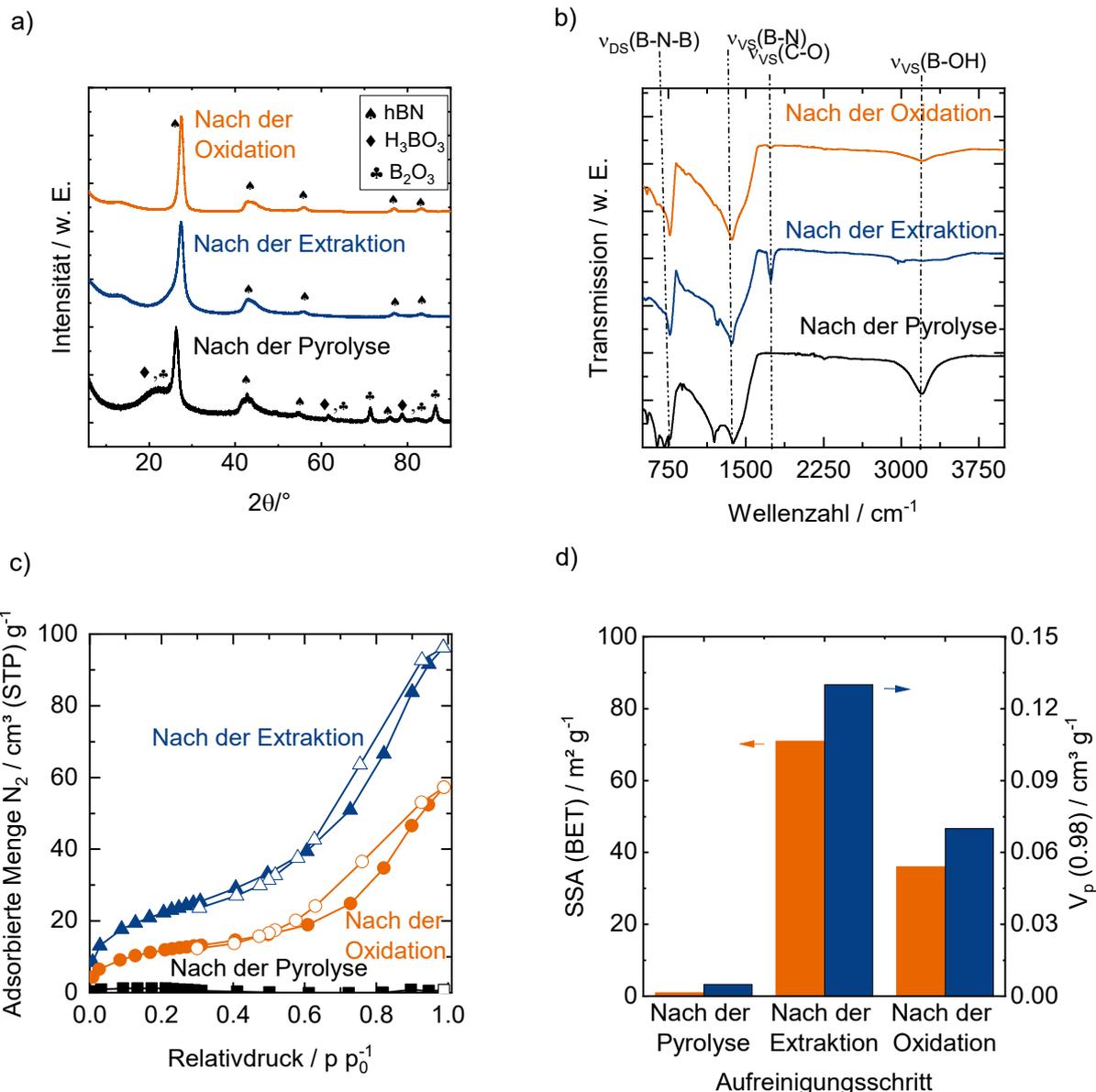


Abbildung 22: Charakterisierungsergebnisse der Aufreinigungsschritte nach der Pyrolyse von PCBN. a) XRD-, b) ATR-, c) N_2 -Physisorptionsanalysen und d) Ermittlung des totalen Porenvolumens und der spezifischen Oberfläche.

Vergleich von PCBN mit hBN

Abbildung 23 zeigt die Charakterisierung der aus Borsäure (BA) und Dibortrioxid (BO) sowie Harnstoff (U) und Melamin (M) hergestellten Bornitridmaterialien nach der Aufreinigung. Jede Präkursorkombination führt zu einer erfolgreichen Darstellung an Bornitrid. Sichtbar ist dies durch die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie und der ATR-Spektroskopie. Die Reflexe bei $26^\circ/2\theta$ zeigen, dass jeweils Bornitrid entstanden ist (Abbildung 23 a) Allerdings zeigen alle XRD-Analysen mit Ausnahme der Präkursorkombination Borsäure/Melamin (BA_M) eine Oxidation von BN zu Boroxiden. Ersichtlich ist die Oxidation von BN zu Boroxiden anhand der Reflexe zwischen $15^\circ/2\theta$ und $20^\circ/2\theta$. Am stärksten scheint diese Oxidation bei Harnstoff und Borsäure (Abbildung 23 a) als Präkursoren zu sein. Die ATR-

Analysen zeigen eine B-N-B-Deformationsschwingung sowie eine BN-Valenzschwingung bei allen vier Materialien, was ebenfalls auf Bornitrid hindeutet (Abbildung 23 b). Die entsprechenden Reflexe, als auch die beobachtete Deformationsschwingung sowie Valenzschwingung sind ebenfalls in der gezeigten Referenz ersichtlich (hBN_Ref., Abbildung 23)

Während der Entfernung des Kohlenstoffes kommt es auch zu einer Oxidation von BN zu Boroxiden, welches bei Temperaturen von 600 °C zur Verglasung neigt. Dies kann zur Verblockung des Porensystems führen und damit zur Reduzierung der spezifischen Oberfläche. Die N₂-Physisorptionsmessungen unterstreichen diese Hypothese. Die Präkursorkombination aus Borsäure und Harnstoff, welche nach der Entfernung des Kohlenstoffes den größten Anteil an Dibortrioxid aufweist, besitzt die niedrigste spezifische Oberfläche (40 m² g⁻¹). Auch unter Verwendung von Dibortrioxid und Melamin wird lediglich eine geringe spezifische Oberfläche erzielt (55 m² g⁻¹). Dagegen führen die Kombinationen Borsäure/Melamin und Dibortrioxid/Harnstoff zu jeweils mesoporösen Materialien mit spezifischen Oberflächen von bis zu 180 m² g⁻¹. Im Vergleich zum hexagonalen Bornitrid konnte jedoch bei den Bornitriden, welche durch die vier Präkursorkombinationen synthetisiert wurden, eine höhere spezifische Oberfläche und ein größeres totales Porenvolumen erzielt werden.

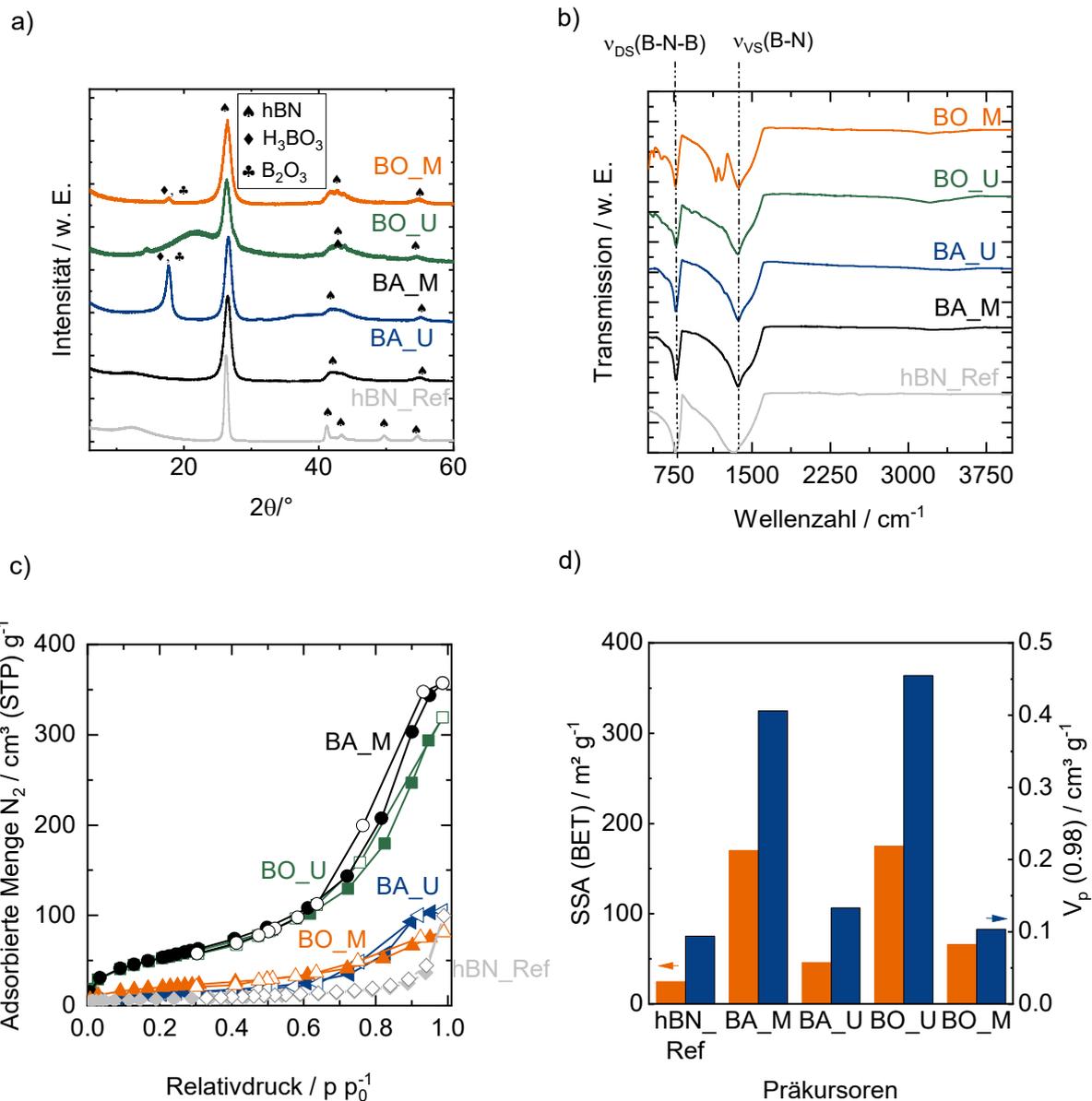


Abbildung 23: Charakterisierungsergebnisse in Abhängigkeit der einzelnen Präkursor-Kombinationen jeweils nach der Aufreinigung von PCBN. a) XRD-, b) ATR-, c) und N_2 -Physisorptionsanalysen. Die Abkürzungen BA_M, BA_U, BO_U und BO_M stehen jeweils für die Präkursor-Kombinationen aus Borsäure (BA), Dibortrioxid (BO), Harnstoff (U) und Melamin (M).

Um eine Aussage bezüglich der Porengrößenverteilung zu erhalten, wurden für die synthetisierten, mesoporösen Bornitride mit hoher spezifischer Oberfläche (BO_U und BA_M) nochmals hochauflösende Ar-Sorptionsisothermen aufgenommen. Abbildung 24 und Tabelle 9 zeigen die Ergebnisse dieser Untersuchung. Beide Isothermen der synthetisierten polykondensierten Bornitride können nach IUPAC dem Typ IV zugeordnet werden.^[175] Beide Präkursorkombinationen (BO_U und BA_M) führen somit zu einem mesoporösen Material. Allerdings besitzt keine der beiden Isothermen ein Plateau bei einem Relativdruck von 1, was auf die Existenz von Makroporen hindeutet (Abbildung 24 a). Dies ist damit zu begründen, dass aufgrund der externen Porosität durch die unterschiedlichen Partikelgrößen auch Makroporen resultieren. Aus diesem Grund ist die Ermittlung des totalen Porenvolumens nach Gurevich bei diesen Materialien als kritisch zu erachten. Daher wurde das totale Porenvolumen über die BJH-

Methode errechnet. Als Referenzisotherme wurde kommerzielles hBN (Abbildung 24 a) benutzt. Die Proben besitzen ein totales Probenvolumen von $0,44 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ (BA-M) und $0,47 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ (BO-U) (Tabelle 9). Interessanterweise unterscheiden sich beide Materialien im Hinblick auf das Porenvolumen und die spezifische Oberfläche nur unerheblich voneinander. Allerdings ist ein Unterschied in der Porengrößenverteilung erkennbar. Eine schärfere Verteilung resultiert, indem Dibortrioxid und Harnstoff als Präkursoren eingesetzt werden (Abbildung 24 b). Das Maximum liegt bei einem Porendurchmesser von 10 nm. Dagegen bewirkt die Präkursorkombination Borsäure/Melamin eine breite Verteilung mit einem Maximum bei über 10 nm (Abbildung 24 b). Der Peak in der Auswertung des Desorptionsast bei 4 nm ist auf die Existenz von Flaschenhalsporen zurückzuführen. Dies ist ebenfalls ersichtlich durch einen Knick im Desorptionsast, kurz vor dem Schließen der Hysterese (Abbildung 24 a).

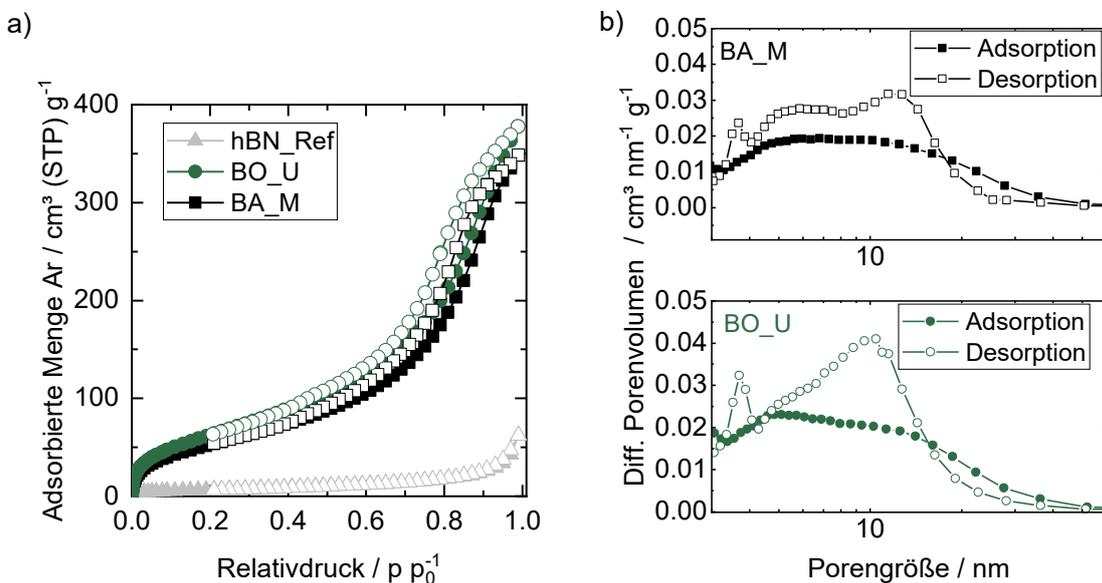


Abbildung 24: Hochauflösende Argon-Physisorptionsmessungen. Abbildung a) zeigt die ermittelten Isothermen, b) die daraus berechnete Porengrößenverteilung.

Tabelle 9: Übersicht der ermittelten spezifischen Oberfläche (SSA), des Mesoporenvolumens über die BJH-Methode, den durchschnittlichen Porendurchmesser sowie des Ergebnisses des t-Plots.

	BET-SSA / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	BJH $V_{p,\text{meso}}$ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$D_{\text{Pore}} / \text{nm}$	Mikroporen t-Plot
hBN	21	0,00	0	/
BA_M	180	0,44	9,7	nein
BO_U	219	0,47	8,7	nein

Um die synthetisierten Materialien bezüglich ihrer Morphologie mit kommerziellem hexagonalem Bornitrid zu vergleichen, wurden transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen (TEM) der PCBN-Materialien und hexagonalem Bornitrid durchgeführt (Abbildung 25). Die erste Spalte zeigt hBN als Referenz. Die Primärpartikel sind laut Zulieferer bis zu $1\ \mu\text{m}$ groß, wobei die TEM-Aufnahme eine breite Partikelgrößenverteilung zeigt. In Abbildung 25 a) wird zudem deutlich, dass keine homogene Morphologie ersichtlich ist. So sind sphärische und nadelförmige Aggregate ersichtlich. Durch weitere Vergrößerung (Abbildung 25 d) ist es möglich die graphitähnliche Schichtanordnung des hBN zu erkennen. Der Abstand dieser Schichten zueinander beträgt ca. $3,3\ \text{\AA}$, was dem Netzebenenabstand des (002)-Reflexes bei $26,6^\circ/2\theta$ entspricht.^[176] In der zweiten und dritten Spalte dagegen sind die PCBN-Materialien ausgehend von Borsäure/Melamin als Präkursoren (zweite Spalte, Abbildung 25) und Dibortrioxid/Harnstoff (dritte Spalte, Abbildung 25) dargestellt. Im Vergleich zum kommerziellen hBN besteht bei beiden Proben eine homogene plättchenförmige Morphologie, welche anscheinend durch Aggregation kleiner Primärpartikel bedingt ist. Somit besitzt das Material eine externe Porosität, die hauptsächlich durch Partikelzwischenräume verursacht wird. Durch weitere Vergrößerung sind ebenfalls graphitähnliche Strukturen auszumachen. Allerdings ist im Vergleich zum kommerziellen hBN keine höhere Fernordnung ersichtlich. Der Abstand der Schichten zueinander beträgt ebenfalls $3\text{-}4\ \text{\AA}$, jedoch handelt es sich um kleine Kristallite im Bereich von $10\text{-}20\ \text{nm}$. In Abbildung 25 f) ist zudem eine Mesopore des Materials mit einer Größe von $7\ \text{nm}$ erkennbar. Der einzelne Partikeldurchmesser beträgt ca. $10\ \text{nm}$. Aus der TEM-Analyse geht somit hervor, dass die über diese Synthesestrategie erhaltenen Materialien, eine homogene, plättchenartige Morphologie aufweisen. Die Partikel- wie auch die Kristallitgrößen sind im Nanometer-Maßstab, was erklärt, warum die Proben durch die oxidative Aufreinigung ebenfalls B-O-Funktionalitäten ausbilden können.

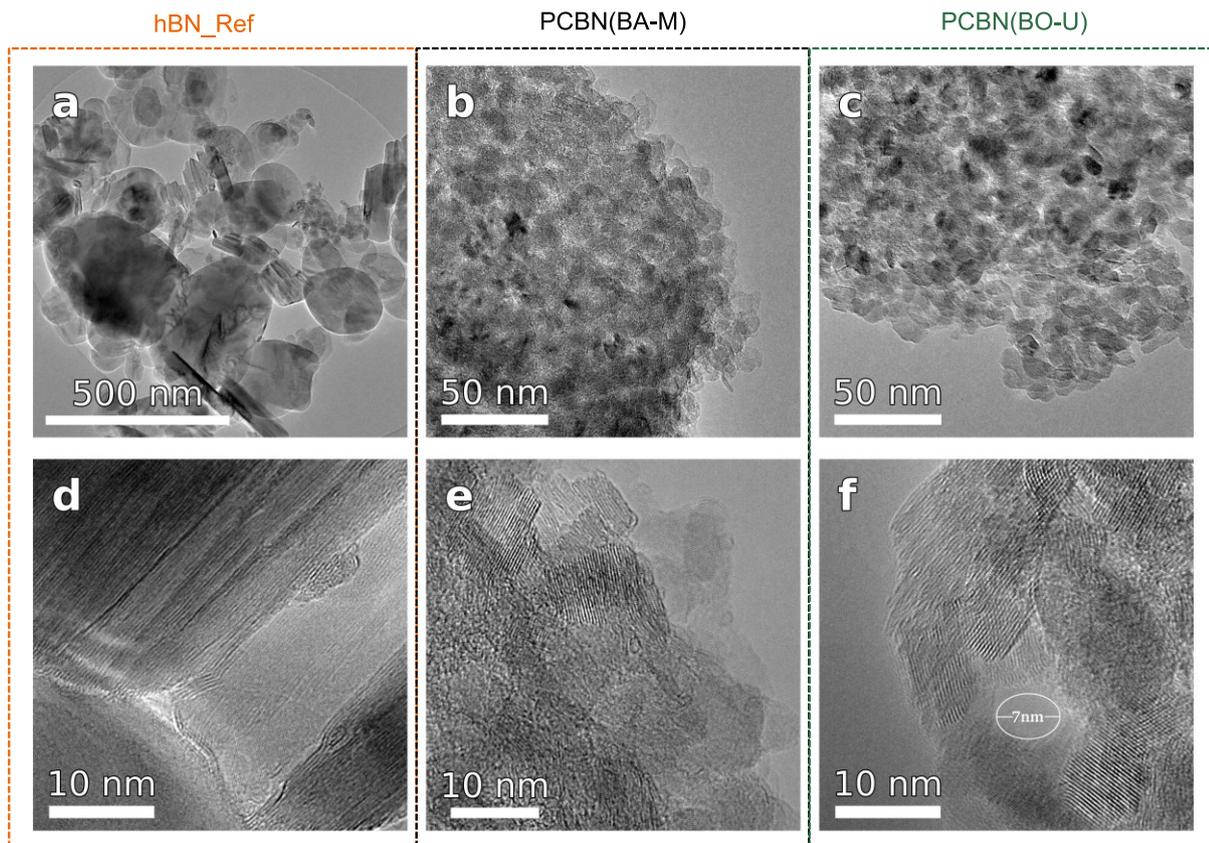


Abbildung 25: TEM-Analysen von hexagonalem Bornitrid a) und d), dem synthetisiertem PCBN mit der Präkursorkombination BA_M b) und e) sowie BO-U c) und f) jeweils nach der oxidativen Aufreinigungsstufe. Der weiße Balken markiert den Maßstab.

Mit Hilfe diese Synthesestrategie ist es gelungen, durch die Verwendung einfach zugänglicher Präkursoren mesoporöse Bornitride ohne einen hohen Anteil an Mikroporen zu synthetisieren, welche eine 9-10-fach größere spezifische Oberfläche als kommerzielles hBN besitzen. Über die Wahl der Präkursoren ist es zudem möglich, Einfluss auf die Porengrößenverteilung zu nehmen. Im Vergleich zur Literatur (Tabelle 2 im Abschnitt 2.3.2) sind die Oberflächen allerdings wesentlich geringer. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass aufgrund fehlender Aufreinigung der dort gelistet polykondensierten Bornitride ein nicht unerheblicher Anteil der Oberfläche auf amorphen Kohlenstoff zurückzuführen ist. [152,157,159,160,165]

Eine weitere Unsicherheit besteht darin, dass Kohlenstoff ebenfalls in das BN-Kristallgitter eingebaut werden kann und dadurch Borcarbonitride (BCN) und nicht Bornitride entstehen. Um die Substitution von Kohlenstoff zu verhindern, wurden deswegen auch Synthesestrategien mit kohlenstofffreien Präkursoren untersucht.

5.1.2. Keramisch abgeleitetes poröse Bornitrid (CDBN)

Eine Reaktivextraktion titanbasierter Bornitridpräkursoren zur gezielten Darstellung von BN ist in der Literatur noch nicht hinreichend exakt untersucht, um anhand der Reaktionsbedingungen die Materialeigenschaften gezielt einstellen zu können. Aus diesem Grund bedarf es einer Untersuchung des Einflusses der Reaktionsbedingungen auf die spezifische Oberfläche des CDBN. Das Ziel ist, die jeweiligen Bedingungen so zu justieren, dass ein mesoporöses Bornitrid mit einer möglichst hohen spezifischen Oberfläche synthetisiert wird. Dazu wurde der Einfluss der Chlorkonzentration, der Strömungsgeschwindigkeit, der Reaktionszeit sowie der Chlorierungstemperatur untersucht. Um den Einfluss eines Parameters zu evaluieren, wurden die anderen Parameter jeweils konstant gehalten. Der vollständige Umsatz der Chlorierung zu CDBN wurde mittels ICP-OES überprüft, indem der Resttitangehalt der Materialien nach der Chlorierung bestimmt wurde. Die Textur wurde mittels Stickstoff-Physisorption evaluiert.

Chlorkonzentration

Die Chlorkonzentration des Reaktionsgases wurde bei einer Reaktionstemperatur von 800 °C und einer Reaktionsdauer von je 3 h im Bereich von 1 bis 3 mol m⁻³ (Cl₂) mit einem Intervall von 1 mol m⁻³ (Cl₂) variiert. Abbildung 26 zeigt die Sorptionsisothermen, die ermittelte spezifische Oberfläche sowie die Porenvolumina der resultierenden CDBN. Mit einer Chlorierungskonzentration von 1 mol m⁻³ (Cl₂) wurde ein größtenteils mikroporöses Material mit einer Oberfläche von unter 300 m² g⁻¹ erhalten. Allerdings reicht eine Konzentration von 1 mol m⁻³ (Cl₂) nicht aus, um Titan innerhalb der 3 h vollständig zu extrahieren, da lediglich ein Umsatz von 69,7 % erzielt wird. Ab einer Konzentration von 2 mol m⁻³ (Cl₂) ist der Umsatz vollständig und kein Titan mehr nach der Chlorierung mittels ICP-OES detektierbar. Alle Isothermen können dem Typ IV nach IUPAC zugeordnet werden.^[175] Somit besitzen alle CDBN-Materialien Mesoporen. Aufgrund des unvollständigen Umsatzes bei einer Chlorkonzentration von 1 mol m⁻³ (Cl₂) ist die Hysterese der Isotherme (Abbildung 25 a) schwarz) gering ausgebildet, was auf ein kleines Mesoporenvolumen hinweist. Das Mesoporenvolumen (0,29 cm³ g⁻¹) sowie die spezifische Oberfläche (819 m² g⁻¹) steigen zunächst bei einer Konzentration von 2 mol m⁻³ (Cl₂) an und sinken anschließend bei einer Konzentration von 3 mol m⁻³ (Cl₂) (0,28 cm³ g⁻¹ und 790 m² g⁻¹). Das Mikroporenvolumen dagegen steigt kontinuierlich mit steigender Chlorkonzentration an.

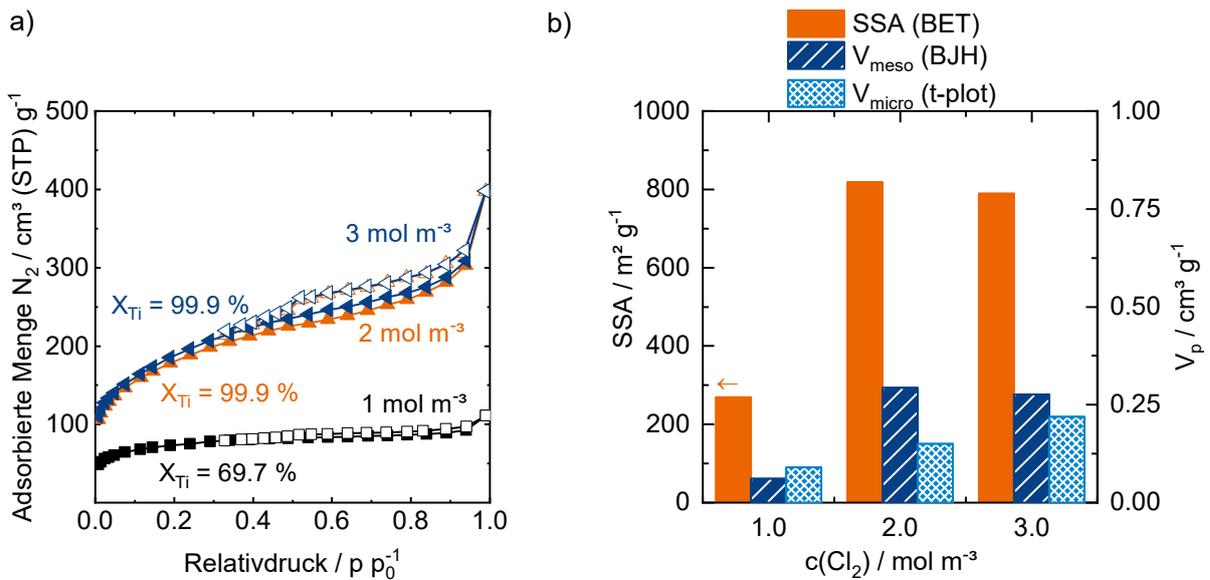


Abbildung 26: Ergebnisse der Textur des CDBN nach Variation der Chlorierungskonzentration (Reaktionsbedingungen: $t_{\text{Chlorierung}} = 3 \text{ h}$, $v_{\text{Strömungsgeschwindigkeit}} = 1 \text{ cm s}^{-1}$, $T_{\text{Chlorierung}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$). X_{Ti} beschreibt den Titanumsatz, welcher über ICP-OES-Analytik ermittelt wurde.

Strömungsgeschwindigkeit

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgases bei ansonsten konstanter Reaktionstemperatur ($800 \text{ }^\circ\text{C}$), Reaktionsdauer (3 h) und Chlorkonzentration ($2 \text{ mol m}^{-3} (\text{Cl}_2)$) im Bereich von $0,5$ bis $1,0 \text{ cm s}^{-1}$ untersucht. Diese Größe korreliert mit der hydrodynamischen Verweilzeit im Horizontalrohrfurn. Abbildung 27 zeigt die Ergebnisse dieser Variation. Ein vollständiger Umsatz wird ab einer Strömungsgeschwindigkeit von $0,75 \text{ cm s}^{-1}$ erreicht. Mit der höchsten Verweilzeit bzw. der kleinsten Strömungsgeschwindigkeit wird lediglich ein Umsatz von knapp 53% erzielt. Auch bei dieser Variation sind alle Isothermen dem Typ IV zuordenbar. Die Steigung im niedrigen Relativdruckbereich (0 bis $0,2$) unterscheidet sich je nach Strömungsgeschwindigkeit. Die Schulter ist am geringsten bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $0,5 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ausgeprägt. Mit der Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit und damit der Verkleinerung der Verweilzeit, zeitgleich aber der Erhöhung der absolut dosierten Chlormenge steigt kontinuierlich das Mesoporenvolumen (von $0,17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ bei $0,5 \text{ cm s}^{-1}$ auf $0,29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ bei 1 cm s^{-1}) an. Alle drei Isothermen zeigen kein Plateau bei einem Relativdruck von 1 , was auf die Existenz von Makroporen schließen lässt.

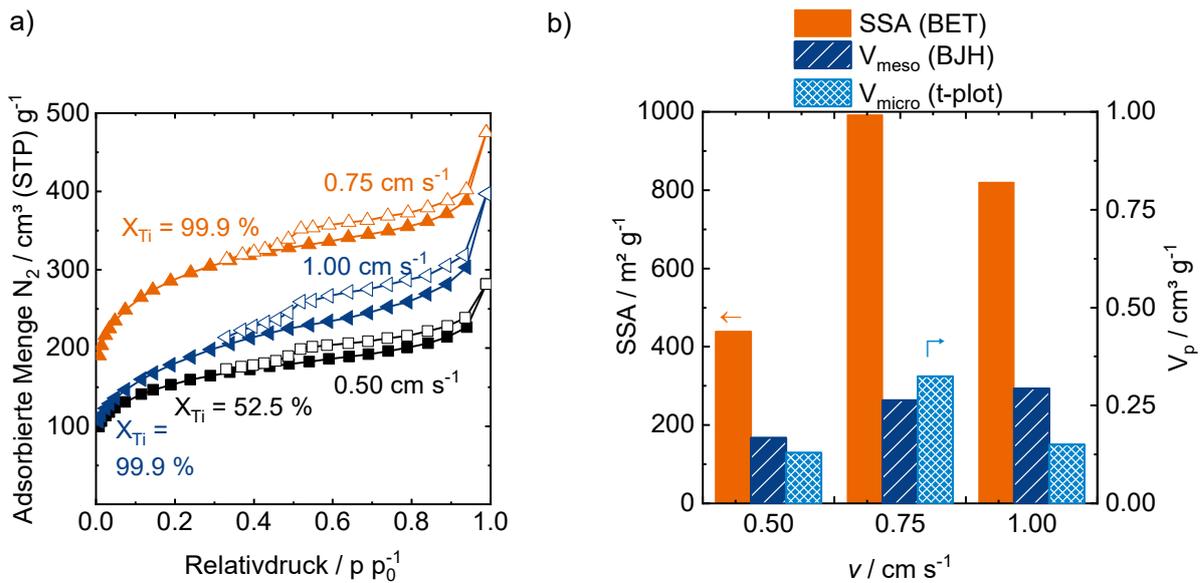


Abbildung 27 Ergebnisse der Textur des CDBN nach Variation der Strömungsgeschwindigkeit (Reaktionsbedingungen: $t_{\text{Chlorierung}} = 3 \text{ h}$, $T_{\text{Chlorierung}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, $c_{\text{Cl}_2} = 2 \text{ mol m}^{-3}$). X_{Ti} beschreibt den Titanumsatz, welcher über ICP-OES-Analytik ermittelt wurde.

Reaktionszeit

Die Reaktionszeit wurde bei konstanter Reaktionstemperatur ($800 \text{ }^\circ\text{C}$) und Strömungsgeschwindigkeit ($1 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) von 3 bis 6 h variiert. Entgegen der vorherigen Versuche wurde hierbei die Chlorierungskonzentration auf $1 \text{ mol}(\text{Cl}_2) \text{ m}^3$ gesetzt. Bei einer Reaktionsdauer ab 4 h resultierte ein Vollumsatz. Die Isothermenform lässt sich bei einer Reaktionszeit von über 4,5 h wiederum nach IUPAC dem Typ IV zuordnen. Bei einer Reaktionszeit von 3 h gleicht die Isotherme eher dem Typ I.^[175] Die Hysterese ist schwach ausgeprägt. Die spezifische Oberfläche der CDBN-Materialien steigen von 3 h auf 4,5 h Reaktionszeit von $269 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf $1257 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ an. Im gleichen Maß verhält es sich mit dem Meso-/Mikroporenvolumen, wobei das Mikroporenvolumen von $0,10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ auf $0,40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ansteigt, und das Mesoporenvolumen von $0,06 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ auf $0,31 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Um das Mikroporenvolumen zu minimieren, bietet es sich daher an, die Reaktionszeit auf 3 h unter Einsatz einer höheren Chlorkonzentration von mindestens $2 \text{ mol m}^3 (\text{Cl}_2)$ zu begrenzen.

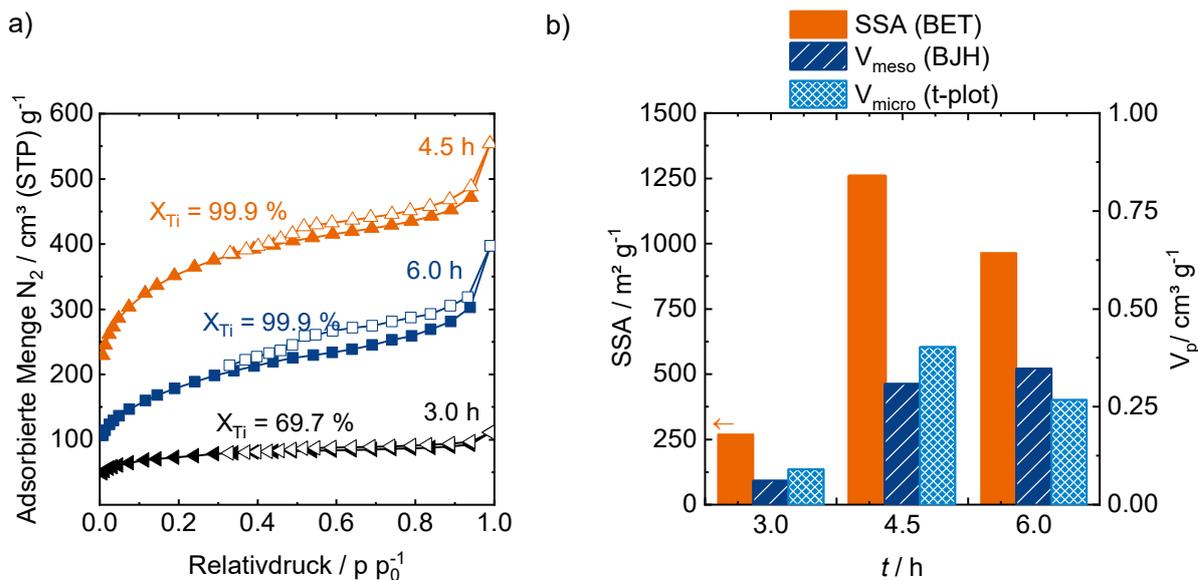


Abbildung 28: Ergebnisse der Textur des CDBN nach Variation der Reaktionszeit (Reaktionsbedingungen: $T_{\text{Chlorierung}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, $v = 1 \text{ cm s}^{-1}$, $c_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ mol m}^{-3}$). X_{Ti} beschreibt den Titanumsatz, welcher über ICP-OES-Analytik ermittelt wurde.

Chlorierungstemperatur

Die Chlorierungstemperatur wurde bei konstanter Reaktionsdauer (3 h), Chlorkonzentration (2 mol m^{-3} (Cl_2)) und Strömungsgeschwindigkeit (1 cm s^{-1}) in einem Bereich von 650 bis 1100 $^\circ\text{C}$ variiert. Abbildung 29 zeigt neben den Sorptionsergebnissen auch Ergebnisse der ATR-Spektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie (Abbildung 29 c und d). Zunächst ist zu beobachten, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen ab einer Temperatur von 650 $^\circ\text{C}$ Vollumsatz detektiert werden kann ($X_{Ti} > 99,7 \%$). Bezüglich der N_2 -Physisorptionsanalysen zeigt sich, dass sich mit steigender Temperatur die Steigung des Adsorptionsastes im Relativdruckbereich von 0,9 bis 1,0 vergrößert (Abbildung 29 a), was auf einer Vergrößerung des Makroporenanteils hinweist. Alle Isothermen besitzen zudem eine Hysterese, weswegen sie nach IUPAC als Typ IV klassifiziert werden können.^[175] Ab Temperaturen über 1000 $^\circ\text{C}$ wird die Menge an adsorbierten Stickstoff im Relativdruckbereich zwischen 0 und 0,2 kleiner, was auf eine Reduktion des Mikroporenvolumens schließen lässt. Es scheint, dass ab dieser Temperatur die Reaktivität von Chlor ausreicht, um entstandene Mikroporen zu vergrößern. Das nach der t-plot-Methode bestimmte Mikroporenvolumen sinkt dementsprechend mit steigender Chlorierungstemperatur. Die spezifische Oberfläche steigt zunächst mit steigender Temperatur von 125 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ bei 650 $^\circ\text{C}$ auf 860 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ bei 950 $^\circ\text{C}$ an, um mit weiter steigender Temperatur wieder abzufallen (415 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ bei 1100 $^\circ\text{C}$). Die ATR-Spektren der einzelnen Materialien werden auf die B-N-B-Deformations- sowie die BN-Valenzschwingung untersucht (Abbildung 29 c). Die BN-Valenzschwingung ist bei jedem der untersuchten Materialien ersichtlich. Die B-N-B-Deformationsschwingung bildet sich dagegen erst ab Temperaturen über 800 $^\circ\text{C}$ heraus. Es scheint, dass es erst ab diesem Temperaturniveau zu einer Vergrößerung der Fernordnung bzw. zu einer erhöhten Kristallinität des CDBNs kommt. Die

XRD-Analysen bestätigen diese Vermutung, da mit steigender Temperatur die Halbwertsbreite des 002- und 100-Reflexes sinken (Abbildung 29 d). Zwischen 950 und 1100 °C kommt es zu einer signifikanten Änderung des Reflexmusters. Es scheint, dass ab einer Temperatur von 1000 °C verstärkt hexagonales BN gebildet wird, was durch die verhältnismäßig scharfen Reflexe im Diffraktogramm des bei 1100 °C synthetisierten Materials angezeigt wird, während bei geringen Temperaturen turbostratische BN-Domänen dominieren.

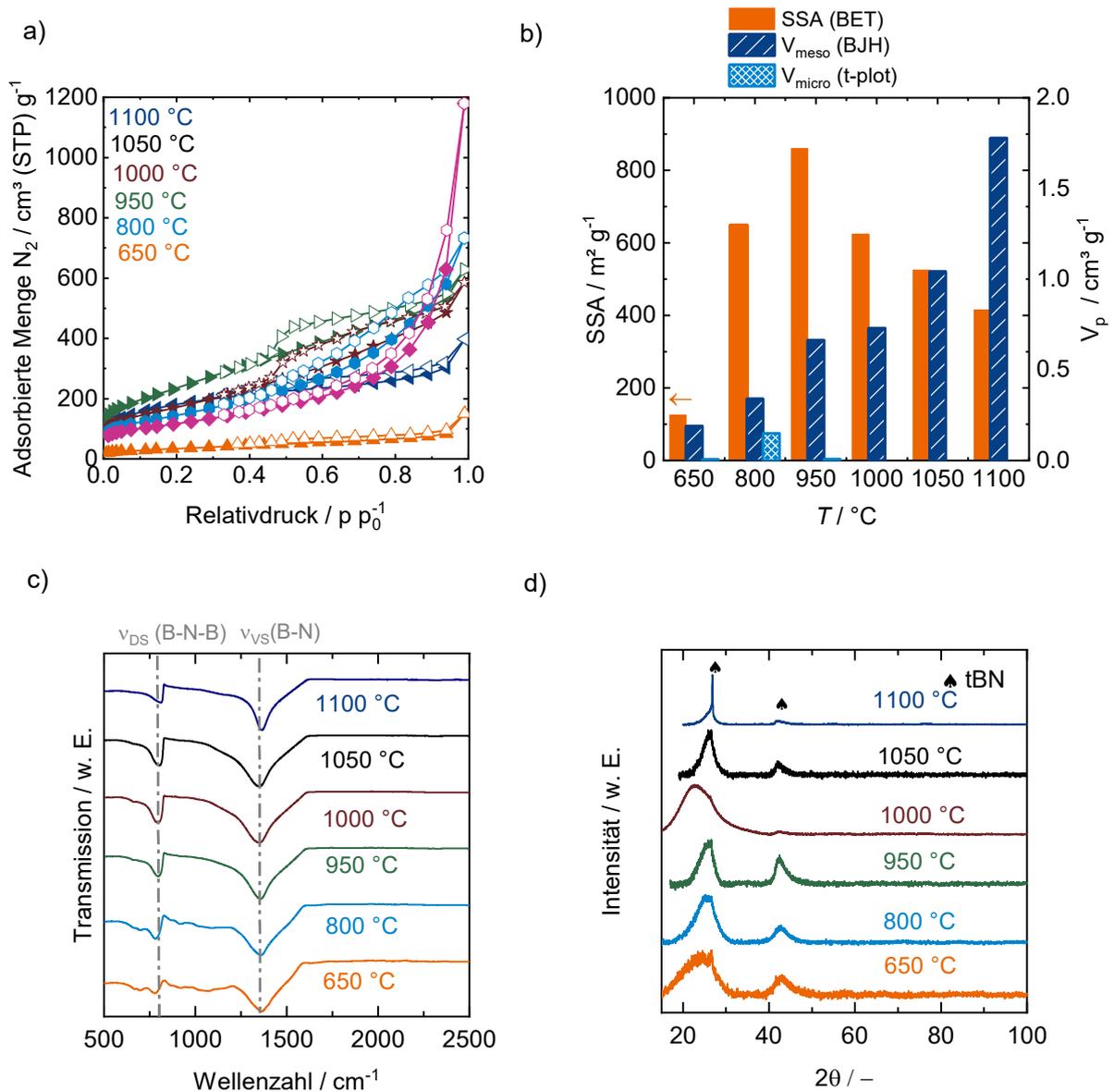


Abbildung 29: Ergebnisse der Textur des CDBN nach Variation der Reaktionstemperatur (Abbildung a und b) (Reaktionsbedingungen: $t_{\text{Chlorierung}} = 3 \text{ h}$, $v = 1 \text{ cm s}^{-1}$, $c_{\text{Cl}_2} = 2 \text{ mol m}^{-3}$). X_{Ti} beschreibt den Titanumsatz, welcher über ICP-OES-Analytik ermittelt wurde. Bei allen Versuchen war der Umsatz größer 99,7 %. Abbildung c) zeigt die Ergebnisse der ATR-Analysen, Abbildung d) die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen.

Im Gegensatz zu PCBN wird bei den CDBN größeres Mesoporenvolumen sowie eine signifikant größere spezifische Oberfläche erhalten (vgl. Abschnitt 5.1.1, Tabelle 9). Zudem kann durch die Abwesenheit von Kohlenstoff im Präkursormaterial davon ausgegangen werden, dass kein BCN gebildet wurde. Im

Vergleich zu kommerziellem hBN bieten die CDBN-Materialien eine bis zu 40-fach größere Oberfläche. Ein Vergleich des Mikroporenvolumens ist schwierig möglich, da durch die Wahl der Referenzisotherme von hBN hohe Fehler denkbar sind. Die durch die t-plot-Auswertung suggerierte Abwesenheit von Mikroporen bei hohen spezifischen Oberflächen ist daher zu bezweifeln. Die Isothermen legen aufgrund der Stickstoffaufnahme in niedrigen Relativdruckbereichen ($p/p_0 < 0,05$) durchaus einen gewissen Grad an Mikroporosität nahe.

5.1.3. Silica geträgertes BN (sBN)

Im Abschnitt 5.1.2 zeigte sich, dass sich durch eine reaktive Extraktion titanbasierter Bornitridpräkursoren mittels Chlorgas mesoporöse Bornitride mit hohen spezifischen Oberflächen darstellen lassen. Nachteilig an dieser Strategie wirken sich im Allgemeinen große Diffusionswege bei Festkörperreaktion aus, gerade wenn die beiden Elementen Bor und Stickstoff in verschiedenen Präkursoren vorliegen sowie die geringe Ausbeute an Material nach der Chlorierung (max. 25 wt.-% der Ausgangsmasse bei 100 % theoretischer Ausbeute). Um die Diffusionswege zwischen Bor und Stickstoff zu verringern, wurde für die Herstellung von silicageträgertem BN ein Präkursor gewählt, in welchem Bor und Stickstoff bereits verbunden sind. Eine Pyrolyse von Amminboran (AB) führt unmittelbar zu BN-Oligomeren, respektive Bornitrid bei Pyrolysetemperaturen über 1000 °C, jedoch wird auf diesem Weg kein mesoporöses Material mit einer hohen spezifischen Oberfläche erhalten.^[177] Aus diesem Grund wurde versucht BN auf Silica als porösem, inertem Trägermaterial aufwachsen zu lassen.

Silicagel und pyrogene Kieselsäure als Trägermaterialien

Als inerte Trägermaterialien wurden pyrogene Kieselsäure und amorphes Kieselgel verwendet. Insgesamt wurden drei Siliciumdioxide benutzt, die sich in ihre Textur voneinander unterscheiden. Pyrogene Kieselsäure besitzt eine Morphologie analog den zu Rußen. Aggregate kleiner, runder Primärpartikel bilden eine externe Porosität aufgrund von Partikelzwischenräumen aus. Es wurden zwei pyrogene Kieselsäuren mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern verwendet. Eine pyrogene Kieselsäure (pSiO₂_I) besitzt einen Partikeldurchmesser zwischen 0,2-0,3 µm, die andere (pSiO₂_II) zwischen 0,02 und 0,10 µm. Im Gegensatz dazu besitzt Silicagel (pSiO₂_gel) einen Partikeldurchmesser zwischen 75 und 250 µm. Die Porosität wird durch Hohlräume innerhalb der Primärpartikel verursacht und kann damit als interne Porosität angesehen werden. Abbildung 30 zeigt die Ergebnisse der N₂-Physisorptionsergebnisse der Trägermaterialien. Die Sorptionsisothermen unterscheiden sich zwischen Kieselgel und pyrogener Kieselsäure. Die Hysterese beweist die Existenz von Mesoporen für das amorphe Silicagel (Abbildung 29 a). Zudem läuft der Adsorptionsast bei hohen Relativdrücken ($p/p_0 > 0,9$) auf ein Plateau zu, was die Abwesenheit von Makroporen nahelegt. Nach IUPAC erfolgt eine Einordnung als Typ IV Hysterese, mit Klassifizierung der Hysterese als H1-Typ.^[175] Aufgrund der Form der Hysterese

kann auf eine schmale Porengrößenverteilung und nur einem geringen Anteil an Flaschenhalsporen geschlossen werden. Unter Beachtung der Partikelgrößen des amorphen Kieselgels (75-250 μm) liegt eine interne Porosität zugrunde, welche durch Poren im Primärpartikel verursacht wird. Bei der pyrogenen Kieselsäure ist dagegen nur eine minimale Hysterese und kein Plateau bei einem Relativdruck von 1 zu erkennen, was auf die Existenz von Makroporen hindeutet. Aufgrund der geringen Partikelgröße und den Aggregationsprozessen liegt es nahe, dass einige Hohlräume im Makroporenmaßstab resultieren. Das Mikroporenvolumen ist bei allen Trägermaterialien klein und liegt zwischen $0,008 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und $0,010 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, weswegen es im Rahmen der Imprägnierung nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die Oberflächen der Träger liegen zwischen $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und sind damit bis zu 15-mal größer als die des kommerziellen hBN.

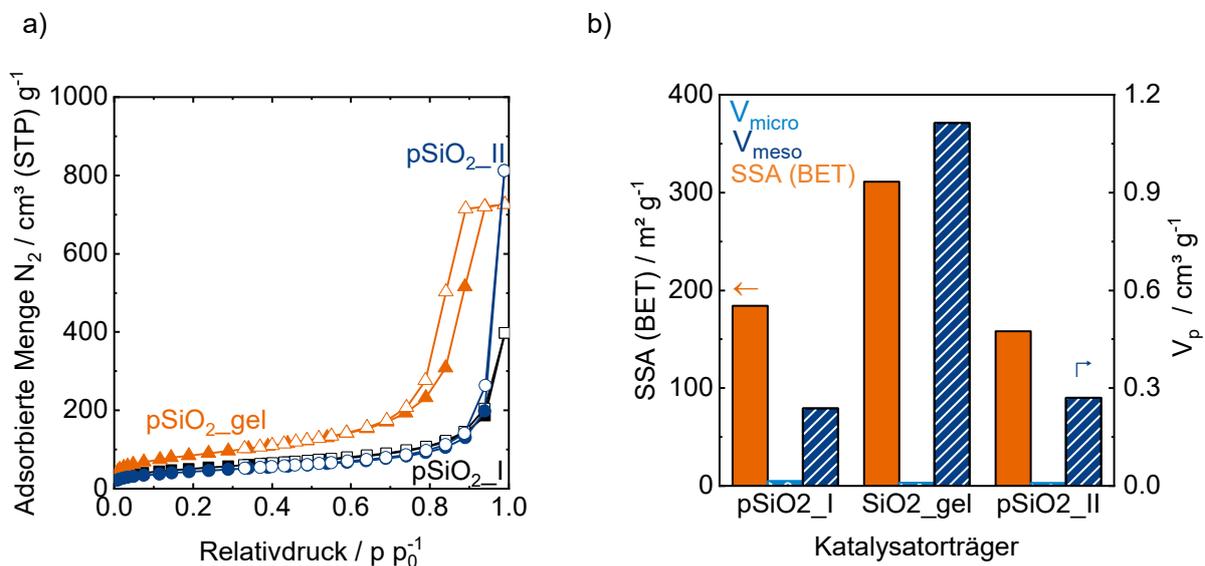
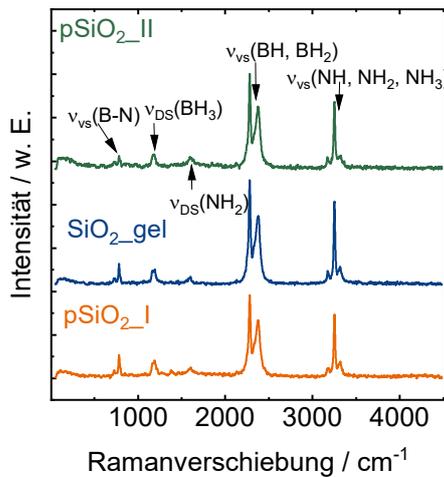


Abbildung 30: Ergebnisse der N₂-Physisorptionsmessungen für die drei Silica-Träger, zwei pyrogene Kieselsäuren (pSiO₂_I) und (pSiO₂_II) sowie ein Silicagel (pSiO₂_gel), a) Isothermen und b) Spezifische Oberfläche, Mikroporenvolumen (V_{micro}) sowie mesoporöses Porenvolumen (V_{meso}), ermittelt über t-Plot und BJH-Methode.

Mit Hilfe von Raman- und ATR-Spektroskopie wurde der Imprägnierungsprozess dokumentiert. Abbildung 31 zeigt jeweils die ATR- und Raman-Spektren der mit AB imprägnierten Träger. Die BN-Valenzschwingung, welche sowohl im Raman und im IR-Bereich detektiert werden kann, ist bei jeder Imprägnierung bei ca. 1360 cm^{-1} sichtbar. Neben dieser Schwingung sind auch Valenz- und Deformationsschwingungen von BH_x und NH_x-Strukturen erkennbar.

a)



b)

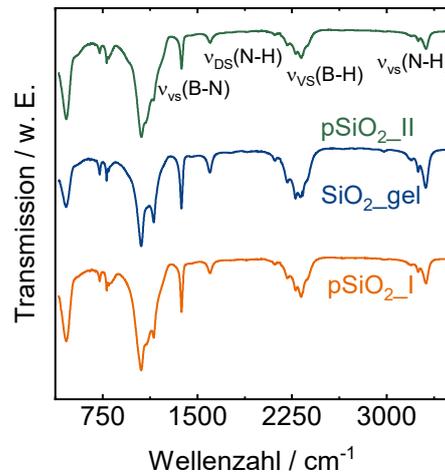


Abbildung 31: Raman- (a) und ATR (b)-Spektren der mit Amminboran imprägnierten Proben. Sowohl BN als auch BH_x und NH_x -Schwingungen sind erkennbar.

Die mit AB imprägnierten SiO_2 -Träger wurden bei 600 °C pyrolysiert. Die Abbildung 32 zeigt N_2 -Physisorptionsisothermen, ATR-Spektren und Pulverdiffraktogramme des resultierenden SiO_2 -geträgerten BN's. Die Texturen der Trägermaterialien bleiben weitgehend bestehen. So zeigen die Isothermen qualitativ denselben Verlauf wie die reinen Trägermaterialien sowie die gleiche Einordnung nach IUPAC vor der Imprägnierung. Allerdings zeigen sich Unterschiede im Hinblick auf die spezifische Oberfläche sowie auf das Mesoporenvolumen (Abbildung 32 b). Sowohl bei dem Silicagel als auch bei der pyrogenen Kieselsäure $pSiO_2_II$ verkleinert sich durch BN das Mesoporenvolumen (von $0,27\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ auf $0,17\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$), während bei dem sBN mit dem Träger $pSiO_2_I$ das Volumen leicht zunimmt (von $0,24\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ auf $0,29\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$). Sintereffekte der Nanopartikel der pyrogenen Kieselsäure $pSiO_2_II$ können hier neben der Imprägnierung mit AB eine Rolle spielen, warum es zu einer starken Verkleinerung des Porenvolumens kommt. Die Verkleinerung der spezifischen Oberfläche ist bei allen Trägern infolge der Imprägnierung feststellbar. So erfolgt eine Verringerung bei den pyrogenen Kieselsäuren von $184\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ auf $112\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ($pSiO_2_I$) bzw. $158\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ auf $80\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ($pSiO_2_II$). Bei dem Silicagel verkleinert sich die spezifische Oberfläche auf $194\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (ohne Imprägnierung bei $311\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$). Abbildung 32 c) zeigt die ATR-Spektren der pyrolysierten Materialien. Im Vergleich zu den imprägnierten Proben zeigt sich, dass keine BH_x - bzw. NH_x -Valenzschwingungen mehr ersichtlicher sind, was den Schluss zulässt, dass eine kontrollierte Wasserstoffabspaltung stattgefunden hat. Zudem wird durch die BN-Valenzschwingung deutlich, dass durch Imprägnierung von AB und anschließender Pyrolyse erfolgreich SiO_2 -geträgertes BN hergestellt werden konnte. Die Röntgenpulverdiffraktogramme (Abbildung 32 d) zeigen jeweils einen breiten Reflex bei ca. $22^\circ/2\theta$ sowie einen schwachen Reflex bei ca. $41^\circ/2\theta$. Diese können BN-Schichtstrukturen zugeordnet werden. Jedoch zeigt die starke

Verbreiterung der Reflexe, dass eine hohe Defektdichte vorhanden ist. Zudem ist von einer Dominanz amorpher bzw. turbostratischer Domänen anstelle von hBN auszugehen.

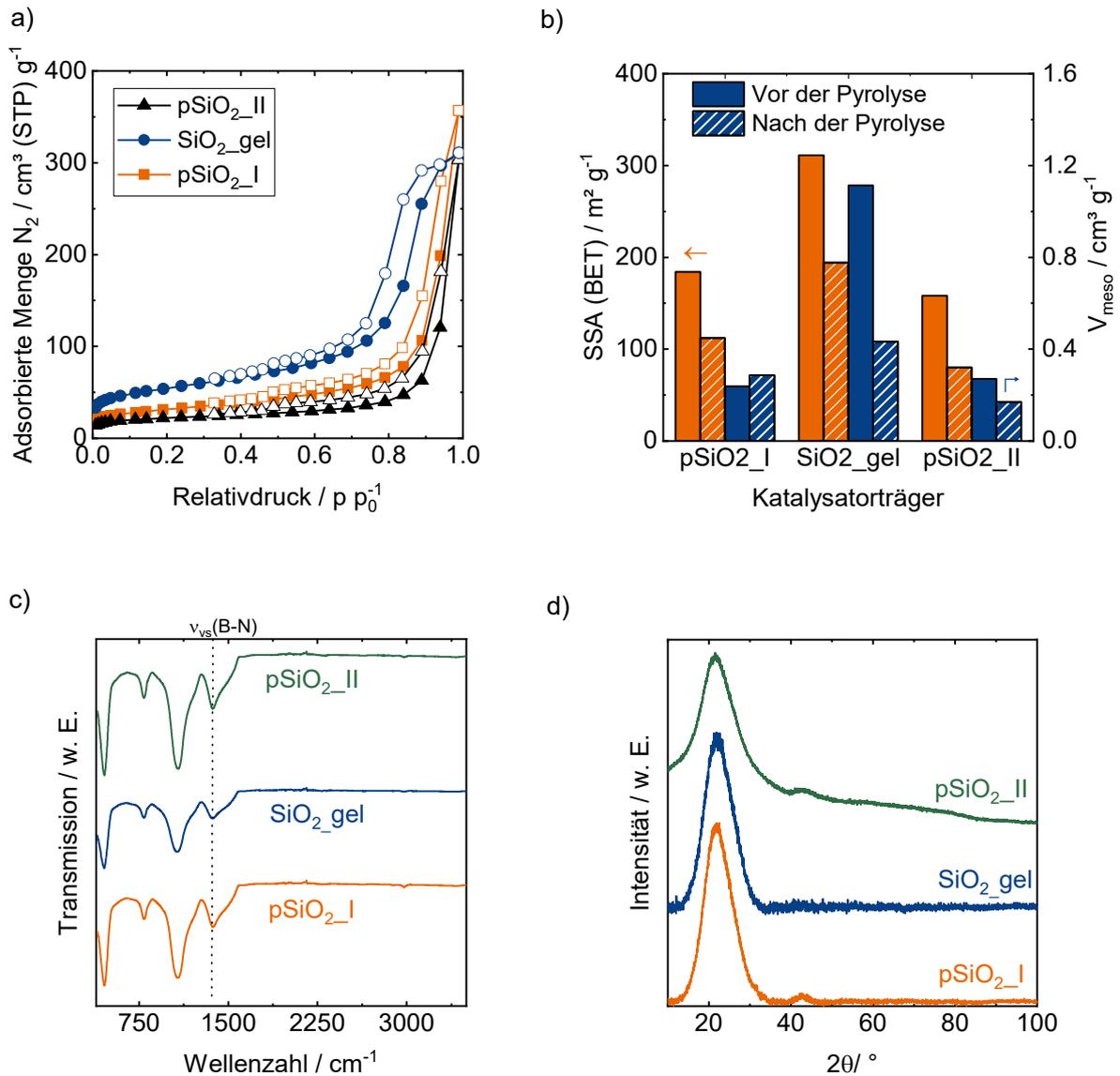


Abbildung 32: Charakterisierungsergebnisse der mit Amminboran imprägnierten und pyrolysierten Trägermaterialien, a) Sorptionsisothermen, b) Spezifische Oberfläche (SSA) sowie das Mesoporenvolumen (V_{meso}), c) ATR-Spektren und d) XRD-Analysen.

Die Charakterisierungsergebnisse der Materialien nach der Imprägnierung und nach der Pyrolyse zeigen, dass es mit dieser Methodik möglich ist, Bornitrid auf einen Silicatträger aufzubringen. Dabei werden die Textureigenschaften des Trägers nur geringfügig verändert. Zwar wird mit dem amorphen Kieselgel die höchste spezifische Oberfläche erreicht (194 m² g⁻¹), da dieses jedoch eine interne Porosität besitzt, lagert sich BN primär in den Poren an. Dadurch kann es bei der späteren Anwendung in der ODHP eventuell zu Porendiffusionslimitierungen kommen, weswegen nachfolgend eine Massenvariation von Amminboran sowie der Effekt der Pyrolysetemperatur an der pyrogenen Kieselsäure pSiO₂_I untersucht wurden.

Massenvariation von Amminboran

Die Massenvariation von Amminboran erfolgte in einem Bereich von 0,1 g bis 1,0 g auf eine Trägermasse von 0,50 g an pyrogener Kieselsäure (pSiO₂_I). Abbildung 33 zeigt das Ergebnis der ATR-Charakterisierung und der Borgehalt-Bestimmung mittels ICP-OES. Die Transmission sinkt mit steigendem Massenanteil bei allen charakteristischen B-N-Valenz-, N-H-Valenz- sowie B-H-Valenzschwingungen in Abhängigkeit der steigenden Beladung. Somit bestätigt sich, dass die AB-Beladung der Kieselsäure gezielt eingestellt werden kann. Insgesamt konnten bis zu 20 wt.-% Bor auf dem Träger imprägniert werden. Diese Beladung liegt jedoch unterhalb der theoretisch möglichen Beladung (41 wt.-%), die mit diesem AB/SiO₂ Verhältnis möglich gewesen wäre. Die einzelnen Flächen der B-N-Valenzschwingung konnte mit Hilfe von ICP-OES-Untersuchungen linear korreliert werden.

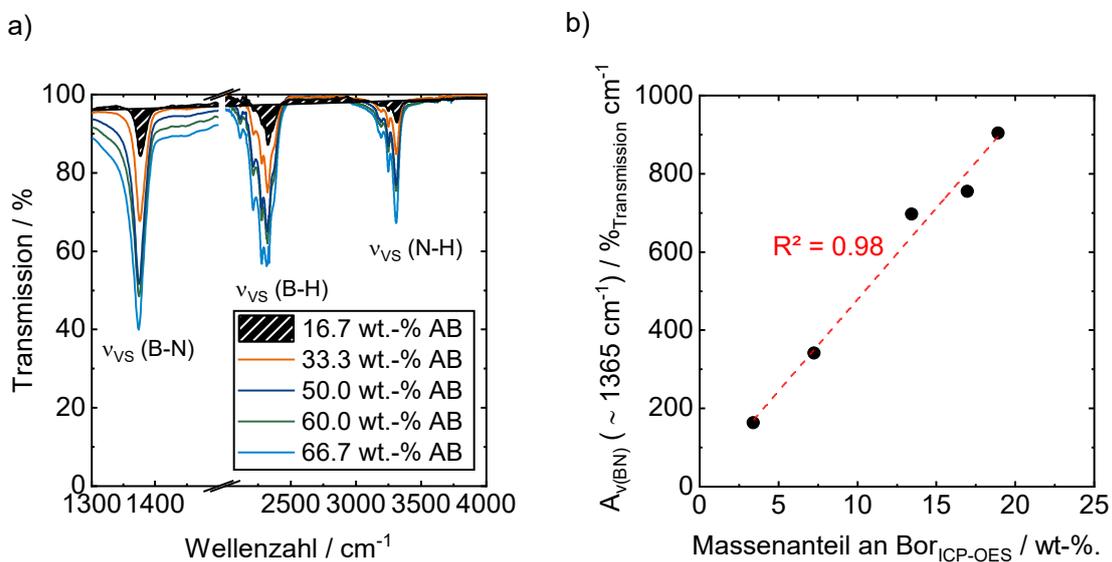


Abbildung 33: Charakterisierungsuntersuchungen der durch unterschiedliche Massen von Amminboran imprägnierten pyrogenen Kieselsäure, a) ATR-Spektren und b) Korrelation zwischen den Ergebnissen der ATR-Spektroskopie und der Bor-Bestimmung via ICP-OES. Die Fläche der B-N-Valenzschwingung (ν_{vs}) korreliert linear mit dem Borgehalt, welcher durch die ICP-OES-Messung bestimmt wurde.

Im Hinblick auf die Morphologie des Trägers zeigen sich nach der Imprägnierung Unterschiede. Während im Falle der pyrogenen Kieselsäure pSiO₂ Partikel in Nanometergröße aggregieren (Abbildung 33 a) und diese Aggregate Größen bis zu 200 μm einnehmen, zeigt sich das nach der Imprägnierung der Aggregationsgrad abnimmt (Abbildung 33 b). Es scheint, dass durch die Anwesenheit von Amminboran die interpartikulären Wechselwirkungen abnehmen. So werden Aggregate erhalten die kleiner als 20 μm sind.

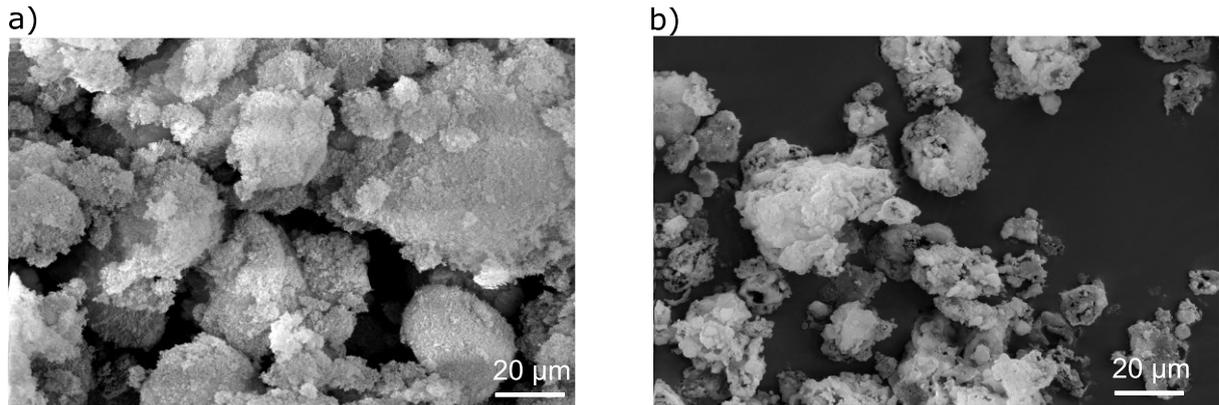


Abbildung 34: REM-Aufnahmen der pyrogenen Kieselsäure $pSiO_2$ vor der Imprägnierung, a) und nach der Imprägnierung mit 1,0 g Amminboran, b).

Abbildung 35 zeigt die ATR-Spektren der AB-Massenvariation nach der Pyrolyse. Die Fläche der BN-Valenzschwingung korreliert direkt mit der imprägnierten Menge an AB (Abbildung 35 b). Insgesamt wurde durch eine steigende Masse an Präkursor auch ein höherer Massenanteil an Bornitrid auf den Träger aufgebracht, zumindest bis zu einem Massenanteil an Bor von ca. 10 wt.-%. Die N_2 -Physisorptionsanalysen zeigen (Abbildung 35 c), dass mit steigendem Massenanteil sowohl die spezifische Oberfläche als auch das Mesoporenvolumen von $0,34 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (1,9 wt.-% Bor) bis auf $0,18 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (9,8 wt.-% Bor) abnehmen. Eine Ausnahme stellt eine Masse von 1,0 g AB (9,8 wt.-% Bor) dar. Hier steigt die spezifische Oberfläche minimal auf $138 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ an.

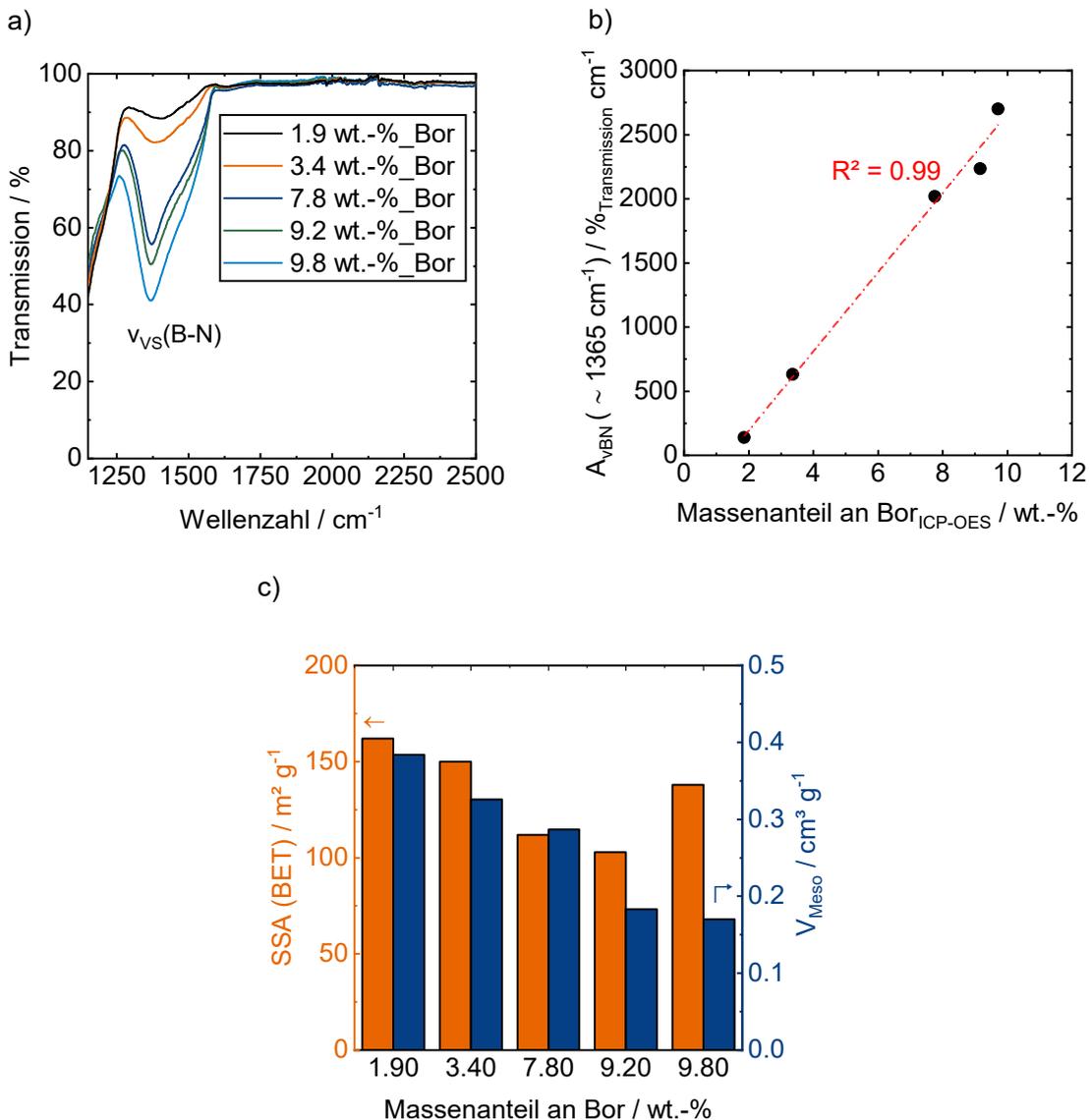


Abbildung 35: Ergebnisse der Charakterisierungen der pyrolysierten mit unterschiedlichen Massen an Amminboran beladenen pyrogenen Kieselsäure, a) ATR-Spektren, b) lineare Korrelation zwischen der Fläche der B-N-Valenzschwingung und der Bor-Beladung, bestimmt durch eine ICP-OES-Analyse und c) spezifischer Oberfläche (SSA) sowie das Mesoporenvolumen (V_{Meso}).

Einfluss der Temperatur des Pyrolyseprozesses

Um zu evaluieren, welchen Einfluss die Pyrolysetemperatur besitzt, wurde diese in einem Bereich von 600 bis 1200 °C variiert. Die pyrogene Kieselsäure pSiO₂_I (0,5 g) wurde jeweils mit 1 g AB imprägniert (entspricht 9,8 wt.-% Bor bei 600 °C). Abbildung 36 zeigt die Charakterisierungsergebnisse. ATR-Spektren der pyrolysierten Proben zeigen, dass zunächst mit steigender Temperatur von 600 °C auf 900 °C die Fläche der BN-Valenzschwingung abnimmt. Danach ist die Fläche relativ konstant, jedoch ist eine Schulter in der Bande mit steigender Temperatur zu beobachten (Abbildung 36 a). Diese Tatsache weist darauf hin, dass es zu einer Umstrukturierung der BN-Spezies kommt, vermutlich zu kristallinen, hexagonalen BN-Strukturen. Interessant ist zudem, dass ab einer Temperatur über 1000 °C eine neue

Schwingung bei ca. 550 cm^{-1} auftritt (Abbildung 36 a). Diese Si-O-Si-Schwingung ist eine Festkörperschwingung von Cristobalit (SiO_2). Die XRD-Untersuchung bestätigt die Hypothese einer Phasenumwandlung des Trägermaterials. Die entsprechenden Reflexe können zur Cristobalit-Phase zugeordnet werden (Abbildung 36 b). In der Literatur wird ebenfalls eine Umwandlung von amorphen Siliziumdioxid zu Cristobalit in einem Temperaturbereich zwischen 1000 und 1100 °C diskutiert.^[178] Die zu BN gehörenden Reflexe werden mit steigender Pyrolysetemperatur schmaler, was wiederum eine höhere Kristallitgröße von BN impliziert. Die Phasenumwandlung hat auch einen Einfluss auf die spezifische Oberfläche sowie das Mesoporenvolumen der Materialien (Abbildung 36 c). Geringfügig steigen zunächst die spezifische Oberflächen von $138\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ auf $151\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ an. Jedoch sinken sowohl spezifische Oberfläche als auch Mesoporenvolumen ab einer Temperatur von 800 °C wieder ab (bis auf $56\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ bei 900 °C bzw. bis auf $0,13\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ bei 900 °C). In dem Phasenübergangsbereich zwischen 900 und 1000 °C reduziert sich aufgrund der Umlagerung des amorphen Trägers zu Cristobalit die spezifische Oberfläche und auch das Mesoporenvolumen ($9\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ bei 1000 °C und bis auf $0,02\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ bei 1000 °C). Bei Pyrolysetemperaturen von über 900 °C , ist die Oberfläche vergleichbar mit der von unbehandeltem kommerziellen hBN ($20\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$).

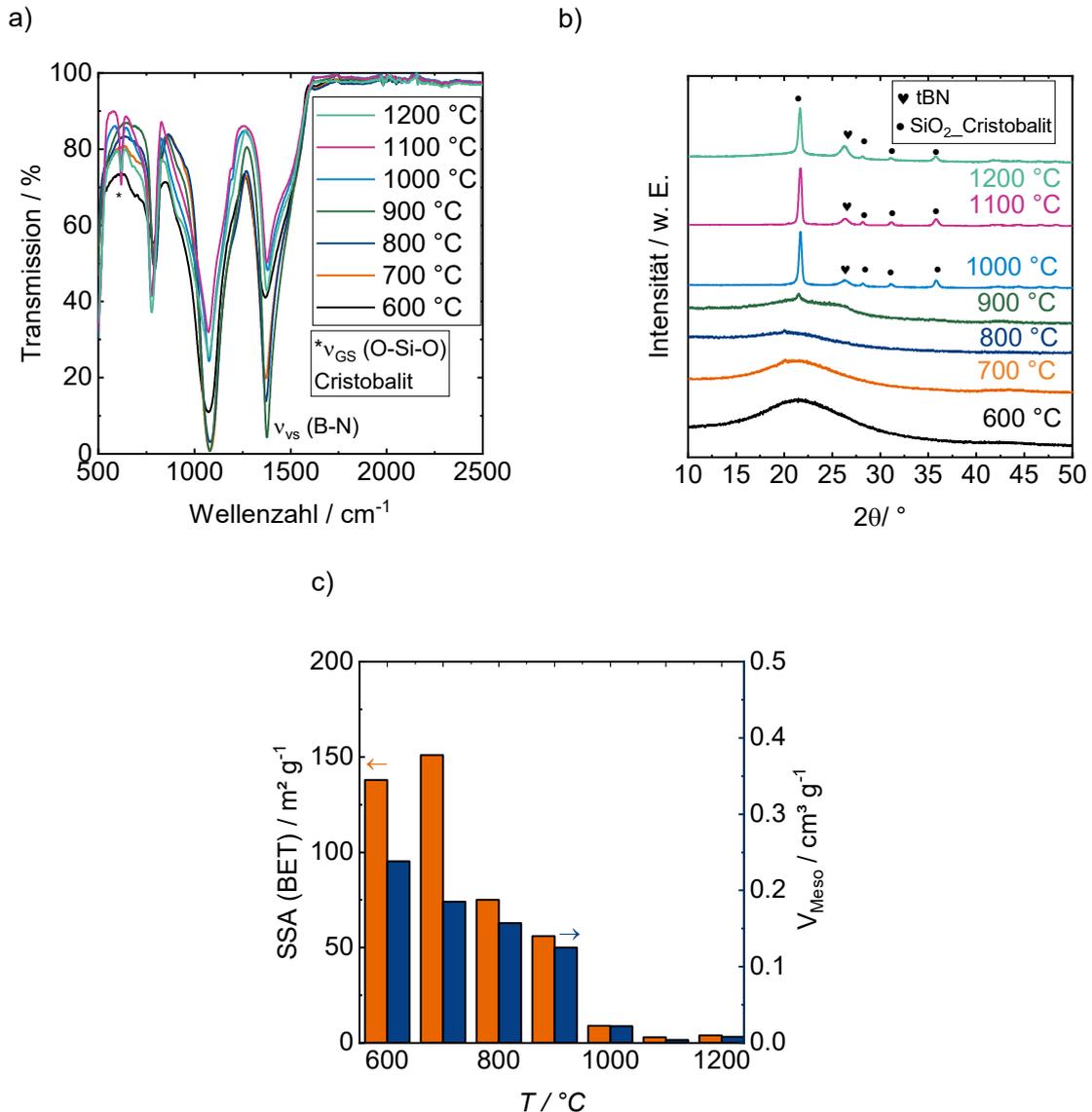


Abbildung 36: Ergebnisse der Charakterisierungen der bei unterschiedlich Temperaturen pyrolysierten mit Amminboran beladenen Träger, a) ATR-Spektren, b) XRD-Analysen c) spezifischer Oberfläche (SSA) sowie das Mesoporenvolumen (V_{Meso}).

In Anbetracht der Ergebnisse der einzelnen Variationen scheint es, dass eine Pyrolysetemperatur von 700 °C bei der Herstellung von SiO₂ geträgertem BN nicht überschritten werden sollte. Eine Beladung von bis zu 10 wt.-% an Bor kann erreicht werden, ohne dass die Textur des Trägers signifikant verändert wird. Allerdings sinken mit steigender Beladung sowohl die spezifische Oberfläche als auch das totale Porenvolumen.

Im Rahmen dieses Kapitels wurden erfolgreich drei unterschiedliche Synthesestrategien für mesoporöse Bornitride entwickelt. Mesoporöses BN wurde über eine Polykondensation von organischen Präkursoren, über eine Reaktivextraktion von keramischen Ausgangsmaterialien sowie ein Imprägnieren von Silicatträgern mit einer im Vergleich zu kommerziellem hBN hohen spezifischen Oberfläche dargestellt. Bei allen drei Routen wurden kritische Einflussfaktoren evaluiert und deren Einfluss auf die Textur und morphologischen Eigenschaften der Materialien studiert. Somit war es neben der erfolgreichen Synthese

auch möglich, die Grundlage für eine gezielte Manipulation der Eigenschaften von Bornitridmaterialien ableiten zu können. In den nächsten Schritten soll die Eignung dieser Materialien als ODHP-Katalysatoren diskutiert werden. Um eine vergleichbare Diskussionsgrundlage zu schaffen, wird als Benchmark hBN verwendet.

5.2. Sauerstofffunktionalisiertes hexagonales Bornitrid in der ODH von Propan

Wie bereits in Abschnitt 2.2 erläutert wurde, sind sauerstofffunktionalisierte Bor-Spezies verantwortlich für die initiale C-H-Aktivierung des Alkans und damit von essentieller Bedeutung für die heterogen katalysierte oxidative Dehydrierung von Propan. Da hexagonales Bornitrid als Referenzmaterial zur Beurteilung der synthetisierten mesoporösen Bornitride verwendet werden soll, bedarf es gezielter Strategien eine definierte Sauerstofffunktionalisierung zu erreichen. Aufgrund der Oxidationsbeständigkeit stellt im Allgemeinen die Sauerstofffunktionalisierung von hexagonalem Bornitrid eine Herausforderung dar.

5.2.1. Sauerstofffunktionalisierung von hexagonalem Bornitrid

Die Sauerstofffunktionalisierung erfolgte mittels nasschemischer, mechanochemischer und thermischer Prozesse. Eine nasschemische Oxidation wurde mit Hilfe von Wasserstoffperoxid, Ammoniumperoxodisulfat und konzentrierter Salpetersäure durchgeführt. Die nachfolgende Abbildung 37 stellt die IR und Raman spektroskopische Untersuchung von hBN nach der nasschemischen Oxidation dar. Sowohl in den einzelnen DRIFT-Spektren als auch im Raman-Spektrum resultierten keine Banden, welche B-O-Spezies zugeordnet werden können. In den DRIFT-Spektren ist eine Schwingung bei 1600 cm^{-1} vorhanden, welche laut Literatur für eine N-H⁺-Valenzschwingung stehen könnte.^[179] Jedoch tritt diese Schwingung unabhängig von der chemischen Funktionalisierung auch bei der Referenzprobe von hBN auf. Eventuell könnte es sich hierbei, auch um adsorbiertes Wasser handeln. Alle Schwingungen der nasschemisch funktionalisierten Proben sind mit denen der Referenz (nicht funktionalisiertes hBN) identisch. Eine mögliche Funktionalisierung würde auch durch eine Verschiebung der E_{2g}-Bande des hBN oder anderen Banden, welche zu Boroxiden zugeordnet werden können, sichtbar werden. Weder eine Verschiebung der E_{2g}-Bande noch andere Banden sind im Raman-Spektrum ersichtlich (Abbildung 37 b), womit eine nasschemische Oxidation des hexagonalen Bornitrids nicht festzustellen ist.

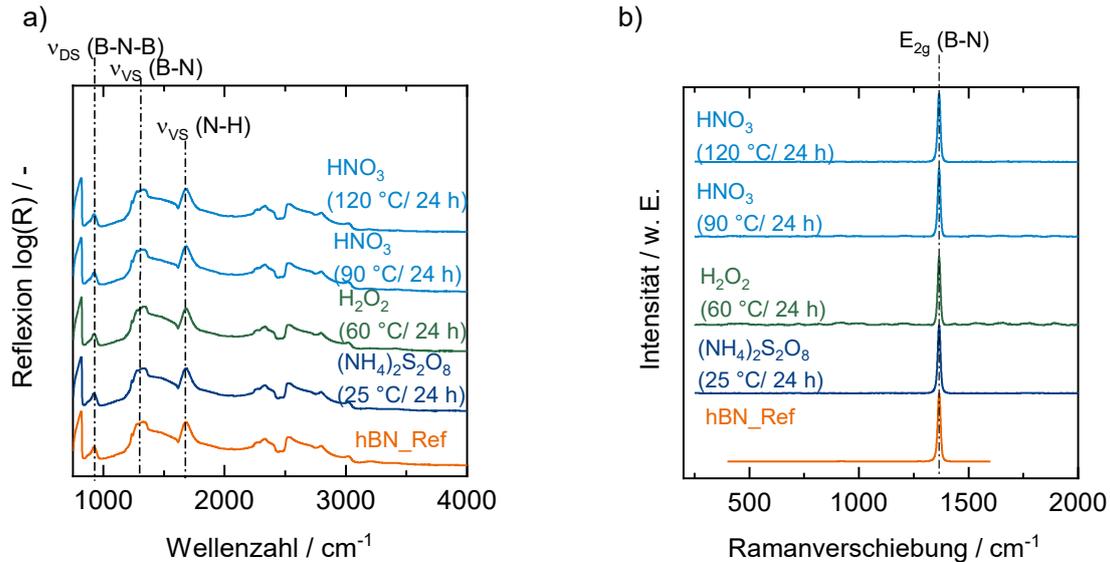


Abbildung 37: Spektroskopische Analyse des nasschemisch oxidativ behandelten hexagonalen Bornitrids, a) DRIFT-Spektren sowie b) Raman-Analysen. Die Abkürzung DS steht Deformationsschwingung, während VS eine Valenzschwingung darstellt.

Hexagonales Bornitrid (hBN) wurde zudem durch einen Mahlprozess und durch Kalzinieren in Luftatmosphäre versucht zu aktivieren. Abbildung 38 zeigt XRD- und DRIFTS-Analysen der kugelmahlenen und thermisch aktivierten Proben. Bei der thermischen Aktivierung können die XRD-Reflexe bis 860 °C hBN zugeordnet werden, während die Kalzinierung über 900 °C zur Oxidation und damit zur Bildung von sauerstoffhaltigen Bor-Verbindungen führte. Der bei Temperaturen über 900 °C sichtbare (310)-Reflex bei $27,8^\circ/2\theta$ und der (420)-Reflex bei $39,9^\circ/2\theta$ entsprechen den für Borsäure und Dibortrioxid typischen Reflexen, während die Reflexe bei $26,9^\circ/2\theta$ und $41,6^\circ/2\theta$ auf verbleibendes hBN hinweisen (Abbildung 38 b). Dabei ist eine direkte Bildung von Borsäure bei den eingesetzten Temperaturen äußerst unwahrscheinlich; der im Diffraktogramm beobachtete Borsäureanteil ist vermutlich auf die Hydrolyse von Dibortrioxid durch Luftfeuchte bei der Lagerung zurückzuführen. Bei kugelmahlenem Bornitrid wurden hingegen keine Reflexe beobachtet, die Boroxid oder Borhydroxid zugeordnet werden können (Abbildung 38a).

Die DRIFT-Spektren des kugelmühlenaktivierten hBN's (Abbildung 38 c) zeigen zwei Schwingungen, die neu nach der Aktivierung durch das Kugelmahlen auftraten: Eine B-O-Streckschwingung bei 1190 cm^{-1} und eine B-O-Deformationsschwingung bei 885 cm^{-1} . Sie könnten auf tetraedrische koordinierte Bor-Einheiten, wie beispielsweise $[\text{BO}_4]^-$ -Anionen in Polyboraten, hinweisen. Dies deutet nicht nur auf eine Sauerstofffunktionalisierung an den Bornitridkanten hin, sondern auch auf eine Umlagerung von B-O-Oberflächengruppen, die über Wasserstoff- und Sauerstoffbindungen ein Netzwerk von Boraten bilden.^[180] Die gleichen Schwingungen bei 885 cm^{-1} und 1190 cm^{-1} waren bei kalziniertem hBN zu beobachten (Abbildung 38 d). Die spezifische Oberfläche des kugelmühlenaktivierten hBN's erhöhte sich geringfügig von $16\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (hBN) auf $27\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (BN_450 rpm), was durch eine breitere Partikelgrößenverteilung aufgrund des Kugelmahlens erklärt werden könnte (Tabelle A 8 im Anhang).

Im Vergleich dazu verursachte die Sauerstoffaktivierung durch Kalzinierung eine Verringerung der spezifischen Oberfläche aufgrund von Sinterungs- und Agglomerationseffekten (Tabelle A 8 im Anhang). Sie sank von $16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (hBN) auf $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BN_940 °C).

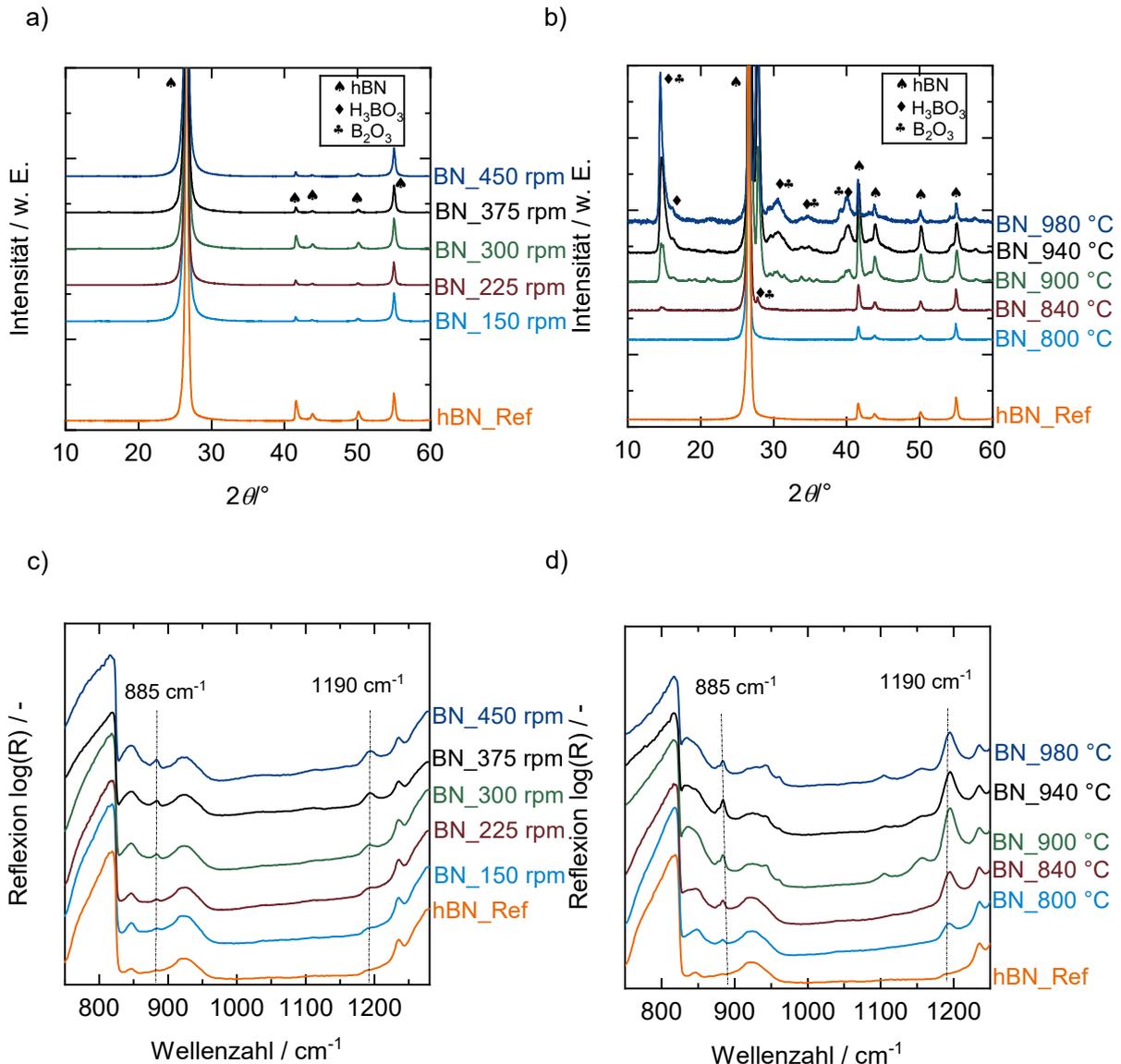
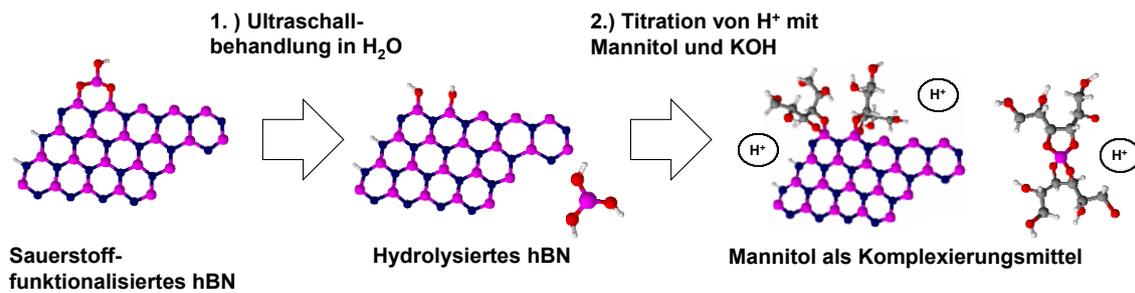


Abbildung 38: XRD-Analysen von a) gemahlenem hBN and b) kalziniertem hBN und DRIFT-Spektren von c) gemahlenem hBN und d) kalziniertem hBN. Die Bildung von kristalliner Borsäure kann eventuell auf Einwirken von Luftfeuchte während der Lagerung zurückgeführt werden.

Während die XRD- und DRIFTS-Charakterisierung qualitativ bei beiden Methoden auf eine erfolgreiche Sauerstofffunktionalisierung hindeuten, fehlt eine Quantifizierung des sauerstoffkoordinierten Bors. Mit Hilfe der alkalimetrischen Titration (Schema 7) kann der Grad der sauerstoffkoordinierten Borspezies ($\text{B}_{\text{O-koor.}}$) bestimmt werden. Die Methode basiert auf einer Komplexreaktion zwischen mehrwertigen Alkoholen mit zwei Hydroxylgruppen in cis-Position und B-OH-Gruppen.^[181]



Schema 7: Schematische Darstellung der alkalimetrischen Titration der sauerstofffunktionalisierten Bornitride.

In Abbildung 39 sind beispielhafte Titrationskurven der durch Kalzinierung und Kugelmahlen oxidierten hBN-Materialien sowie der Massenanteil der mit Sauerstoff koordinierten Borspezies dargestellt. Für das als Referenzmaterial eingesetzte kommerzielle Bornitrid, das in deionisiertem Wasser suspendiert wurde, wurde ein pH-Wert von 8,4 beobachtet, was darauf hindeutet, dass die Aminogruppen für die basische Oberflächeneigenschaft verantwortlich sind.^[122] Bei der alkalimetrischen Titration mit Mannitol als Komplexbildungsreagenz bildeten sich Borat-Anionen und Protonen, die zu einem pH-Wert von 3,5 bis 4,0 als Ausgangspunkt für die Titration führten. Ein scharfer Äquivalenzpunkt wurde bei der anschließenden Titration mit KOH bei einem pH-Wert zwischen 7 und 9 erreicht. Die Anwendung dieser Titrationmethode zeigte für die gemahlene Bornitride eine Abhängigkeit der Menge der Boroxid-Spezies von der Rotationsgeschwindigkeit (Abbildung 39 a). Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Namba *et al.*, die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) als Analysenmethode zur Ermittlung von Sauerstoff-koordinierten Bor-Spezies verwendeten.^[126] Insgesamt ergab sich nach dem Kugelmahlen ein Gehalt an sauerstoffkoordiniertem Bor von 0,2 bis 0,8 wt.-%. Auch bei der Kalzinierungsaktivierung zeigte sich ein Trend: Mit höheren Temperaturen stieg der Anteil an Boroxid von 0,5 wt.-% (800 °C) auf bis zu 17,5 wt.-% (980 °C) (Abbildung 39 b), was ebenfalls mit Literaturangaben vergleichbar ist.^[116]

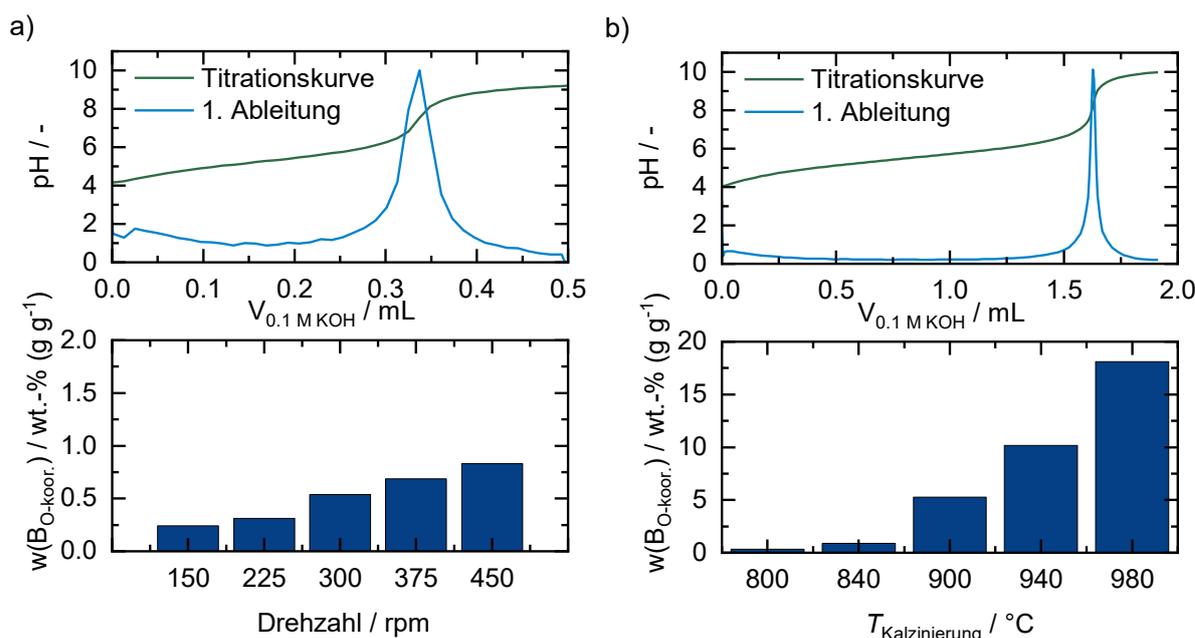


Abbildung 39: Titrationsergebnisse des mechanochemisch aktivierten hBN, a) exemplarische Titrationskurve von BN_375 rpm und Massenanteile der Sauerstoff-koordinierten Boratome in Abhängigkeit der Drehzahl der Kugelmühle, b) exemplarische Titrationskurve von BN_900 °C und Massenanteile der Sauerstoff-koordinierten Boratome in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur.

5.2.2. Sauerstofffunktionalisiertes hBN in der ODH von Propan

Die aktivierten Proben wurden als Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Propan eingesetzt. Abbildung 40 zeigt den Umsatz bezüglich des Propans und die jeweiligen Selektivitäten der modifizierten Katalysatoren im Vergleich zu unfunktionalisiertem Bornitrid. Als Reaktionsprodukte konnten Methan, Ethylen, Propylen, CO und CO₂ im Abgas identifiziert werden. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen zeigte hexagonales Bornitrid einen Umsatz von etwa 5 % und eine Propylenselektivität von 40 % (Abbildung 39 a und b). Auch bei der oxidativen Dehydrierung von Ethan führte reines, nicht sauerstofffunktionalisiertes Bornitrid zu einer geringen Ethylen-Selektivität von ca. 43 % (bei einem Umsatz von unter 5 %).^[91] Allerdings ist die hier gemessene Propylenausbeute von 2 % im Vergleich zur Literatur geringer (hier werden Ausbeuten im Bereich zwischen 5 % und 11 % angegeben).^[15,83] Im Vergleich zum unfunktionalisierten hBN zeigten die sauerstoffaktivierten Bornitridkatalysatoren einen signifikant höheren Propanumsatz von bis zu 40 %. Beide Aktivierungsstrategien führten ebenso zu einer höheren Olefinselektivität mit Propylen als Hauptprodukt. Außerdem wurde selbst bei einer niedrigen katalysatormassenbezogenen Raumzeit (engl. „weight hour space velocity“ (WHSV)) (1,4 g_{C₃H₈} g_{cat}⁻¹ h⁻¹) lediglich eine geringe Tendenz zur Totaloxidation zu CO₂ beobachtet. Die Propylenselektivität erreichte, unabhängig von der verwendeten Aktivierungsstrategie, etwa 80 %. Das Hauptnebenprodukt war Ethylen mit einer Selektivität von 10 % bis 15 %. Bei kugelmühlenaktivierten Katalysatoren wurde zu Beginn der Katalysatorlaufzeit eine hohe

Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet, bevor eine starke Deaktivierung einsetzte. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist die Funktionalisierung des Katalysators durch das Kugelmahlen mit Sauerstoff an den hBN-Kanten, die für die hohe Aktivität verantwortlich sein könnte. Aufgrund der fehlenden Regeneration dieser aktiven Stellen während der ODHP kommt es zu einer Deaktivierung. Chaturbedy *et al.* dokumentierten diesen Deaktivierungsprozess von synthetisiertem BN ebenfalls.^[107] Nach 15 h (TOS) lag der Umsatz bei allen kugelmahlenen Proben zwischen 10 % und 20 %, wobei mit sinkendem Umsatz die Propylenselektivität stieg (von 58 % auf 80 %).

Im Gegensatz zu dem gemahlene Bornitrid zeigten die kalzinierten Proben eine nahezu stationäre Katalysatoraktivität. Der Katalysatorumsatz nahm in Abhängigkeit von einer höheren Kalzinierungstemperatur zu (von 10 % bei 900 °C auf 22 % bei 980 °C), was offenbar auf die höhere Menge an Boroxid-Spezies zurückzuführen ist (Abbildung 40 b). Zudem wurde im Vergleich zum kugelmühlenaktivierten hBN im Mittel eine geringere Selektivität zu den Totaloxidationsprodukten CO (10 % zu 7 %) und CO₂ (1,5 % zu 0,1%) beobachtet.

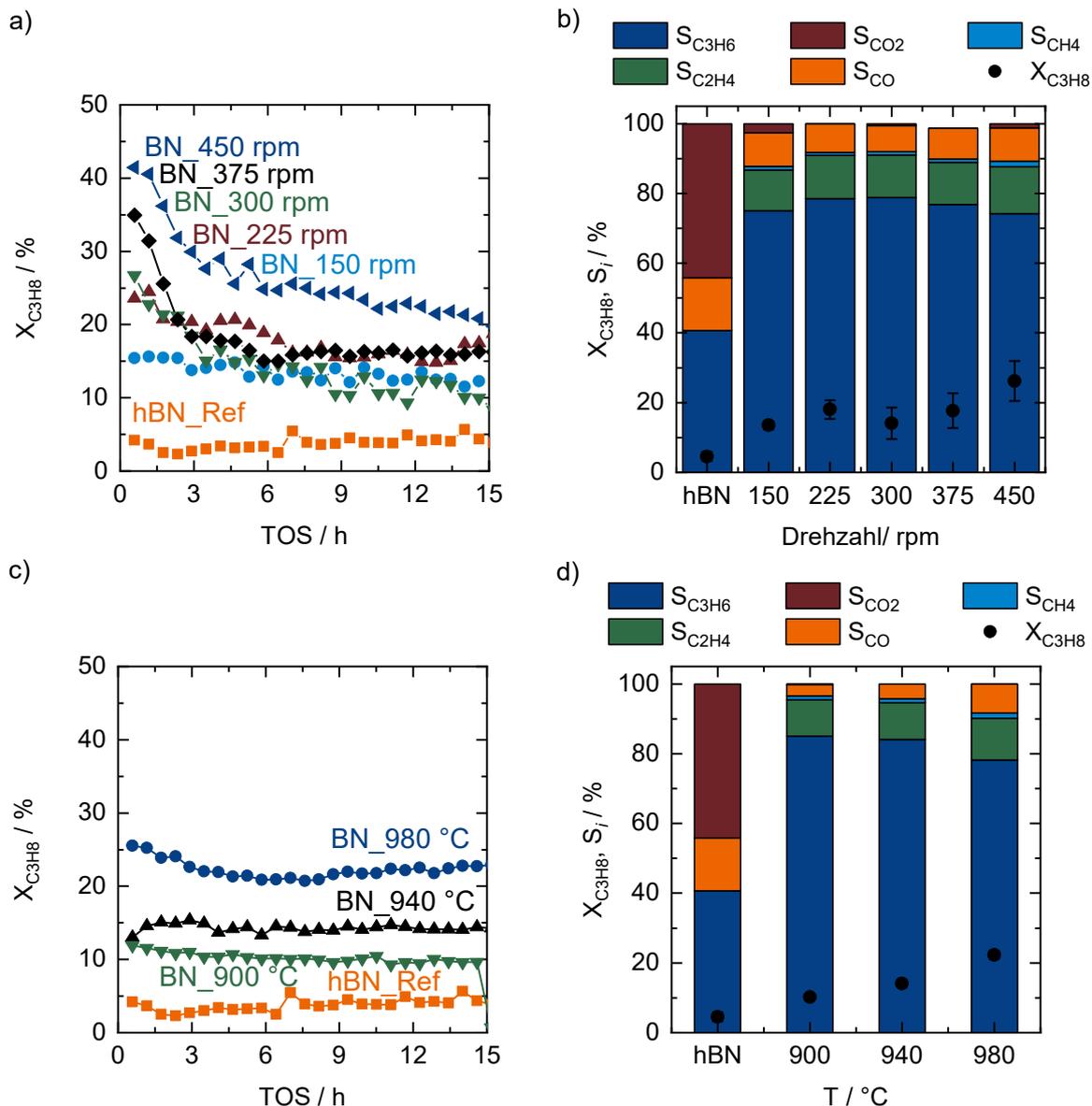


Abbildung 40: a) Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionszeit der ODHP (TOS) und b) durchschnittliches Umsatz- und Selektivitätsprofil über 15 h TOS von kugelmahlenem hBN, c) Umsatz in Abhängigkeit von der TOS und d) durchschnittliches Umsatz- und Selektivitätsprofil über 15 h TOS von kalzinierem hBN. Die Fehlermarkierungen stellen die Standardabweichung vom Mittelwert aller Messwerte der katalytischen Aktivität dar (Reaktionsbedingungen: 530 °C, 30 vol.-% C_3H_8 , 20 vol.-% O_2 , Inertgas N_2 , $\dot{V}_{gesamt} = 10 \text{ mL min}^{-1}$ (STP), $m_{Kat} = 250 \text{ mg}$).

Um zu klären, welche Umstände für den starken Einfluss der Vorbehandlung auf die Reaktionsgeschwindigkeit und das Deaktivierungsverhalten verantwortlich sind, wurden für die verbrauchten Katalysatoren ebenfalls XRD-, DRIFTS-, Physisorptions- und alkalimetrische Titrationsmessungen durchgeführt. Die Abbildung 41 a) und b) zeigen die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der unterschiedlich vorbehandelten Katalysatoren nach der ODHP. Beim kugelmühlenaktivierten hBN ist nach der Reaktion der (310)-Reflex ($27,7^\circ/2\theta$) von Dibortrioxid sichtbar, der vor dem Einsatz als Katalysator fehlt. Dies deutet auf eine weitere Oxidation des Katalysators während der ODHP sowie auf eine Veränderung der Art der Sauerstofffunktionalisierung hin: Während des Kugelmahlens wurden in erster Linie Sauerstoffgruppen an der Oberfläche erzeugt.

Nach der ODHP konnten nun aber auch kristalline Boroxid-Domänen nachgewiesen werden. Die Erzeugung einer kristallinen Boroxidstruktur während der ODHP hängt stark von der Vorbehandlung ab. Tian *et al.* identifizierten keine kristallinen Boroxid-Spezies mit *in situ* aktiviertem hBN, während andere Gruppen bei *post-mortem* XRD-Analysen ebenfalls Reflexe in Pulverdiffraktogrammen beobachteten, die Boroxid-Spezies zugeordnet werden konnten.^[91,182] Die DRIFTS-Analysen zeigten auch Veränderungen der B-OH-Streckschwingung bei 3200 cm^{-1} (Abbildung 41 b) und der B-O-Streckschwingung bei 1190 cm^{-1} für gemahlenes Bornitrid.^[73] Beide Banden sind im Vergleich zu denen des nicht benutzten Katalysators gewachsen. Außerdem nahm die Bande bei ca. 1600 cm^{-1} , die der H-O-H-Deformationsschwingung von adsorbiertem Wasser zugeordnet werden kann, ab.^[183] Es scheint, dass adsorbiertes Wasser, das durch die Probenlagerung an Luft resultiert, während der Reaktion desorbiert wurde, und dass nach der ODHP Luftfeuchtigkeit nicht erneut auf der Oberfläche adsorbiert. Bei kalziniertem hBN nahm die H-O-H-Biegeschwingung hingegen nach der Reaktion an Intensität zu (Abbildung 41 d). Aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen kam es zu einer Abnahme der B-OH-Streckschwingung (3200 cm^{-1}) bei den kalzinierten Bornitriden, da die Borsäure dehydratisiert wurde (Abbildung 41 d). Die B-O-Streckschwingung nahm dagegen zu. Dies deutet darauf hin, dass zusätzliches Boroxid gebildet wurde. Das unfunktionalisierte Referenzmaterial zeigte weder die Bildung von kristallinem Boroxid noch die von Boroxidgruppen auf der Oberfläche nach dem Einsatz als Katalysator in der ODHP. Eine geringe Abnahme der Oberfläche nach der Reaktion war feststellbar (von $27\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ auf $18\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (BN_450 rpm) für die kugelmühlenaktivierten Katalysatoren, und von $5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ auf $3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ für die kalzinierten Proben (Tabelle A 8 im Anhang).

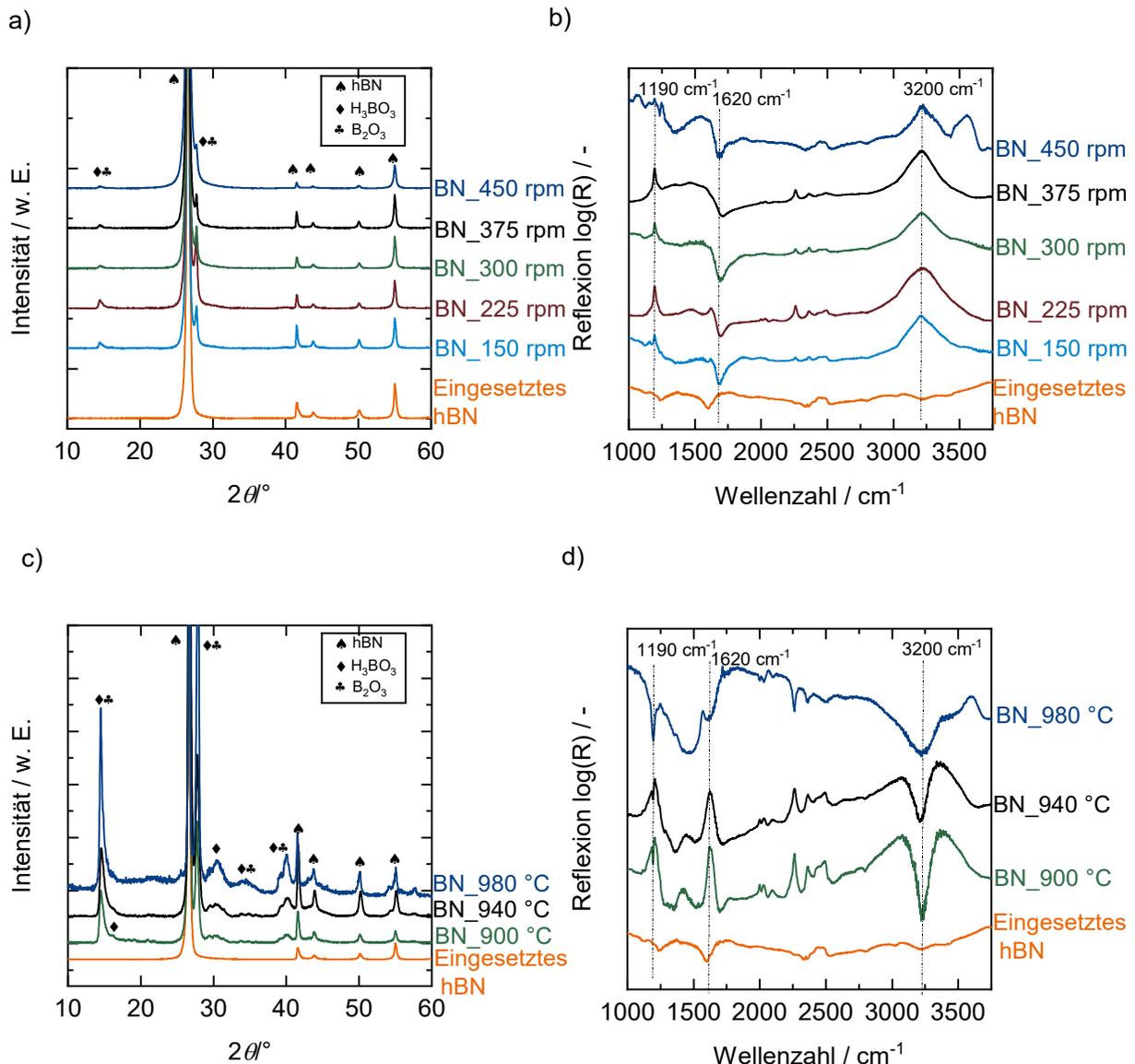


Abbildung 41: Charakterisierung nach der ODHP von kugelmahlenem hBN, a) -XRD-Analysen und b) Differenz-DRIFT-Spektren sowie kalzinierem hBN, c) XRD-Analysen und d) Differenz-DRIFT-Spektren. Als Referenz für die Differenz-DRIFT-Spektren wurde der nicht in der ODHP getestete entsprechende Katalysator benutzt.

Anhand der alkalimetrischen Titration aller in der ODHP eingesetzten Katalysatoren wurden die quantitativen Veränderungen der Sauerstofffunktionalisierung untersucht. Während für das nicht funktionalisierte Referenzmaterial keine Oxidation während der Reaktion beobachtet wurde, zeigten die vorbehandelten Materialien einen Anstieg des Sauerstoffgehalts während der Katalyse (Abbildung 42 a und b). Bei den kugelmahlenen Proben (Abbildung 42 a) wurde ein Anstieg von ein bis zwei Prozent beobachtet, wobei die vorherige Korrelation zwischen der Menge der sauerstoffkoordinierten Boratome und der Rotationsgeschwindigkeit bei der Kugelmühlenbehandlung nach der Katalyse nicht mehr beobachtet werden kann. Bei den kalzinierten Proben (Abbildung 42 b) wurde ein konstanter Anstieg von ca. drei bis fünf Prozent beobachtet.

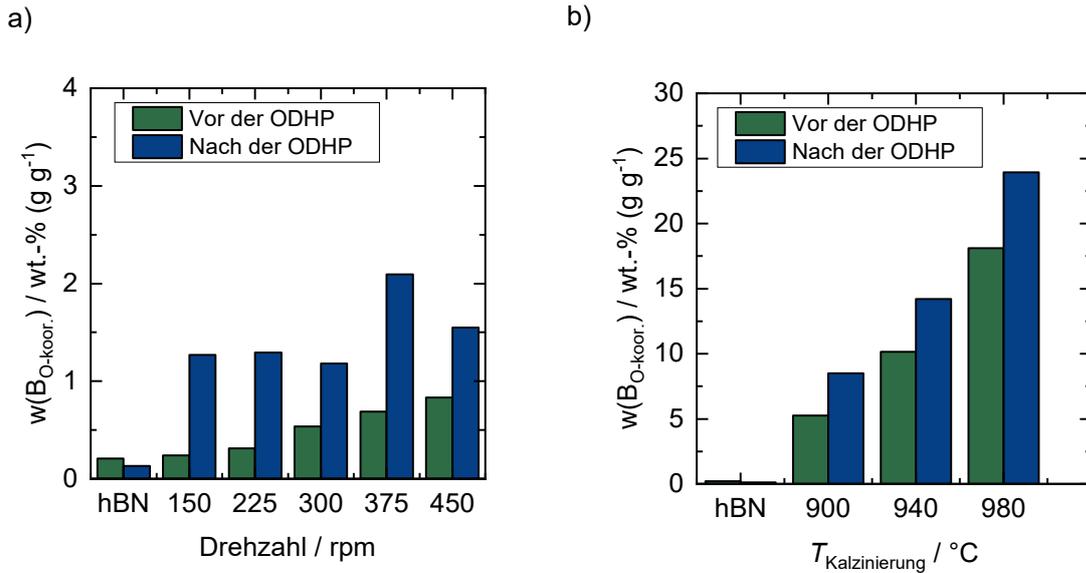


Abbildung 42: Titrationsergebnisse der Katalysatoren vor und nach der ODHP, a) Sauerstoffaktivierung über Mahlprozess, b) über thermische Kalzinierung.

Die Charakterisierung der unbehandelten Katalysatoren zeigte, dass die beiden unterschiedlichen Aktivierungsverfahren es ermöglichen, die Menge an Boroxid-Spezies in einem breiten Bereich zu variieren. Darüber hinaus führte die Kalzinierung zu kristallinen Boroxid-Spezies, während eine mechanochemische Aktivierung vor allem die Bildung von Sauerstoff-Oberflächengruppen bewirkte. Diese Ergebnisse zeigten außerdem, dass die Art der Aktivierung sowohl die katalytische Aktivität als auch die Selektivität stark beeinflusst. Darüber hinaus deuten die zeitabhängigen Aktivitätsdaten darauf hin, dass während der ODHP eine dynamische Veränderung der Oberflächenchemie und der Morphologie stattfindet, wobei sich die Zeitskala dieser Veränderungen zwischen den beiden Sauerstofffunktionalisierungsmethoden unterscheidet. Alle Materialien wiesen nach der Verwendung als ODHP-Katalysator einen höheren Anteil an Boroxid-Spezies auf, der durch eine Titration bestimmt werden konnte. Die XRD-Analysen wiesen auf die Existenz kristalliner Boroxidphasen nach der Katalyse hin, sogar für das mechanochemisch aktivierte Bornitrid. Differenz-DRIFT-Spektren zeigten, dass je nach Aktivierungsverfahren während der Reaktion die BO- als auch die BOH-Streckschwingungen zunahmen (für kugelmehlenes BN) oder abnahmen (für kalziniertes BN).

Zur weiteren Diskussion wurde die Propanverbrauchsrate pro Katalysatorfläche zu Beginn (erster Messwert) und am Ende (13-15 h TOS) der katalytischen Versuche bestimmt. In diesem Zusammenhang konnte die auf die Katalysatoroberfläche normierte Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn des Versuchs mit der Menge O-koordinierter B-Spezies der unbehandelten Materialien korreliert werden (Abbildung 43 a und b), während die Propanverbrauchsrate am Ende der katalytischen Tests mit den Charakterisierungsergebnissen der in der ODHP eingesetzten Katalysatoren korreliert werden konnte (Abbildung 44 a) und b). Für die anfänglichen Raten (Abbildung 43) ergab sich ein Trend zu höheren Aktivitäten mit steigendem anfänglichen Boroxidgehalt, wobei die durch Titration bestimmten

sauerstoffkoordinierten Borspezies scheinbar mit der Anzahl der aktiven Zentren korrelieren. Abbildung 43 b) zeigt dieselbe Korrelation für die kalzinierten aktivierten Materialien, wobei eine lineare Abhängigkeit der Anfangsaktivität von der Menge der Boroxid-Spezies beobachtet wurde. Im Vergleich zu Bornitrid-Katalysatoren, die durch Kugelmahlen aktiviert wurden, war die Steigung jedoch geringer. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass die Katalysatoroberfläche bei kalzinierten Katalysatoren geringer war (Tabelle A 8 im Anhang).

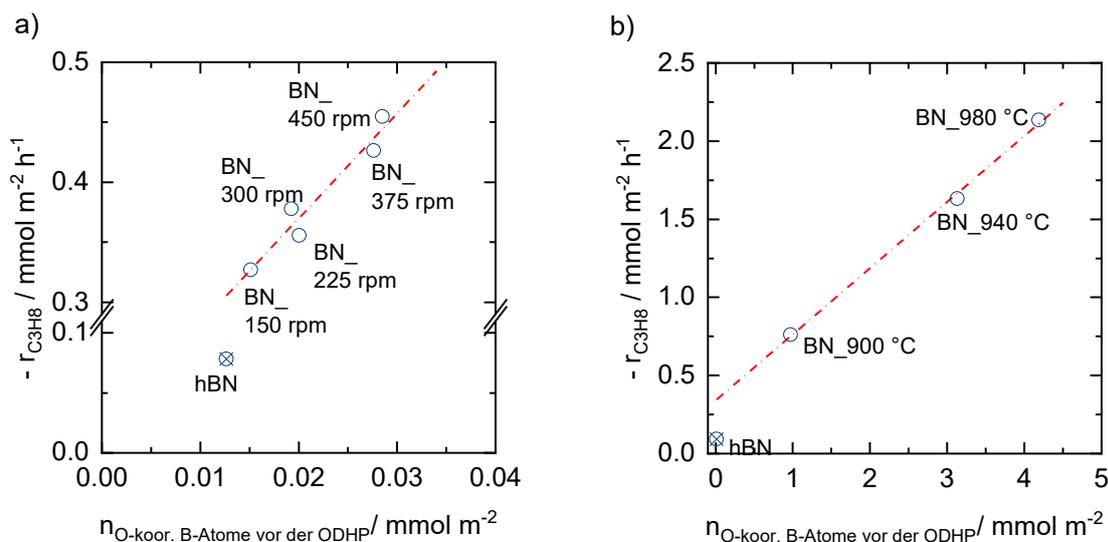


Abbildung 43: Umgesetzte Rate an Propan zu Beginn der ODHP in Abhängigkeit von der molaren Menge der Boroxid-Spezies vor dem katalytischen Experiment (a) kugelmahlene Proben, b) kalzinierte Proben. Die molare Menge der sauerstoffkoordinierten Borspezies wurde mit Hilfe des mittels alkalimetrischer Titration bestimmten Massenanteils berechnet. Die Katalysatorfläche wurde anhand der Katalysatormasse und der BET-Fläche bestimmt. Die rote Linie stellt eine Orientierungshilfe dar. Reines Bornitrid (mit einem blauen Kreuz gekennzeichnet) wurde nicht in den Trend einbezogen (Reaktionsbedingungen: 530 °C, 30 vol.-% C_3H_8 , 20 vol.-% O_2 , Inertgas N_2 , $V_{\text{gesamt}} = 10 \text{ mL min}^{-1}$ (STP), $m_{\text{Kat}} = 250 \text{ mg}$).

Die „stationäre“ katalytische Aktivität unterschied sich in Abhängigkeit der Vorbehandlung teilweise stark von der anfänglichen Aktivität (Abbildung 43). Die Aktivierung durch das Kugelmahlen führte zu einer Deaktivierung des Katalysators, die eventuell durch Sinterungseffekte hervorgerufen wird. Eine höhere Rotationsgeschwindigkeit ruft kleinere Partikel hervor, welche bei höheren Temperaturen versintern. Die Abnahme der spezifischen Oberfläche nach der ODHP untermauert diese Theorie (Tabelle A 8 im Anhang). Dennoch ist immer noch ein linearer Trend erkennbar, wenn man die Anzahl der oxidierten Borspezies und die Verbrauchsrate durch die Katalysatorfläche dividiert. (Abbildung 44 a)). Im Vergleich zu gemahlenem Bornitrid zeigten die kalzinierten Katalysatoren über 15 Stunden TOS keine katalytische Deaktivierung (Abbildung 44 b). Obwohl eine weitere Oxidation des Bornitrids stattfand (Abbildung 42 b), war die Propanverbrauchsrate am Ende des Versuchs nahezu identisch mit der Anfangsrate. Folglich blieb die lineare Korrelation zwischen der Propanverbrauchsrate in den letzten 2 Stunden TOS und der durch Titration der verbrauchten Katalysatoren bestimmten Menge an Boroxid-Spezies bestehen. Im Vergleich zum mechanochemisch aktivierten BN scheint eine höhere Menge an

Boroxid-Spezies erforderlich zu sein, um die gleiche Umsatzgeschwindigkeit für Propan zu erreichen, was darauf hindeutet, dass entweder nicht alle aktiven Zentren für die Propanaktivierung zugänglich sind, oder dass verhältnismäßig viele der O-kooordinierten B-Spezies in den kalzinierten Proben keine aktiven Zentren sind.

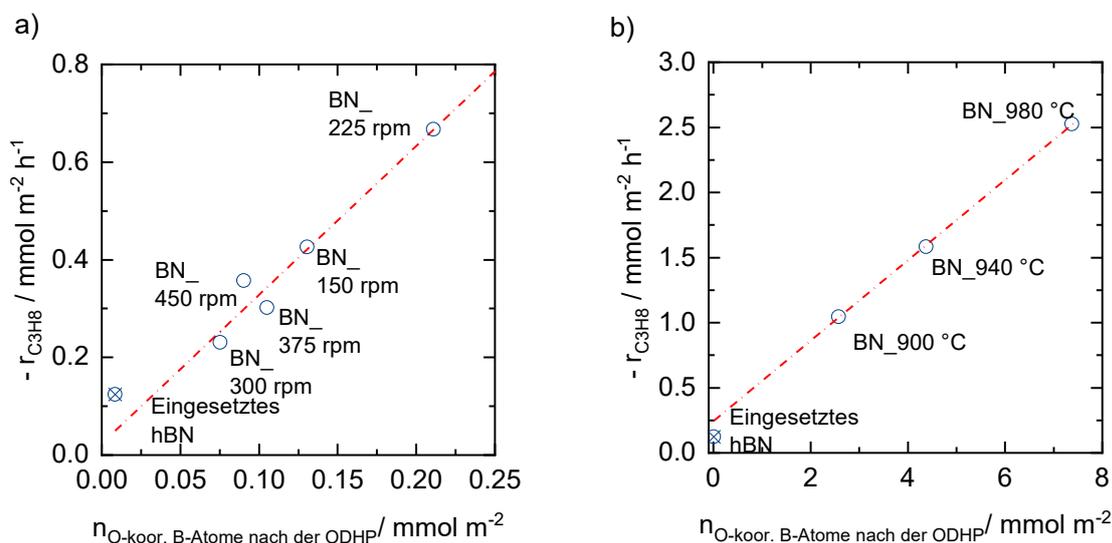


Abbildung 44: Umgesetzte Rate der letzten 2 Stunden (13-15 h TOS) in Abhängigkeit von der molaren Menge der Boroxid-Spezies nach dem katalytischen Experiment (a) kugelmahlene Proben, b) kalzinierte Proben. Die molare Menge der sauerstoffkoordinierten Borspezies wurde mit Hilfe alkalimetrische Titration geschätzten Massenanteils berechnet. Die Katalysatorfläche wurde anhand der Katalysatormasse und der BET-Fläche bestimmt. Die rote Linie stellt eine Orientierungshilfe dar. Reines Bornitrid (mit einem blauen Kreuz gekennzeichnet) wurde nicht in den Trend einbezogen (Reaktionsbedingungen: 530 °C, 30 vol.-% C_3H_8 , 20 vol.-% O_2 , Inertgas: N_2 , $\dot{V}_{\text{gesamt}} = 10 \text{ mL min}^{-1}$ (STP), $m_{\text{Kat}} = 250 \text{ mg}$).

5.2.3. Einfluss der Sauerstofffunktionalisierung auf die Bildung der Boroxidphase

Die Korrelation der anfänglichen und „stationären“ katalytischen Aktivität mit den Charakterisierungsergebnissen deutet darauf hin, dass es zwei verschiedene Arten von aktiven Zentren gibt und dass der Bildungsprozess dieser Zentren stark von der Voraktivierung abhängt. Die hauptsächlich durch Kugelmahlen gebildeten Boroxid-Oberflächengruppen sind aktiv (Abbildung 40,a). *In situ*-FT-IR-Spektroskopie zeigte, dass B-O-Zentren in der Lage sind, als aktive Zentren für die ODHP durch Wasserstoffabstraktion zu agieren, selbst bei Temperaturen von nur 450 °C.^[85,104,184] Allerdings sind die unter Reaktionsbedingungen gebildeten B-OH-Gruppen nicht stabil gegenüber weiterer Dehydratisierung und auch inaktiv gegenüber der ODHP. Eine DFT-Simulation kalkulierte außerdem, dass die C-H-Spaltung von Propan energetisch einfacher sei, als die Regeneration der B-OH-Gruppe,^[86] weshalb ein Aktivierungsprozess durch Kugelmahlen zu einer Deaktivierung des Katalysators führt. Im Gegensatz dazu führt die Voraktivierung durch Kalzinierung direkt zu einem stabilen Zustand. In Anbetracht der Charakterisierungsergebnisse der verwendeten mechanochemisch aktivierten Katalysatoren (Abbildung 41 a und c) ist eine Bildung von kristallinem Boroxid wahrscheinlich. Auf einer

Zeitskala von 15 h TOS scheint es, dass die Oberflächen-Boroxidgruppen in kristalline Boroxide umgewandelt werden. Aufgrund der geringeren Menge an kristallinem Boroxid in der kugelmahlenden Bornitridprobe würde dieser Umwandlungsprozess die zu Beginn beobachtete hohe katalytische Aktivität sowie die Deaktivierung des Katalysators erklären, die zu der geringen Aktivität während der letzten 2 h TOS führte. Im Gegensatz dazu würde eine homogene katalytisch aktive Flüssigkeitsschicht aus geschmolzenem Dibortrioxid das schnelle Erreichen eines stationären Zustands bei den kalzinierten Bornitridkatalysatoren erklären. Um die Hypothese einer Flüssigphasen-Katalyse (engl. „*supported liquid phase catalysis*“ SLPC) im Falle der BN-katalysierten ODHP zu bestätigen, wurden dynamische Differenzthermokalorimetrie (DDK)- und *In-situ*-XRD-Messungen durchgeführt.

Für die DDK-Analysen wurde Borsäure als Referenzmaterial verwendet, das drei endotherme Prozesse in einem Temperaturbereich zwischen 140 und 200 °C zeigt. Der erste endotherme Prozess bei 141 °C kann der Umwandlung von Borsäure in Metaborat zugeordnet werden, während das zweite Signal auf eine Umwandlung von Metaborsäure zu Pyroborsäure hinweist.^[185] Der dritte Peak zeigt die Veränderung von Pyroborsäure zu Dibortrioxid an.^[186] Die Temperatur des letzten Schritts liegt zwischen 160 °C und 360 °C.^[187] Kristallines Dibortrioxid hat einen Schmelzpunkt von 450 °C, während amorphes Dibortrioxid bereits bei 325 °C zu erweichen beginnt und bei 450 °C vollständig verflüssigt ist.^[188] Da bei den DDK-Messungen bei 450 °C kein scharfes Signal festgestellt wurde, wurde der Schluss gezogen, dass das während der DDK-Experimente gebildete Dibortrioxid amorph war. Vor den katalytischen Experimenten enthielten nur die kalzinierten BN-Proben Boroxid-Spezies (Abbildung 45 a), während sowohl gemahlene als auch nicht oxidiertes hBN keine endothermen Prozesse im Temperaturbereich zwischen 140 °C und 200 °C zeigte, was auf das Fehlen kristalliner Borsäure-Spezies hindeutet. Abbildung 45 b) zeigt die DDK-Ergebnisse nach den katalytischen Experimenten. Auch hier wurden keine endothermen Prozesse zwischen 140 und 200 °C für das in der Katalyse als Referenz eingesetzte nicht funktionalisierte hBN beobachtet, was darauf hindeutet, dass sich während der ODHP kein Boroxid gebildet hat. Für das gemahlene hBN sind jedoch zwei endotherme Peaks sichtbar (Abbildung 45 b), die für den Katalysator vor der Reaktion nicht vorhanden sind, was darauf hindeutet, dass das mechanochemisch aktivierte hBN während der ODHP oxidiert wurde und sich durch anschließende Hydrolyse des entstandenen Dibortrioxid Borsäure gebildet hat.

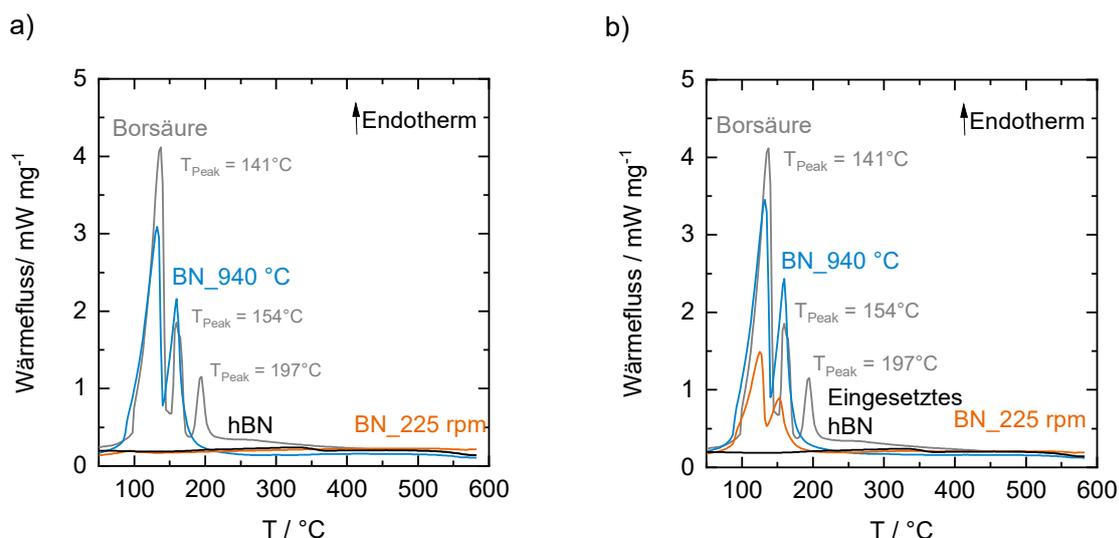


Abbildung 45: DSC-Ergebnisse von hBN, BN_225 rpm und BN_940 °C vor (a) und nach (b)) der ODHP. Zur Bewertung der endothermen Prozesse wurde Borsäure als Referenzmaterial analysiert.

Dies kann als starkes Indiz dafür angesehen werden, dass sauerstoffaktiviertes Bornitrid unter ODHP-Bedingungen Bulk-Boroxid ausbildet. Um zu überprüfen, ob unter den Reaktionsbedingungen dieselben Transformationsschritte wie in der DDK (Abbildung 45) beobachtet werden können, wurde eine *in-situ*-XRD-Studie an einem kalzinierten Bornitrid-Katalysator durchgeführt. Abbildung 46 a) zeigt die Erhitzung des Katalysators. Die Veränderungen, die den Phasenübergängen des Boroxids zugeordnet werden, stimmen mit den DDK-Ergebnissen (Abbildung 45a) überein. Zunächst wandelt sich die Borsäure in Metaborsäure um, die im XRD bei 150 °C nachgewiesen wurde (Abbildung 45a). Oberhalb dieser Temperatur verschwinden die Reflexe der Metaborsäure. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Metaborsäure zunächst in Pyroborsäure und anschließend in Dibortrioxid umgewandelt wird. Aufgrund des amorphen Zustands von Dibortrioxid (wie im Zusammenhang mit den DDK-Messungen erläutert) wurden keine Bragg-Reflexe beobachtet. Abbildung 46 b) zeigt die Ergebnisse der *In-situ*-XRD-Analyse. Interessanterweise wurde ein erhöhtes Hintergrundsignal zwischen 15°/2θ und 25°/2θ beobachtet (Abbildung 46 b). Um zu überprüfen, ob dieses zunehmende Hintergrundsignal einer amorphen Dibortrioxidphase zugeordnet werden kann, wurde der Erhitzungsprozess unter Stickstoff mit reiner Borsäure als Referenz wiederholt. Bei einer Temperatur von 300 °C wurde ein ähnlicher Anstieg des Hintergrundsignals festgestellt (Abbildung A 6, im Anhang). Nach sechs Stunden TOS wurde der Gasfluss von Propan und Sauerstoff wieder auf Stickstoff umgestellt und der Reaktionsaufbau gekühlt. Während dieses Abkühlungsprozesses wurden ab 150 °C kleine Reflexe von Metaborsäure beobachtet und unterhalb von 100 °C erschienen wieder Reflexe von Borsäure (bedingt durch die Restfeuchte im Stickstoffgasstrom). Diese Beobachtung ist ein weiteres starkes Indiz dafür, dass oberhalb von 200 °C amorphes Dibortrioxid vorhanden ist, das hydratisiert wird, um kristalline Metaborsäure und Borsäure zu bilden.

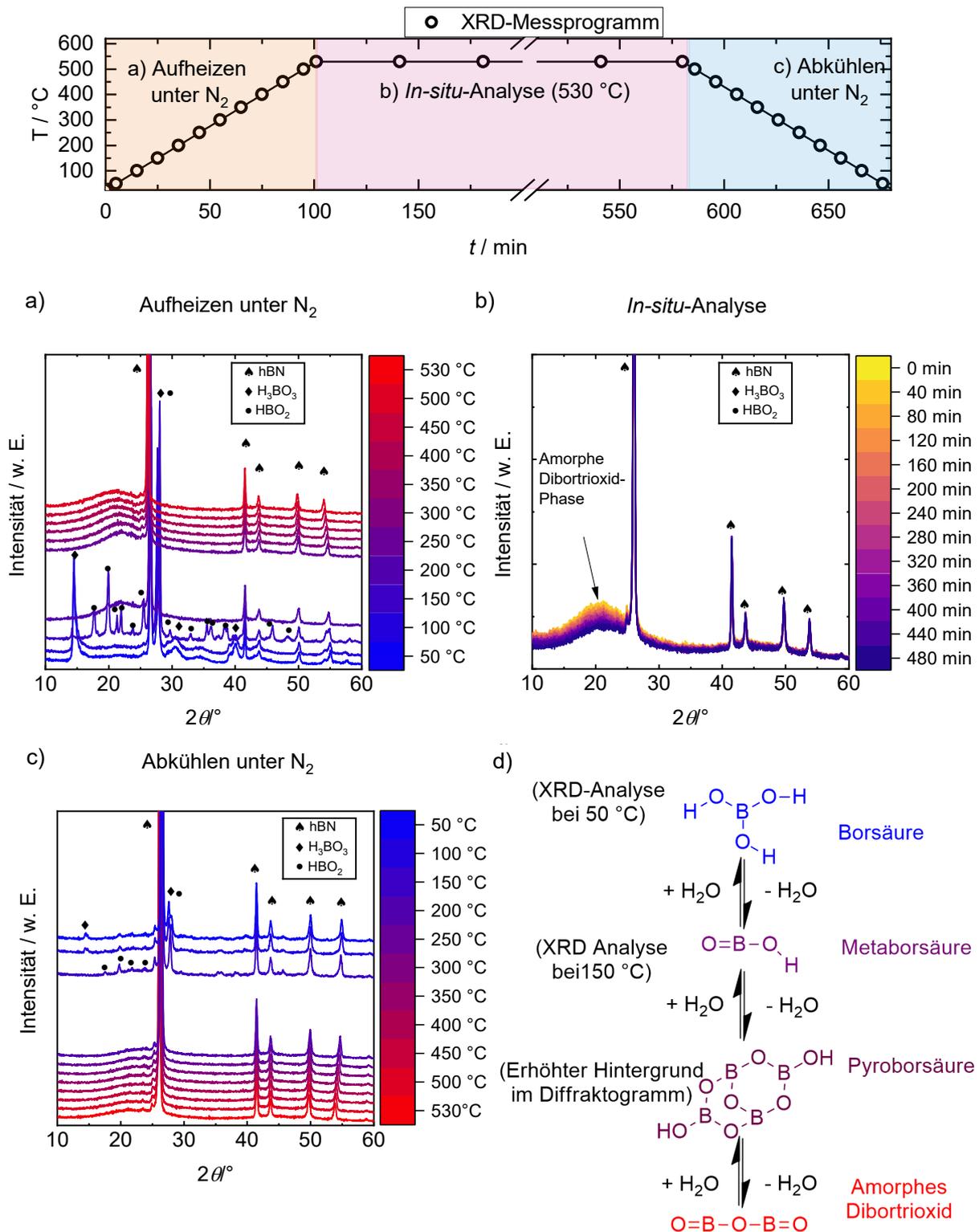


Abbildung 46: *In-situ*-XRD-Analyse von BN_980 °C. Abbildung 9 a) zeigt den Prozess beim Erhitzen unter Inertgas. Alle 50 °C wurde ein Diffraktogramm aufgenommen; b) zeigt die Ergebnisse der *In-situ*-Messungen in einem Zeitintervall von 40 min, c) den Abkühlungsprozess und d) den Dehydratisierungsprozess von Borsäure (Reaktionsbedingungen: 530 °C, 30 vol.-% C₃H₈, 20 vol.-% O₂, Intergas N₂, $\dot{V}_{\text{gesamt}} = 20 \text{ mL min}^{-1}(\text{STP})$, $m_{\text{Kat}} = 250 \text{ mg}$).

Anhand der *in-situ* XRD-Analyse konnte festgestellt werden, dass während der ODHP eine amorphe Dibortrioxid-Phase vorhanden ist. Da die Reaktionstemperatur (530 °C) oberhalb des Schmelzbereichs von Dibortrioxid liegt, liegt die Vermutung nahe, dass diese Phase in Form einer Schmelze vorliegt.

Aus der Summe der Charakterisierungsmethoden für zwei Aktivierungsroutinen lassen sich zwei unterschiedliche Wege zur sich schließlich bildenden flüssigen Boroxidphase ableiten, die in Abbildung 47 visualisiert sind. Unterschiedliche Sauerstofffunktionalisierungen, die einerseits thermisch und andererseits mechanochemisch eingeführt wurden, können als Ausgangspunkt gesehen werden. Die mechanochemische Aktivierung (blau markierter Bereich in Abbildung 47) führt hauptsächlich zu einer Oberflächenfunktionalisierung (Abbildung 38 c). Zu Beginn der ODHP-Reaktion sind diese B-O-Gruppen in der Lage, eine Wasserstoffabstraktion von Propan durchzuführen, was die hohe anfängliche katalytische Aktivität des kugelmühlenaktivierten Bornitrids erklärt (Abbildung 39 a). Unter den Reaktionsbedingungen sind die B-OH-Gruppen jedoch nicht stabil gegenüber einer weiteren Dehydratisierung. Bei höheren TOS werden immer mehr B-OH-Gruppen abgespalten, was zu Boroxidstrukturen und einer teilweisen Deaktivierung des Katalysators führt. Bei einer Reaktionstemperatur von 530 °C liegt Dibortrioxid in einer amorphen flüssigen Phase vor. Die Diffraktogramme (Abbildung 40 a) der verbrauchten kugelmühlenaktivierten Proben zeigen, dass nach der Katalyse kristalline Borsäure vorhanden ist. Aufgrund der geringen Menge an Boroxid-Spezies zu Beginn der katalytischen Versuche und nach ODHP (Abbildung 41 a) ist die Menge an geschmolzenem Dibortrioxid unter Reaktionsbedingungen eher gering. Infolgedessen durchläuft mechanochemisch aktiviertes hBN zwei verschiedene katalytische Zustände. Zunächst basiert die katalytische Aktivität auf den durch das Mahlen erzeugten B-O-Gruppen an der Oberfläche, anschließend bildet sich ein Flüssigphasenkatalysator mit flüssigem Dibortrioxid aus, was mit der Literatur übereinstimmt, wonach das Vorhandensein eines einzigen, isolierten aktiven Zentrums als unwahrscheinlich gilt.^[92]

Der grün markierte Bereich in Abbildung 47 symbolisiert den Umwandlungsprozess von kalziniertem Bornitrid. Im Vergleich zum kugelmühlenaktivierten Bornitrid führt eine Kalzinierung bei über 900 °C zur Bildung von kristallinen Boroxidarten (Abbildung 38 b). Zunächst werden die B-OH-Gruppen während der Kalzinierung dehydratisiert (Abbildung 41 d) (erkennbar an der Abnahme der B-OH-Streckschwingung ($\nu \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$)), was zu einer Vernetzung der Boroxideinheiten führt. Dieser Dehydratisierungsprozess wird auch von Venegas *et al.* durch einen Massenverlust in Form von Wasser des aktivierten Bornitrids dokumentiert.^[77] Bei einer Temperatur über 450 °C beginnt dieses Netzwerk zu schmelzen. Aufgrund des höheren Oxidationsgrades (siehe Abbildung 39 b) ist die Dicke der geschmolzenen Schicht größer und umgibt wahrscheinlich die Bornitridpartikel. Eine Sauerstofffunktionalisierung über ein Kalzinierungsverfahren führt somit vermutlich direkt zu einer flüssigen Phase. Diese Annahme wird von Liu *et al.* bestätigt, indem Dibortrioxid auf Borphosphat imprägniert und ebenfalls ein Schmelzprozess beobachtet wurde.^[189]

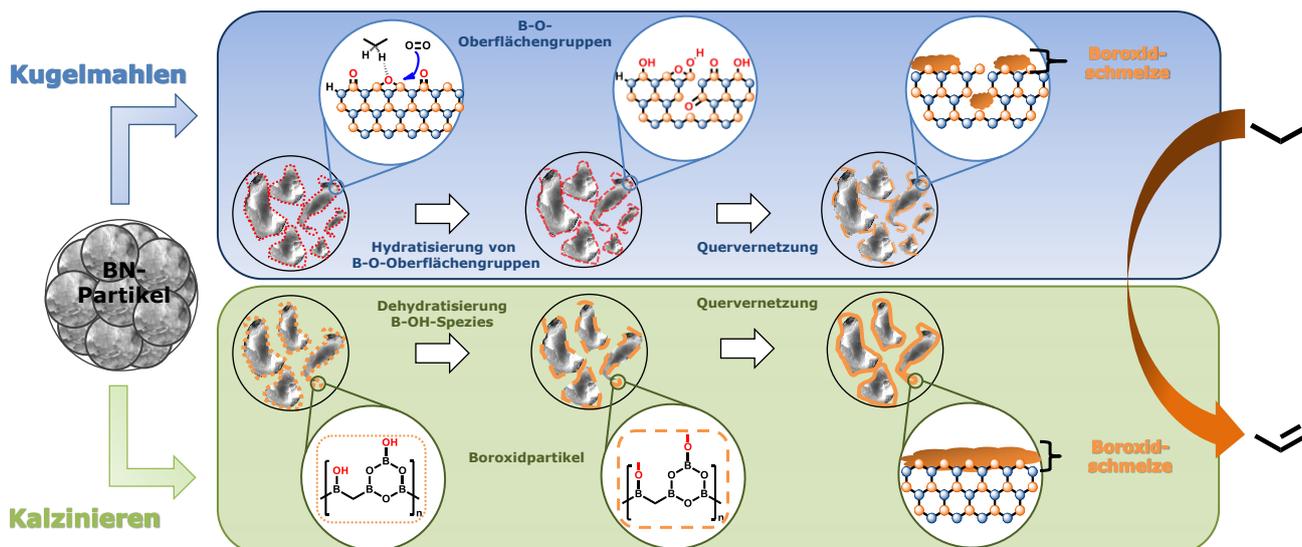


Abbildung 47: Oxidations- und Umwandlungsmechanismus von Bornitrid während der ODHP, a) für kugelmahlenes, aktiviertes hBN und b) für kalziniertes hBN. Bei Weg a) wird die Boroxidschmelze während der ODHP erzeugt, während die Schmelze bei Weg b) bereits zu Beginn der Reaktion vorhanden ist.

Vor dem Hintergrund der notwendigen Aktivierung von Bornitrid, die in verschiedenen Publikationen^[70,76] erwähnt wird, dem Nachweis einer dynamischen Oberflächenzusammensetzung des Katalysators während der ODHP und den vorgestellten Ergebnissen wird die oxidative Dehydrierung von Propan bei Reaktionstemperaturen über 450 °C durch eine geträgerte flüssige Boroxidphase katalysiert. Berücksichtigt man ferner, dass unbehandeltes Bornitrid keine Boroxidschicht bildet und bei der ODHP unter den gleichen Reaktionsbedingungen ein völlig anderes Selektivitätsprofil aufweist, ist es offensichtlich, dass eine flüssige Boroxidphase für die hohe Olefinselektivität des voraktivierten Bornitrids verantwortlich ist.

5.3. Mesoporöse Bornitride als Katalysator in der ODHP

Die mesoporösen Bornitride, welche über die im Abschnitt 5.1 vorgestellten Strategien synthetisiert wurden, werden auf ihre Anwendbarkeit als Katalysator für die ODHP getestet. Aufgrund des vergrößerten Porenvolumens, der höheren spezifischen Oberfläche und der damit verbundenen niedrigen Schüttdichte der Bornitride im Vergleich zu kommerziellem hBN wurde die Reaktorgeometrie verändert. Der Innendurchmesser wurde von 4 mm auf 7 mm erhöht, um die Strömungsgeschwindigkeit und damit verbunden der höhere Druckverlust bei höheren Volumenströmen zu kompensieren. Außerdem zeigte sich, dass hauptsächlich ein Dibortrioxid-Schmelzfilm für eine hohe Katalysatoraktivität und Olefinselektivität verantwortlich ist. Aus diesem Grund bedarf es einer oxidativen Aktivierung vor dem Einsatz von oxidationsstabilem hBN als Katalysator in der ODHP. Da jedoch nach den Charakterisierungsergebnissen der mesoporösen Bornitride hauptsächlich turbostratisches BN erhalten

wurde und in der Literatur die Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen aktiviert wurden^[89], wird zunächst eine Notwendigkeit einer Voraktivierung geprüft.

5.3.1. Polykondensierte und keramisch abgeleitete Bornitride in der ODHP

Polykondensierte sowie keramisch abgeleitete Bornitride können nach den Ergebnissen aus Abschnitt 5.2 als selbsttragende (engl. „self supporting catalysts“) Katalysatoren gesehen werden. Das bedeutet, dass sich der katalytisch aktive Schmelzfilm durch eine Oxidation des mesoporösen Materials selbst bildet. Entscheidend wird hierbei sein, wie stabil das mesoporöse BN gegenüber den Reaktionsbedingungen sein wird. Abbildung 48 zeigt die Katalysatortests der polykondensierten mesoporösen Bornitride, welche mit den Präkursorkombinationen Dibortrioxid/Harnstoff (Abbildung 48 a, BO_U-PCBN) und Borsäure/Melamin (Abbildung 48 b, BA_M-PCBN) synthetisiert wurden. Diese beiden Katalysatoren wurden ausgewählt, da sie die höchsten spezifischen Oberflächen besitzen ($180 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $219 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und damit eine höhere Katalysatoraktivität aufweisen sollten. Bei dem Katalysator BO_U-PCBN zeigt sich, dass gleich zu Beginn bei einer Temperatur von $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Propanumsatz von ca. 1-5 % detektiert werden kann (Abbildung 48 a) und dieser Umsatz bis zu einer Reaktionszeit von 15 h erhalten bleibt. Das gleiche gilt für die Propylen- und die Ethylenselektivität. Die Selektivität liegt bei ca. 90 % für Propylen und ca. 9 % für Ethylen. Diese Beobachtungen legen nahe, dass sich der aktive Schmelzfilm bereits in den ersten Minuten unter Reaktionsbedingungen bildet. Das gleiche Bild ergibt sich bei BA_M-PCBN (Abbildung 48 b). Somit ist bei den mesoporösen Bornitriden keine oxidative Vorbehandlung notwendig. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf $530 \text{ }^\circ\text{C}$ führt zu einer Erhöhung des Umsatzes auf ca. 12 %. Das entspricht einer Aktivitätssteigerung um den Faktor 2,4. Gleichzeitig steigt die Selektivität bzgl. Ethylen (von 9 % auf 14 %) und CO (von 2 % auf 5 %), während die Propylenselektivität auf 80 % sinkt. Die katalytische Aktivität und Selektivität der mesoporösen Bornitride ist weitgehend vergleichbar mit der katalytischen Leistung von Sauerstoff-aktiviertem hBN (vgl. Abbildung 40). Allerdings ist die massenbezogene Olefinproduktivität der mesoporösen Katalysatoren erhöht. Diese steigt im Vergleich zu Sauerstoffaktivierten hBN von 0,15 bis $0,30 \text{ g}_{\text{Olefin}} \text{ g}_{\text{Katalysator}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ auf bis zu $1,1 \text{ g}_{\text{Olefin}} \text{ g}_{\text{Katalysator}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ bei den PCBN-Katalysatoren.

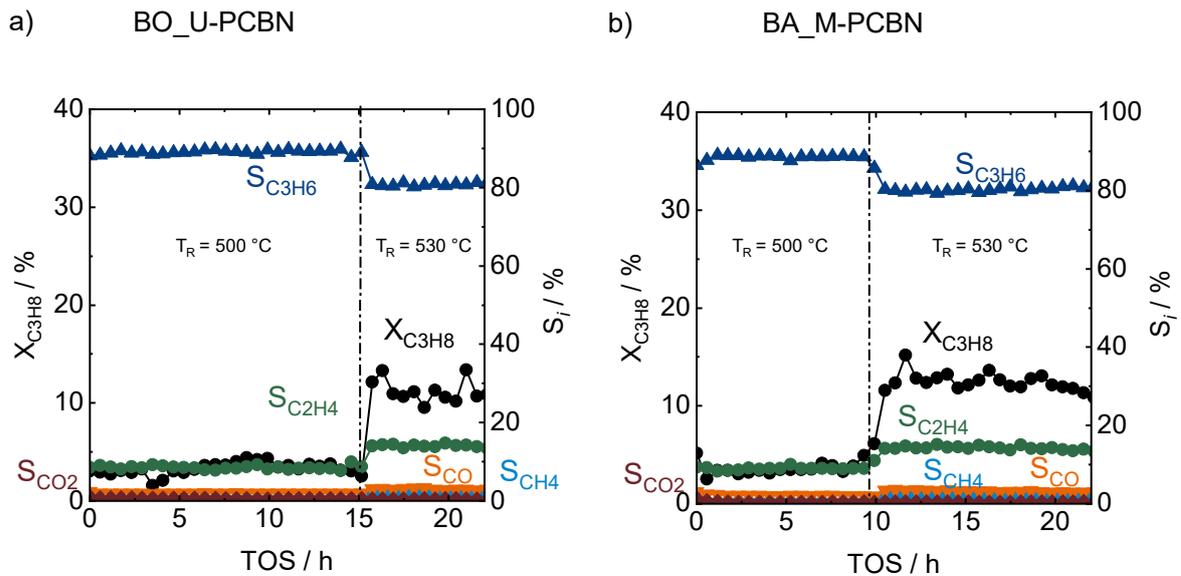


Abbildung 48: Ergebnisse des Katalysatorrttest für PCBN, a) PCBN aus der Präkursorkombination Dibortrioxid und Harnstoff und b) PCBN aus der Präkursorkombination Borsäure und Melamin (Reaktionsbedingungen: 500 °C bis 530 °C, 30 vol.-% C_3H_8 , 15 vol.-% O_2 , Inertgas N_2 , $\dot{V}_{\text{gesamt}} = 40\text{ mL min}^{-1}$ (STP), $m_{\text{Kat}} = 150\text{ mg}$, $L_{\text{Schüttung}} = 2,2\text{ cm}$).

Abbildung 49 zeigt die Ergebnisse der Charakterisierung der mesoporösen Bornitride nach dem Katalysatorrttest. Insgesamt wurden ATR-, XRD- und N_2 -Physisorptionsuntersuchungen zur Beurteilung von Katalysatorveränderungen durchgeführt. In den ATR-Spektren ist ersichtlich, dass nach der Katalyse die B-O-Deformationsschwingung bei 1190 cm^{-1} sowie die BOH-Valenzschwingung bei 3200 cm^{-1} signifikant hervortreten (Abbildung 49 a). Dies spricht für eine Oxidation des turbostratischen BNs während der ODHP. Interessanterweise ist bei beiden PCBN-Katalysatoren im Wellenzahlenbereich zwischen 2240 und 2270 cm^{-1} eine Schwingung zu erkennen, welche der Valenzschwingung von BH_x -Spezies zugeordnet werden kann (Abbildung 49 a). Die Existenz einer solchen funktionellen B-H-Gruppe unterstützt die Hypothese, dass die ODH von Propan radikalische Zwischenstufen durchlaufen muss^[80], da lediglich Wasserstoffradikale zu der Ausbildung einer BH-Funktionalität führen können. Die spezifische Oberfläche und das totale Porenvolumen beider PCBN-Katalysatoren verkleinern sich nach erfolgter ODHP. Die spezifischen Oberflächen sinken von $180\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ auf $20\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (BA_M-PCBN) und von $219\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ auf $10\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (BO_U-PCBN) ab. Zudem sinkt das Mesoporenvolumen ebenfalls von $0,44\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ bzw. $0,47\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ auf unter $0,01\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ bei beiden Katalysatoren ab. (Abbildung 49 b). Mit einer Fläche von unter $20\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ und einem Porenvolumen von $0,01\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ sind sowohl die spezifische Oberfläche als auch das totale Porenvolumen kleiner als bei kommerziellem hBN. Die Oxidation zu B_2O_3 ist anscheinend so stark, dass eine Restrukturierung des Materials einsetzt und somit die Verringerung der Porosität verursacht. Dies wird auch in den Pulverdiffraktogrammen von beiden Katalysatoren deutlich, allerdings sind neben den Reflexen von Boroxid-Strukturen auch weiterhin Reflexe, welche BN zugeordnet werden können, ersichtlich. Somit kann eine vollständige Oxidation der Materialien ausgeschlossen werden.

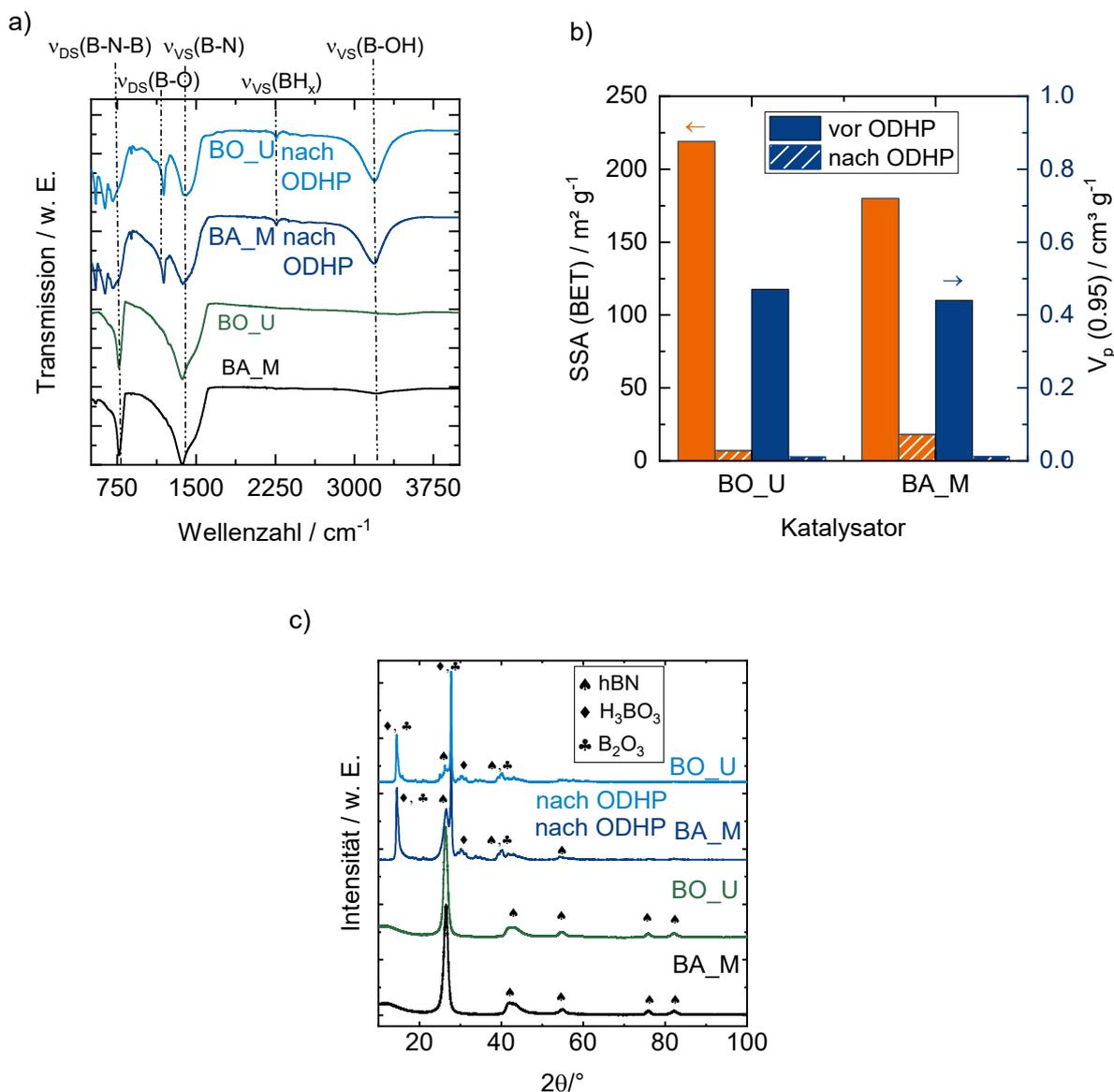


Abbildung 49: Charakterisierungsergebnisse nach der ODHP von PCBN-Katalysatoren, a) ATR-Spektren, b) Spezifische Oberfläche und Mesoporenvolumen, c) XRD-Diffraktogramme.

Keramik-abgeleitete Bornitride (CDBN) besitzen im Vergleich zu den polykondensierten Bornitriden eine höhere spezifische Oberfläche sowie eine größere Porosität ($\sim 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $0,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ für polykondensiertes BN und zwischen 550 bis $850 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $0,7$ bis $1,1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ für keramisch-abgeleitetes BN). Allerdings legen die XRD-Untersuchungen nahe, dass die Kristallinität der CDBN- im Vergleich zu den PCBN-Katalysatoren weniger stark ausgeprägt ist, da die Halbwertsbreite des 002-Reflexes bei $26,8^\circ/2\theta$ bei CDBN-Katalysatoren breiter ist als bei PCBN-Katalysatoren. Somit wären die CDBN-Katalysatoren für eine Oxidation affiner. Abbildung 50 zeigt in Abhängigkeit der Zeit den Umsatz von Propan sowie die Produkt-Selektivitäten der verschiedenen CDBN- Katalysatoren. Wie aus Abschnitt 5.1.2 hervorgeht, wird die Kristallinität von CDBN sukzessive mit höhere Chlorierungstemperatur erhöht (ersichtlich aus der abnehmenden Halbwertsbreite des 002-Reflexes von hBN (Abbildung 29 d)). Aus diesem Grund wurde der Katalysortest mit CDBN durchgeführt, welche bei den verhältnismäßig hohen

Chlorierungstemperaturen 950 °C, 1000 °C und 1050 °C erhalten wurden (Abbildung 50 a -c). Im Gegensatz zu PCBN wurde die Katalysatormasse auf 50 mg anstelle von 150 mg begrenzt, um ein gleiches Volumen der Katalysatorschüttung zu erreichen. Zu Beginn der katalytischen Aktivitätstests wird für CDBN_950 ein Umsatz von 13 % detektiert (Abbildung 50 a). Allerdings kann in den ersten 2-3 h eine Desaktivierung des Katalysators beobachtet werden. Der Umsatz fällt über die ersten 3 h TOS auf 5 % ab. Die Selektivität zu Propylen steigt mit fallendem Umsatz von 80 % auf 85 %, während die Selektivität zu Ethylen von 12 % auf 10 % fällt. Zudem sinkt auch die Selektivität von CO von 5 % auf 2 % (Abbildung 50 a). Eine Reduktion des Umsatzes kann auch bei dem CDBN, welches bei 1000 °C synthetisiert wurde, beobachtet werden. Allerdings ist die Anfangsaktivität sowie die Steigung der Umsatzkurve in den ersten 3 h TOS geringer als bei CDBN_950 (Abbildung 50 b). Bei CDBN_1050 ist keine signifikante Desaktivierung zu erkennen (Abbildung 50 c). Allerdings liegt hier schon zu Beginn der Propanumsatz bei lediglich ca. 5 %. Die Selektivitäten aller drei CDBN-Katalysatoren sind ungefähr gleich unter Beachtung des Propanumsatzes. Einen Einfluss der Chlorierungstemperatur auf die Selektivität ist somit nicht zu beobachten.

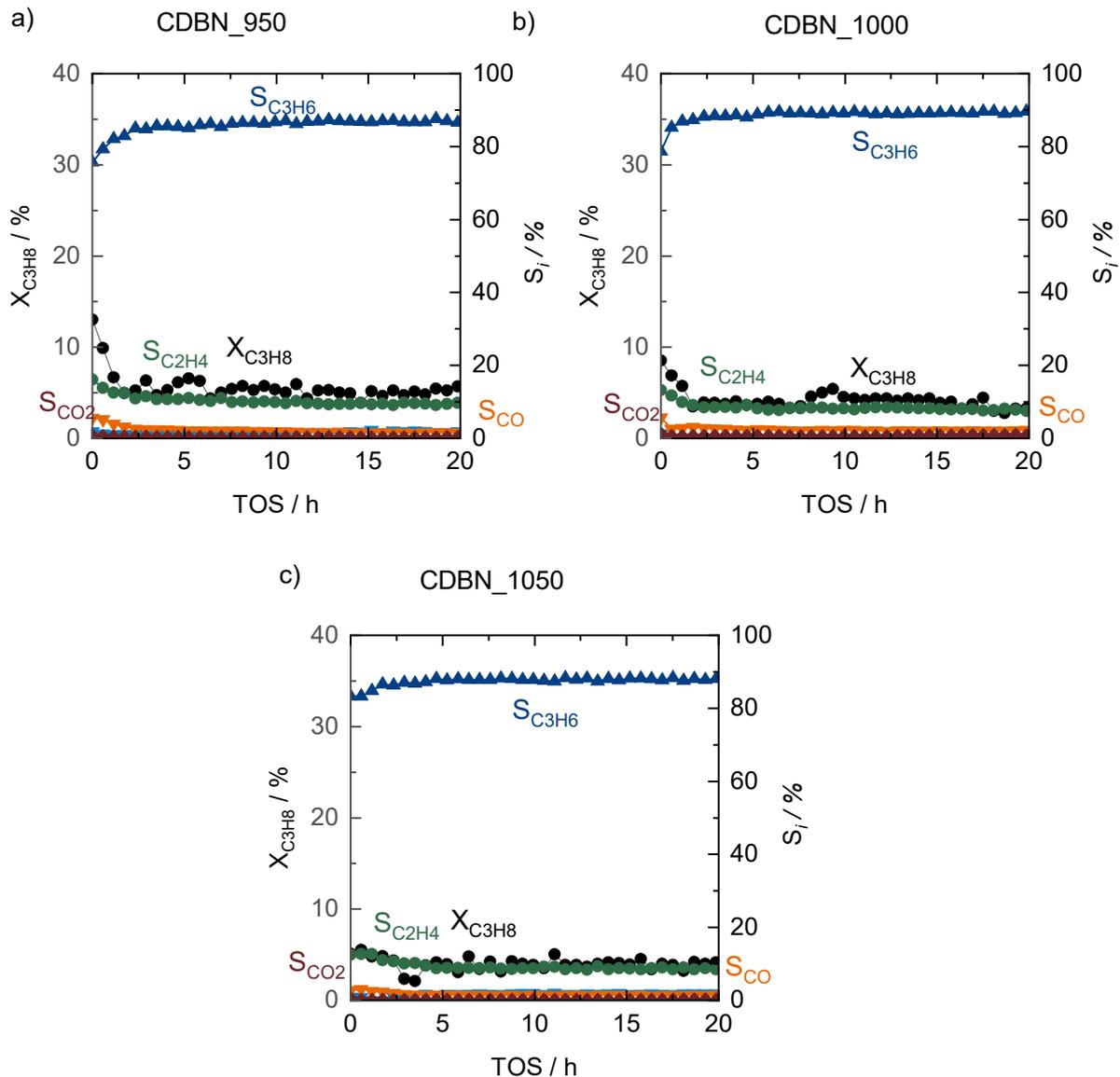


Abbildung 50: Ergebnisse des Katalysatorortests für CDBN-Katalysatoren, welche bei unterschiedlichen Chlorierungstemperaturen synthetisiert wurden, a) 950 °C, b) 1000 °C und c) 1050 °C (Reaktionsbedingungen: 500 °C, 30 vol.-% C₃H₈, 15 vol.-% O₂, Inertgas: N₂, $\dot{V}_{\text{gesamt}} = 40 \text{ mL min}^{-1}$ (STP), $m_{\text{Kat}} = 50 \text{ mg}$, $L_{\text{Schüttung}} = 2,2 \text{ cm}$).

Um die Deaktivierung besser verstehen zu können, wurden die für die Katalyse angewendeten CDBN-Katalysatoren mittels ATR-Spektroskopie, Röntgendiffraktometrie sowie mit Hilfe der N₂-Physisorption untersucht. Abbildung 51 zeigt die Untersuchungsergebnisse von CDBN_1000 °C. Die ATR-Spektren zeigen eine Oxidation des Materials zu Boroxiden. Die BOH-Valenzschwingung bei 3200 cm⁻¹ ist im Gegensatz zum ursprünglichen Material nach der Reaktion erkennbar. Zudem verkleinern sich auch die Banden-Intensitäten der BNB-Deformations- sowie der BN-Valenzschwingung bei 776 cm⁻¹ bzw. 1360cm⁻¹ (Abbildung 51 a). Der CDBN-Katalysator zeigt eine Reduzierung der spezifischen Oberfläche von 860 m² g⁻¹ zu 5 m² g⁻¹. Ein Vergleich zu polykondensiertem BN zeigt, dass CDBN gegenüber den Reaktionsbedingungen der ODHP bei 500 °C nicht stabil ist. Dies wird auch in den Diffraktogrammen deutlich (Abbildung 51 c). Während vor der Reaktion keine Boroxidspezies im Diffraktogramm zu

erkennen sind, treten diese nach der Katalyse hervor. Im Gegensatz dazu sind die vor der Katalyse signifikanten Reflexe von turbostratischem BN nach der Katalyse nicht mehr erkennbar (Abbildung 51 c). Zusammengenommen sprechen die Charakterisierungsergebnisse dafür, dass nur noch ein geringer Teil an BN nach der Katalyse vorhanden ist.

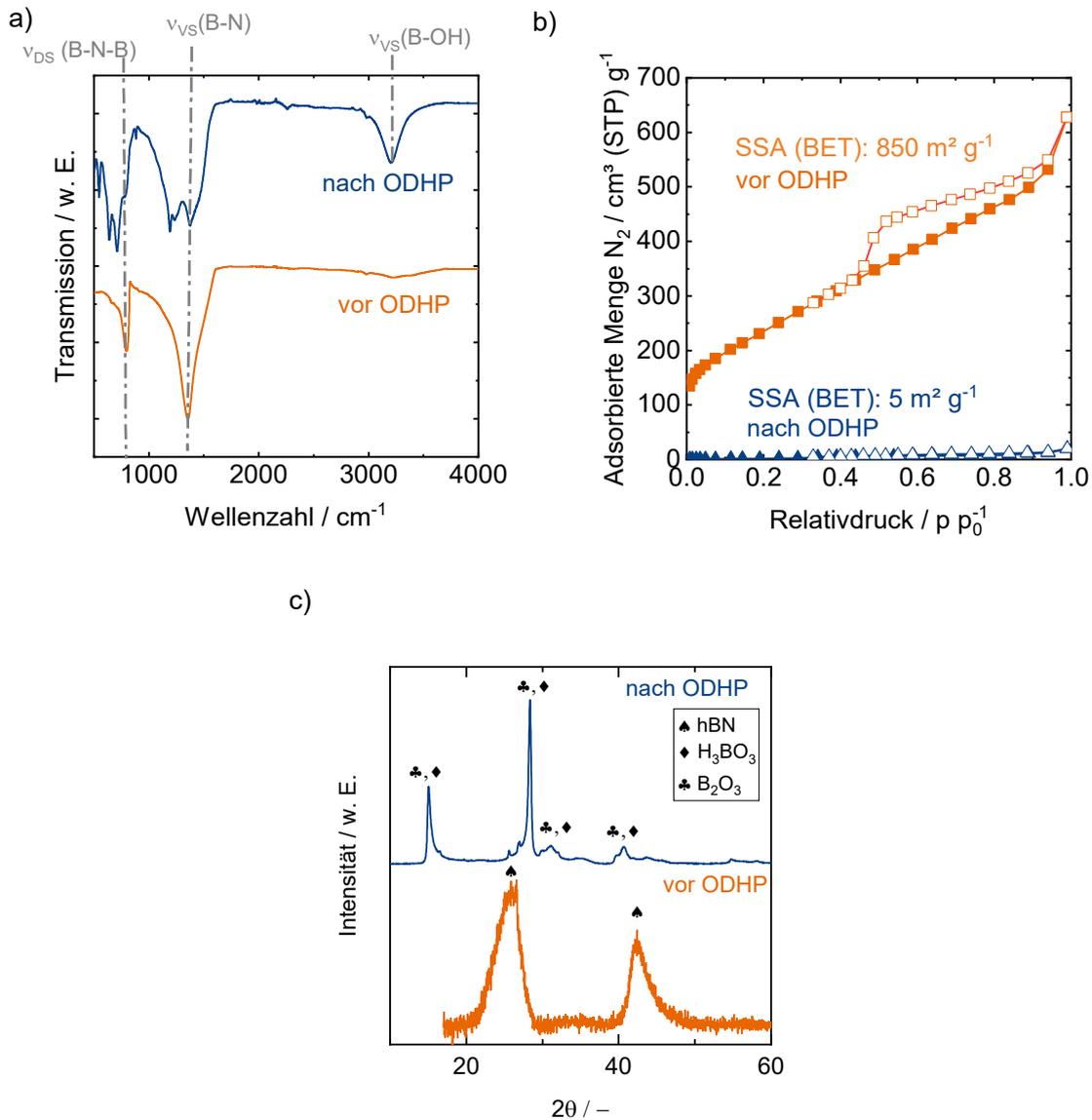


Abbildung 51: Charakterisierungsergebnisse nach der ODHP des Katalysators CDBN_1000, a) ATR-Spektren, b) Spezifische Oberfläche und Mesoporenvolumen, c) XRD-Diffraktogramme.

Weder polykondensiertes Bornitrid noch CDBN besitzt eine ausreichend hohe Stabilität in der ODHP. Der Spagat zwischen einerseits einer kontrollierten Oxidation von Bornitrid zu einem aktiven Dibortrioxid-Schmelzfilm und andererseits dem Erhalt eines stabilen BN-Trägers scheint mit turbostratischem Bornitrid als Ausgangsmaterial nur schwer zu realisieren. Turbostratisches BN wird während der ODHP zu Dibortrioxid oxidiert. Dabei ist polykondensiertes BN stabiler als CDBN, welches nahezu vollständig zu Dibortrioxid oxidiert wird. Erschwerend kommt die Tatsache hinzu, dass reines

Dibortrioxid zudem über die Bildung volatiler Propyl- oder Ethyl-Borate, welche aus der Reaktion von Propylen bzw. Ethylen mit Dibortrioxid in Gegenwart von Wasser entstehen können, aus dem Katalysatorbett kontinuierlich ausgetragen wird. Die beiden Materialien sind somit nicht als Katalysatoren für die ODHP geeignet. Um einen boroxidbasierten Katalysator mit hoher Oberfläche zu erhalten bedarf es eines stabilen Trägers, welcher zudem nicht oder nur geringfügig das Selektivitätsmuster des Dibortrioxid-Schmelzfilms beeinflusst. Zudem bedarf es einer chemischen Fixierung des Schmelzfilms, um die Bildung volatiler Borate zu verhindern.

5.3.2. sBN als Katalysator in der oxidativen Dehydrierung von Propan

Mit Hilfe von Amminboran (AB) kann BN auf ein Trägermaterial aufgebracht werden. Dabei stellt sich die Frage, welchen Einfluss der Träger, die Beladung an AB und die Pyrolysetemperatur auf die katalytische Aktivität und Selektivität in der ODH von Propan besitzt. Um mögliche Einflussfaktoren zu evaluieren, wurden die Materialien, welche nach der Strategie in Abschnitt 5.1.3 synthetisiert wurden, in der ODHP für eine Zeit von mindestens acht Stunden getestet.

Variation des Silicatträgers

Insgesamt wurden drei Silicatträger, zwei sich in ihrer Partikelgröße unterscheidenden pyrogene Kieselsäuren mit einer externen Porosität sowie ein amorphes Kieselgel mit einer internen Porosität, benutzt. Abbildung 52 zeigt die Ergebnisse des Katalysortests. BN auf der pyrogenen Kieselsäure pSiO₂_I zeigt eine ca. 6 h dauernde Einlaufphase des Katalysators, in der der Umsatz von 2,2 % auf 16 % steigt. Aufgrund der reduzierenden Bedingungen während der Pyrolyse sind die Ecken und Kanten des geträgerten Bornitrids zunächst mit Wasserstoff abgesättigt. Der Wasserstoff muss dementsprechend erst entfernt werden und anschließend muss BN mittels Gasphasensauerstoff oxidiert werden, um einen aktiven Schmelzfilm zu erzeugen. Interessant ist, dass in den ersten 2 h TOS kein Ethylen gebildet wird (Abbildung 52 a), sondern nur Propylen ($S_{C_3H_6} \sim 91\%$) und Totaloxidationsprodukte ($S_{CO} \sim 7\%$ und $S_{CO_2} \sim 2\%$) als Produkte entstehen. Anschließend sinkt die CO-Selektivität (von 7 % auf 2 %) und die von Ethylen steigt (von 0 % auf ca. 9 %). Gleichzeitig erhöht sich die Olefinselektivität auf ca. 97 %. Nach ca. 4 h erfolgt eine Reduktion der Propylenselektivität und die CO-Selektivität steigt wieder an (Abbildung 52 a). Ab diesem Zeitpunkt liegt der Umsatz konstant bei ca. 15 % und ist über 4 h stationär. Die Olefinselektivität liegt bei ca. 90 %. Ein Vergleich zeigt, dass das auf der pyrogenen Kieselsäure mit kleineren Primärpartikeln (pSiO₂_II) geträgerte BN von Beginn der Reaktion an einen stationären Zustand erreicht und dieser mindestens 8 h anhält (Abbildung 52 b). Der Umsatz liegt mit 10 % etwas geringer als bei dem BN, welches die pyrogene Kieselsäure mit größeren Primärpartikel. (pSiO₂_I) als Träger besitzt. Dementsprechend liegt die Propylenselektivität etwas höher bei ca. 85 % (Abbildung 52 b). Auch könnte Druckverlust in diesem Zusammenhang eine Rolle spielen. Das auf amorphem Kieselgel (SiO₂_gel) geträgerte BN zeigt ebenfalls eine Einlaufphase. Diese ist mit 3 h kürzer als die der

pyrogenen Kieselsäure. Zudem wird in der Einlaufphase mit steigendem Propanumsatz mehr CO (3 % versus 10 %) und Ethylen (10 % versus 14 %) als Nebenprodukte gebildet (Abbildung 52 c). Ein stationärer Zustand wird nach 3 h erreicht, wobei sowohl die Propylen- und die Olefinselektivität als auch der Propanumsatz in etwa der Katalysatorperformance des auf pyrogener Kieselsäure (pSiO₂_I) geträgerten BN's entsprechen.

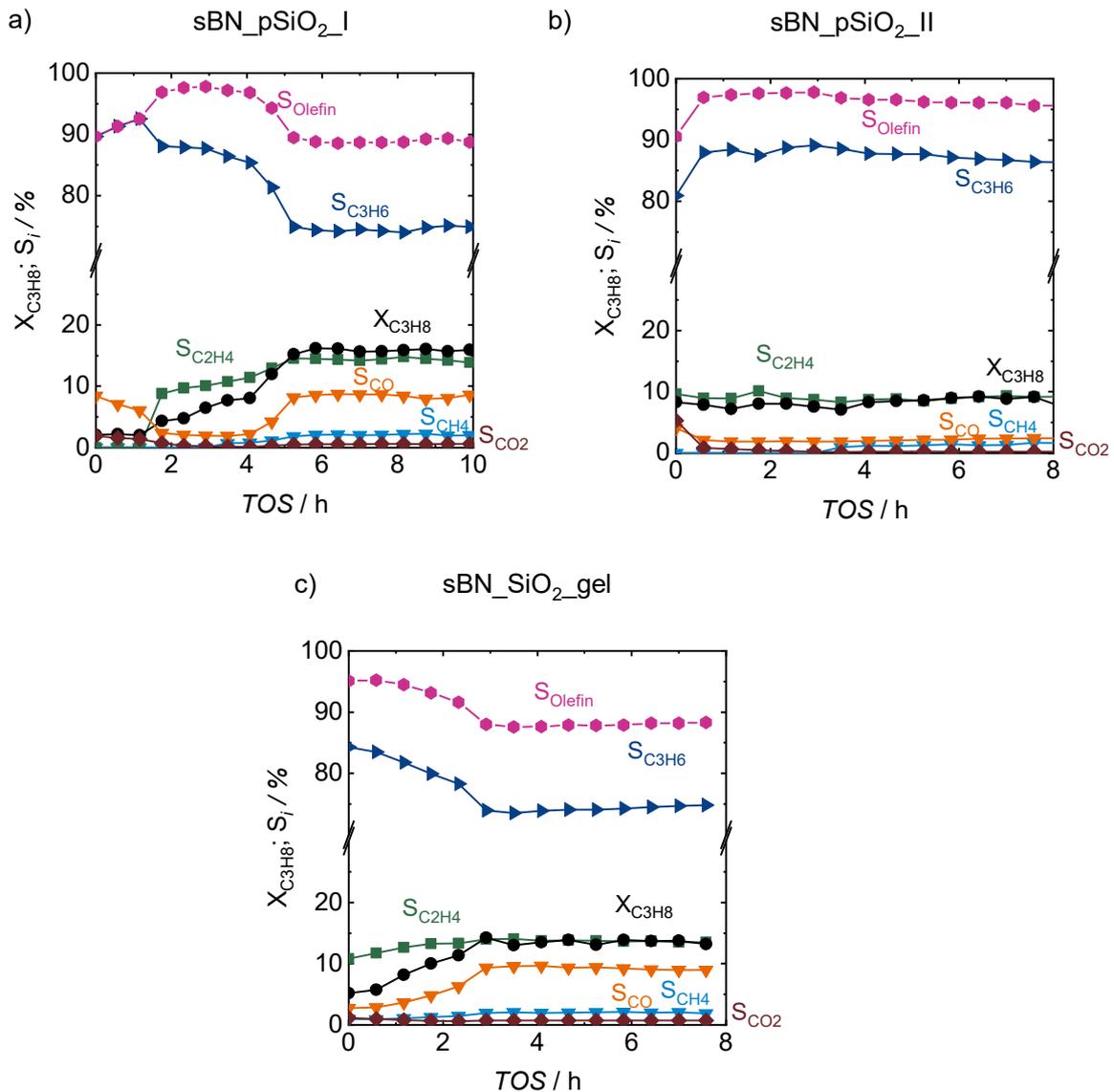


Abbildung 52: Ergebnisse des Katalysatorstest für sBN mit unterschiedlichen Silica-Trägern, a) Pyrogene Kieselsäure pSiO₂_I, b) Pyrogene Kieselsäure pSiO₂_II und c) Amorphes Kieselgel (Reaktionsbedingungen: 500 °C, 30 vol.-% C₃H₈, 15 vol.-% O₂, Inertgas N₂, \dot{V}_{gesamt} = 40 mL min⁻¹ (STP), m_{kat} = 150 mg).

Im Vergleich zu den PCBN- und CDBN-Katalysatoren kommt es bei diesen Katalysatoren zu keiner Desaktivierung, sondern es wird zunächst eine Einlaufphase beobachtet, indem eine Oxidation von BN erfolgt, um einen aktiven Dibortrioxid-Schmelzfilm aufzubauen. Trotzdem benötigen die geträgerten sBN-Katalysatoren keine separate oxidative Aktivierung. In Abbildung 53 sind die

Charakterisierungsergebnisse nach der ODHP gezeigt. Die ATR-Spektren zeigen bei allen drei Katalysatoren signifikante BN-Valenzschwingungen ($\sim 1360\text{ cm}^{-1}$), jedoch ist diese kleiner als vor der Katalyse. Aufgrund der angenommenen Ausbildung des Boroxidschmelzfilms ist dies jedoch erwartbar (Abbildung 53 a). Interessant ist, dass keine BOH-Valenzschwingung ($\sim 3200\text{ cm}^{-1}$) sichtbar ist. Es ist anzunehmen, dass BOH-Spezies nach der Katalyse vorhanden sind, da B-O-Gruppen des Schmelzfilms eine C-H-Aktivierung des Propans bewirken und sich somit BOH-Gruppen ausbilden. Eine B-O-Deformationsschwingung (1190 cm^{-1}) wird durch die intensive Si-O-Si-Valenzschwingung (1077 cm^{-1}) überlagert. Die Abbildung 53 b) zeigt die Veränderung der spezifischen Oberfläche und des totalen Porenvolumens vor und nach erfolgtem Katalysatortest. Bei allen drei Katalysatoren verkleinert sich die spezifische Oberfläche nach der Katalyse. Bei auf pyrogener Kieselsäure geträgerten BN reduziert sich die Oberfläche von $112\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ($\text{pSiO}_2\text{_I}$) bzw. von $80\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ($\text{pSiO}_2\text{_II}$). Bei dem Katalysator mit Kieselgel als Trägermaterial ($\text{SiO}_2\text{_gel}$) ist die Oberflächenverkleinerung am stärksten ausgeprägt. Die spezifische Oberfläche reduziert sich von $194\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ nach der ODHP. Die Verkleinerung der Oberfläche wird mit der Erstarrung des hypothetischen Dibortrioxidfilms einhergehen. Das Mesoporenvolumen reduziert sich ebenfalls nach der ODHP (Abbildung 53 b). Bei den Katalysatoren mit pyrogener Kieselsäure als Trägermaterial wird eine Verkleinerung von $0,29\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ auf $0,11\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ($\text{pSiO}_2\text{_I}$) bzw. von $0,17\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ auf $0,04\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ($\text{pSiO}_2\text{_II}$) registriert. Die kleinste relative Abnahme, ca. 25 % im Bezug zum Mesoporenvolumen vor der ODHP, wurde bei dem Katalysator mit Silicagel als Trägermaterial festgestellt ($0,432\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ vor der ODHP und $0,321\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ nach der ODHP).

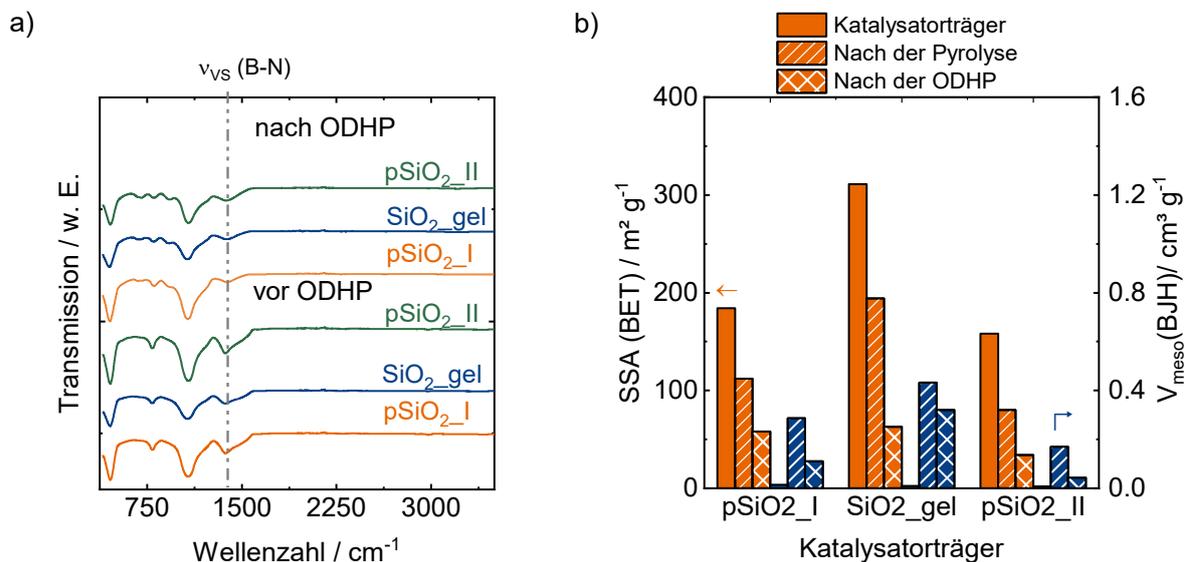


Abbildung 53: Charakterisierungsergebnisse von sBN mit unterschiedlichen Silica-Trägern, a) ATR-Spektren und b) spezifische Oberfläche und Mesoporenvolumen ermittelt durch die N_2 -Physisorptionsanalytik.

Entgegen der PCBN- und CDBN-Katalysatoren zeigt geträgertes BN eine höhere katalytische Aktivität in der ODHP und keine Desaktivierung in den ersten 8 bis 10 h. Zwar verkleinert sich die spezifische Oberfläche während der Katalyse, allerdings bleibt entgegen der CDBN-Katalysatoren die ursprüngliche

Textur in großen Teilen erhalten. Entgegen der erkennbaren Boroxid-Schwingungen in den ATR-Spektren der PCBN- und CDBN-Katalysatoren ist nur eine Schulter der B-O-Deformationsschwingung bei den geträgerten BN-Katalysatoren erkennbar. Dies spricht für eine geringe Oxidation und damit einen dünnen Schmelzfilm an Bortrioxid. Dieser dünne Film, verbunden mit der Oxidationsstabilität des Bornitrids auf dem Silicaträger könnte ein Schlüssel für einen aktiven und auch gleichzeitig stabilen Katalysator sein.

Variation der Borbeladung

Eine Variation der Borbeladung erfolgte, indem unterschiedliche Mengen an AB auf die pyrogene Kieselsäure (PSiO₂_I) imprägniert und anschließend pyrolysiert wurden. Mit einem geringen Massenanteil an Bor von 1,9 wt.-% bis 3,4 wt.-% wird nur eine kurze Einlaufphase von unter 2 h festgestellt (Abbildung 54 a und b). Anschließend werden Propanumsätze von fast 30 % detektiert. Entgegen den Beobachtungen der Trägervariation kommt es mit steigender Reaktionszeit bei einer niedrigen Massenanteil an Bor zu einer kontinuierlichen Desaktivierung des Katalysators. Nach 20 h TOS liegt der Propanumsatz nur noch bei knapp 20 %. Ein stationärer Zustand wird selbst nach 20 h nicht erreicht. Mit den fallenden Umsätzen steigt gleichzeitig die Olefinselektivität (von 75 % auf 82 %) an. Der Verlauf des Propanumsatzes Abbildung 54 a) und b) ist vergleichbar mit dem der CDBN-Katalysatoren. Es scheint, dass eine geringe Beladung an AB zwar einen hochaktiven dafür aber instabilen Katalysator ergibt. Womöglich sind Lewis-saure SiO₂-Gruppen in der Lage eine Oxidation zu Dibortrioxid zu forcieren. Da Dibortrioxid selbst Lewis-saure Eigenschaften besitzt kann die Stabilität von dieser Spezies auf Silica bezweifelt werden, weswegen ein kontinuierlicher Austrag von sich bildenden volatilen Boraten und damit einhergehend eine kontinuierliche Umsatzminderung stattfindet. Diese These würde auch erklären, warum sich bei einem höheren Massenanteil an Bor (ab 7,7 wt.-%) ein anderes Bild ergibt. Ab diesem Boranteil wird eine Einlaufphase beobachtet, in welcher der Umsatz kontinuierlich ansteigt, bis ein stationärer Zustand erreicht wird. Dabei ist festzustellen, dass unabhängig von der Beladung die Einlaufphase immer ca. 5 h beträgt. Das zeigt, dass vermutlich immer ungefähr dieselbe Menge an Bornitrid zu Dibortrioxid oxidiert wird. Anschließend stellt sich bei allen drei Beladungen (Abbildung 54 c - e), ein stationärer Zustand ein, welcher bis zu 20 h TOS anhält. Bei einem Massenanteil von 7,7 wt.-% wird die höchste stationäre Katalysatoraktivität nach der Einfahrphase mit einem Umsatz von 15 % detektiert. Dabei liegt die Olefinselektivität bei knapp 90 %. Mit einem höheren Massenanteil resultieren dagegen kleinere Umsätze um die 10 % (Abbildung 53 d und e). Somit kann durch einen höheren Massenanteil an Bor bzw. Bornitrid keine Erhöhung der Katalysatoraktivität bewirkt werden. Diese Tatsache kann zwei Ursachen zu Folge haben. Durch den sich bildenden Schmelzfilm kann eine Verringerung der spezifischen Oberfläche erfolgen und dadurch resultiert eine Verringerung des Umsatzes. Allerdings würde diese Hypothese nicht erklären, warum es zu einer Desaktivierung bei kleinen Borbeladungen (1,9 wt.-% und 3,4 wt.-%) kommt. Die Verringerung der

Aktivität kann nur auf einen Verlust an Bor begründet werden. Es scheint, dass bei einem größeren Massenanteil an BN nur ein gewisser Teil zu Dibortrioxid oxidiert wird und BN anschließend auch in der Lage ist, diesen Schmelzfilm auf der Katalysatoroberfläche zu stabilisieren und ein Austrag zu verhindern. Bei einer thermischen Aktivierung von hexagonalem Bornitrid zeigten Untersuchungen, dass an den Stickstoffkanten von hBN Boroxide über koordinative Sauerstoffbindungen stabilisiert werden können.^[121] Dieser Effekt könnte auch hier vorliegen und erklären, warum es ab einem bestimmten Bornitridanteil zu einer Stabilisierung des Schmelzfilms kommt. Interessanterweise kann durch eine höhere Beladung an AB gezielt die Propylenselektivität erhöht werden. Am deutlichsten wird dies in der sprunghaften Verringerung der CO-Selektivität (von 8 % auf 3 %) mit einem steigenden Massenanteil an Bor (zwischen 7,8 wt.-% und 9,2 wt.-%). Es scheint, dass die Lewis-sauren Zentren der pyrogenen Kieselsäure die C-C-Spaltung des Propans fördern. Durch eine höhere Bornitridbeladung werden diese Zentren blockiert und die Selektivität zu Propylen gesteigert.

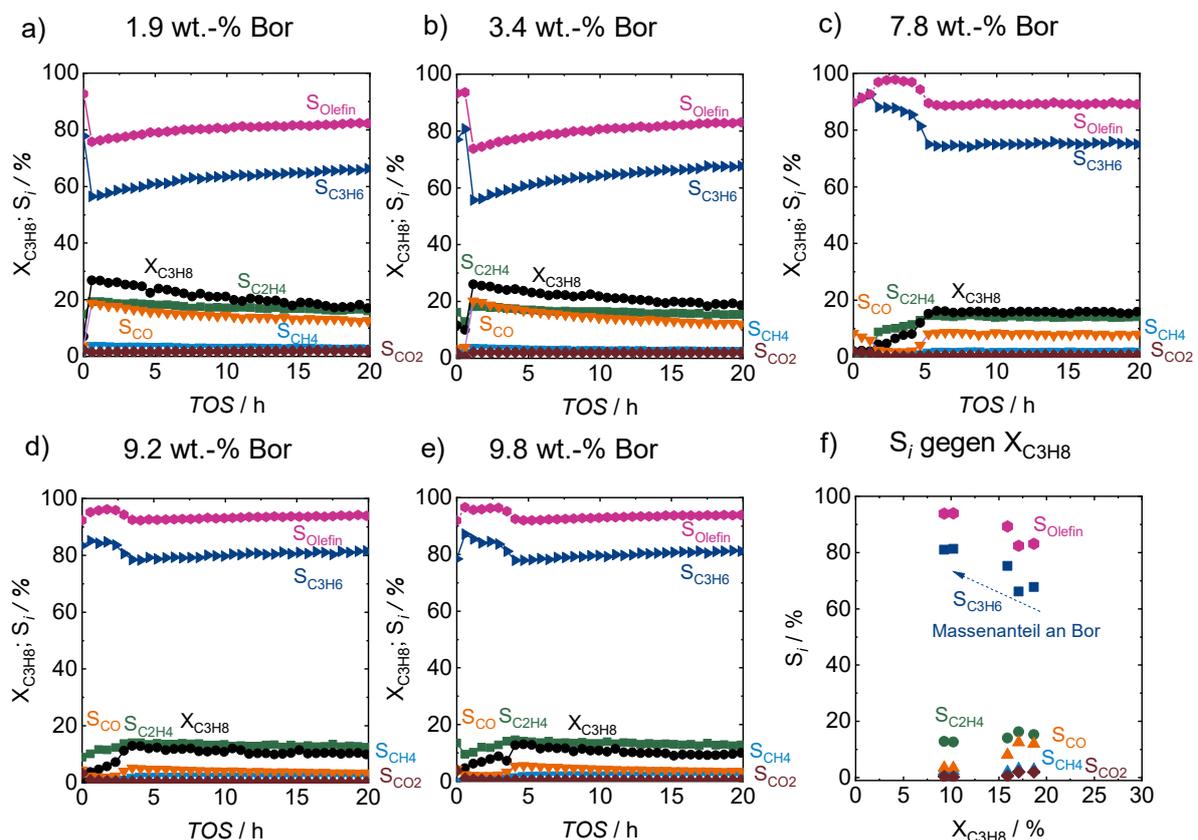


Abbildung 54: Ergebnisse der Katalysortests der mit unterschiedlichen Massenanteilen an Bor gestesteten Katalysatoren (a-e) (Ermittlung der Massenanteile über ICP-OES-Analysen). Bei höheren Massenanteilen (ab 7,8 wt.-%) ist die y-Achse zur besseren Übersichtlichkeit in einem Bereich zwischen 20 % und 80 % unterbrochen, f) zeigt eine Zusammenstellung der Ergebnisse im S/U-Diagramm (Reaktionsbedingungen: 500 °C, 30 vol.-% C_3H_8 , 15 vol.-% O_2 , Intergas N_2 , $\dot{V}_{gesamt} = 40 \text{ mL min}^{-1}$ (STP), $m_{Kat} = 150 \text{ mg}$).

Um einige Hypothesen erhärten zu können, welche im Rahmen der Diskussion des Katalysortest aufgefunden sind, wurden die Katalysatoren auch nach der ODHP charakterisiert. Nach erfolgter Katalyse ist bei allen fünf Katalysatoren auch weiterhin eine BN-Valenzschwingung ($\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$) in den

ATR-Spektren erkennbar, was darauf hindeutet, dass es zu keiner Totaloxidation zu Dibortrioxid gekommen ist (Abbildung 55 a). Allerdings ist die BN-Valenzschwingung für einen Massenanteil von 9,2 wt.-% flächenmäßig größer als bei einem Massenanteil von 9,8 wt.-% an Bor. Das heißt, dass die Korrelation dieser Bande mit dem Anteil der Masse an Bor nach der ODHP nicht bestehen bleibt. Der Katalysator mit einem Massenanteil von 9,2 wt.-% an Bor zeigt als einziger auch eine intensive B-OH-Valenzschwingung ($\sim 3200\text{ cm}^{-1}$) (Abbildung 55 a). Bei den anderen Katalysatoren tritt diese nur schwach hervor. Allerdings bedeutet die Existenz dieser Bande, dass Boroxid-Spezies gebildet werden und diese sind nachweislich für die hohe Olefinselektivität verantwortlich. Die Pulverdiffraktogramme bestätigen die Resultate der ATR-Spektroskopie. Auch unterscheidet sich die Probe mit einem Massenanteil von 9,2 wt.-% an Bor von den anderen Katalysatoren, wobei Reflexe, welche Borsäure zugeordnet werden können ersichtlich sind (Abbildung 55 b). Generell sind die breiten Reflexe bei $22^\circ/2\theta$ bei allen geträgerten BN-Katalysatoren auf die Existenz von kleinen Kristalliten an turbostratischem BN zurückzuführen. Die Existenz dieser Reflexe nach der Katalyse beweist aber, dass geträgertes BN unter Reaktionsbedingungen stabil ist. Die spezifische Oberfläche sowie die totalen Porenvolumina verkleinern sich bei allen Katalysatoren. Die kleinste spezifische Oberfläche resultiert mit dem größten Massenanteil an Bor (9,8 wt.-%). So wird nach der Katalyse eine spezifische Oberfläche von $20\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ($138\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ vor der Katalyse) für einen Massenanteil an Bor von 9,8 wt.-% erhalten.

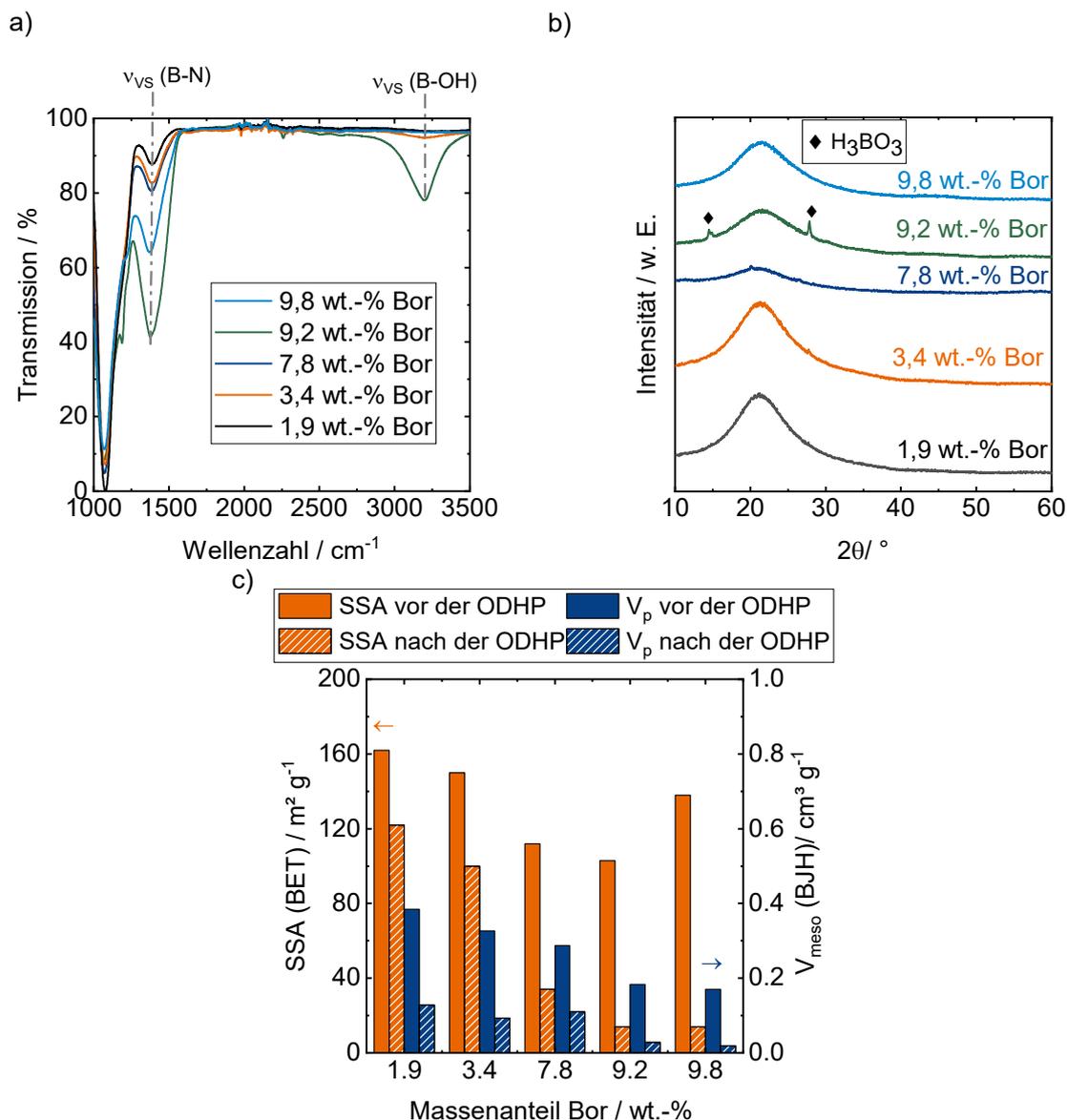


Abbildung 55: Charakterisierungsergebnisse von sBN mit unterschiedlichen Massenanteilen an Bor, a) ATR-Spektren und b) XRD-Analysen und c) spezifische Oberfläche und Mesoporenvolumen ermittelt durch die N₂-Physisorptionsanalytik.

Die Katalysatorortestergebnisse sowie die Resultate der Charakterisierung weisen darauf hin, dass nicht das komplette turbostratische BN einen aktiven Schmelzfilm bildet, sondern nur ein Teil zur Oxidation zur Verfügung steht, während ein anderer Teil lewisacide Zentren des Trägers blockiert und somit eine hohe Propylenselektivität bewirkt. Um diese Hypothese zu bekräftigen, wurde eine ¹¹B-Festkörper-NMR-Analyse des Katalysators mit dem höchsten Massenanteil an Bor (9,8 wt.-%) vor und nach dem Katalysatorortest durchgeführt. Vor dem katalytischen Test lassen sich im Allgemeinen drei Spezies definieren. Zum einen hBN sowie BH_x-Gruppen mit einer chemischen isotropen Verschiebung (δ_{iso}) von 30 bis 40 ppm^[84]. Andererseits werden bei einer δ_{iso} zwischen 19 und 25 ppm BO_x und Boroxide, welche an SiO-Gruppen koordiniert sind, deutlich.^[190] Interessanterweise bildet sich auch ein Anteil an sp³-hybridisierten BN aus. Dies ist ersichtlich am Signal bei einer chemischen Verschiebung von ca. 1,6 ppm, welches kubischen BN zugeordnet werden kann^[191] Dies ist in Anbetracht der thermodynamisch

stabileren hBN-Phase verwunderlich, da die Bildung von kubischem BN normalerweise bei hohen Drücken und Temperaturen stattfindet.^[192] Während der Katalyse verändert sich die Zusammensetzung der Boroxid und Bornitrid-Spezies deutlich. So sind signifikant weniger sp^2 -hybridisierte BN- und BH_x -Spezies zu beobachten. Stattdessen vergrößert sich der Beitrag von BO_x -Spezies signifikant. Dies steht im Einklang mit der Entstehung des flüssigen Dibortrioxid-Films, welcher sich unter Reaktionsbedingungen ausbildet. Ein gleichbleibend hoher Anteil an sp^3 -hybridisierten BN dagegen zeigt, dass diese Spezies unter Reaktionsbedingungen stabil ist und nicht oxidiert wird. Somit bekräftigt dies die Hypothese, dass nur ein gewisser Teil an Bornitrid für die Oxidation verfügbar ist. Interessant ist, dass sp^2 -hybridisiertes BN oxophiler zu sein scheint, als sp^3 -hybridisiertes BN. Anhand dieser Ergebnisse kann die Hypothese aufgestellt werden, dass sp^3 -hybridisiertes BN für die Stabilität des Katalysators sorgt, während sp^2 -hybridisierte BN zur Erzeugung des aktiven Schmelzfilms aus Dibortrioxid beiträgt.

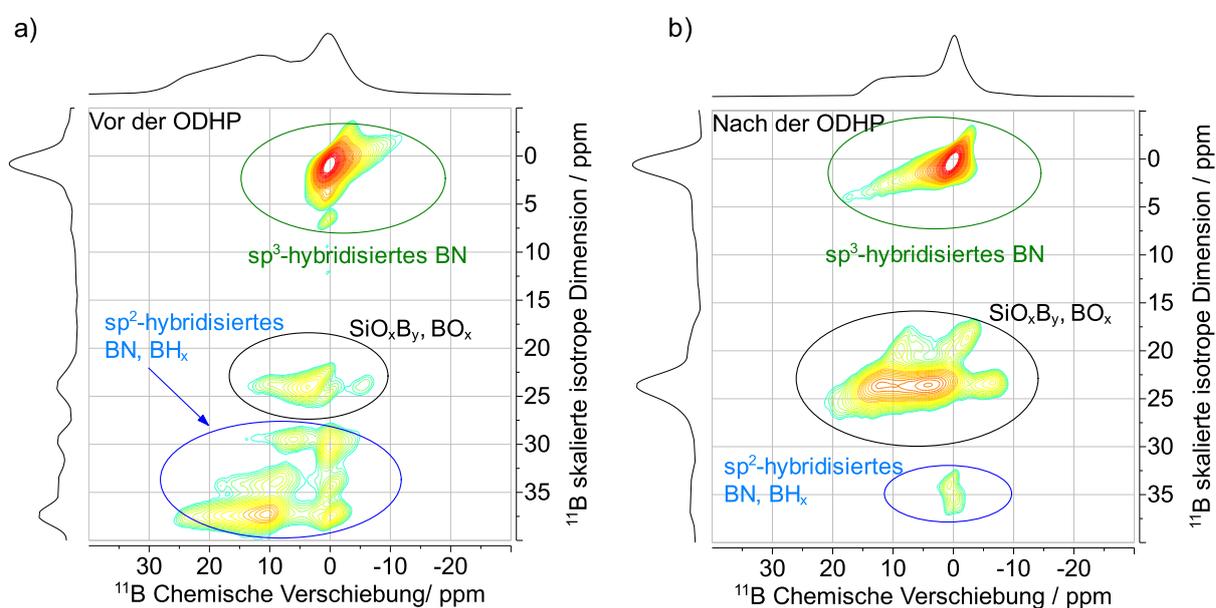


Abbildung 56: Ergebnisse der ^{11}B -Festkörper-Untersuchung (3QMAS) des sBN mit einer Bor-Beladung von 9,8 wt.-%, a) vor der ODHP und b) nach der ODHP.

Um die Langzeitstabilität zu überprüfen, wurde ein Test über 80 h TOS mit dem Katalysator mit dem höchsten Massenanteil an Bor (9,8 wt.-%) durchgeführt (Abbildung 57). Nach der Einlaufphase von ca. 5 h zeigt dieser Katalysator über 80 h einen konstanten Umsatz von ca. 12 %, sowie eine Olefinselektivität von über 92 %.

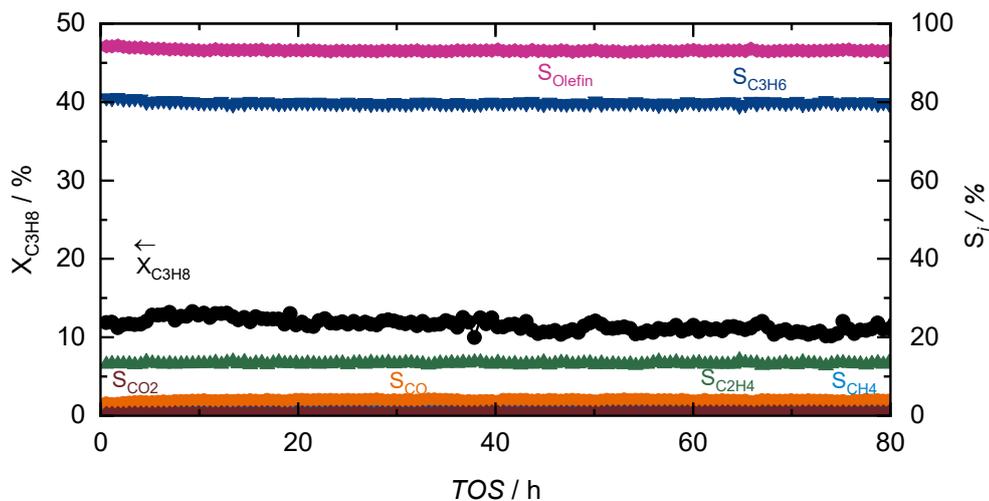


Abbildung 57: Langzeittest über 80 h TOS des Katalysators sBN mit einem Massenanteil an Bor von 9,8 wt.-% (Reaktionsbedingungen: 500 °C, 30 vol.-% C₃H₈, 15 vol.-% O₂, Inertgas N₂, $\dot{V}_{\text{gesamt}} = 40 \text{ mL min}^{-1}$ (STP), $m_{\text{Kat}} = 150 \text{ mg}$).

Variation der Pyrolysetemperatur

Die Pyrolysetemperatur der mit 1,0g Amminboran imprägnierten Silicaträger wurde zwischen 600 und 1200 °C variiert. Die gemittelten Propylenselektivitäten über eine Reaktionszeit von 20 h liegen für alle resultierenden Katalysatoren jeweils zwischen 80 und 85 % (Abbildung 58). Eine Abhängigkeit der Selektivität von der Pyrolysetemperatur ist somit nicht feststellbar. Der Propanumsatz liegt bei Katalysatoren, welche zwischen 600 und 900 °C synthetisiert wurden, konstant zwischen 10 und 12 %. Der Umsatz sinkt ab einer Pyrolysetemperatur von 1000 °C stetig mit steigender Pyrolysetemperatur bis zu einem Wert von 5 % für das bei 1200 °C pyrolysierte Material ab. Zudem resultiert bei Katalysatoren mit einer Pyrolysetemperatur über 1000 °C eine erhöhte CO₂-Selektivität. Die ab 1000 °C beginnende Phasenumwandlung der SiO₂ Katalysatorträger von einer amorphen zur Cristobalit-Struktur (Abbildung 36 b) reduziert die spezifische Oberfläche (Abbildung 36 b) von 150 m² g⁻¹ auf unter 10 m² g⁻¹ (siehe Abschnitt 4.3.3). Eine Verringerung des Umsatzes ist daher auf die Verkleinerung der spezifischen Oberfläche des Katalysatorträgers zurückzuführen. Normalerweise führt eine Verkleinerung des Umsatzes zu einer Erhöhung der Propylen-Selektivität. Dies ist bei diesen Versuchen nicht eindeutig zu beobachten. Es scheint, dass die Phasenumwandlung zu Cristobalit zu einer Erhöhung der CO₂-Selektivität führt und damit einhergehend zu einer Verringerung der Propylen-Selektivität. Die Auswirkung der Phasenumwandlung zeichnet sich durch einen Knick in der Ethylen- und Propylenselektivität aus (Abbildung 58 b). Während die Ethylenselektivität bei Materialien, die bei über 1000 °C pyrolysiert wurden, sprunghaft fällt, steigt diese beim Propylen an. Zwar sinkt der Umsatz bei einer Pyrolysetemperatur von 1000 °C etwas ab, was zwangsläufig auch zu einer höheren Propylenselektivität führt, aber dies erklärt nicht den sprunghaften Anstieg. Es scheint, dass SiO₂-

Gruppen im Cristobalit weniger affin für eine thermische C-C-Spaltung des Propylradikals sind oder das durch die Fernordnung im Kristallgitter des Cristobalit weniger Lewis-saure Gruppen zu Verfügung stehen, welche eine thermische C-C-Spaltung verursachen.

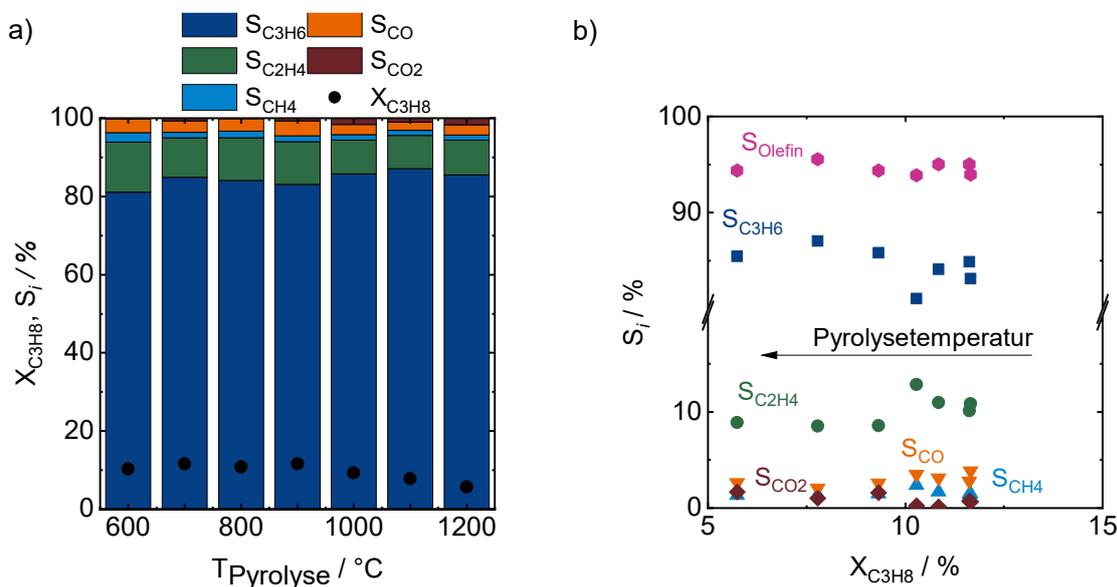


Abbildung 58: Gemittelter Propanumsatz und Selektivitäten der bei unterschiedlichen Temperaturen pyrolysierten sBN-Katalysatoren, a) Umsatz und Selektivität in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur und b) Selektivitäten in Abhängigkeit des Propanumsatzes (Reaktionsbedingungen: 500 °C, 30 vol.-% C_3H_8 , 15 vol.-% O_2 , Inertgas N_2 , $V_{gesamt} = 40 \text{ mL min}^{-1}$ (STP), $m_{Kat} = 150 \text{ mg}$).

Alle Katalysatoren wurden nach erfolgter ODHP durch ATR-Spektroskopie, Röntgenpulverdiffraktometrie und N_2 -Physisorption charakterisiert. Die ATR Spektren zeigen, dass bei allen Katalysatoren die BN-Valenzschwingung ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) sichtbar ist. Das bedeutet kein Katalysator wurde vollständig zu Dibortrioxid oxidiert. Die unterschiedlichen Flächen der BN-Valenzschwingung deuten darauf hin, dass der Borgehalt der Katalysatoren trotz nominell gleicher Beladung nach der Katalyse unterschiedlich hoch ist. Bei den Katalysatoren mit einer Pyrolysetemperatur von 800 °C und 900 °C zeigt sich zudem die BOH-Valenzschwingung ($\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$), welche als Indiz für die Ausbildung eines Dibortrioxid-Schmelzfilms während der ODHP gewertet werden kann. Entsprechende Reflexe sind auch in den entsprechenden Diffraktogrammen ersichtlich (Abbildung 59 b) Die Cristobalitphase ist zudem auch unter den Reaktionsbedingungen weiterhin stabil (101-Reflex bei $22^\circ/2\theta$). Bei Katalysatoren, welche zwischen 600 °C und 1000 °C pyrolysiert wurden, sinken die spezifische Oberfläche sowie das Mesoporenvolumen ab. Bei dem Katalysator, welcher mit 700 °C pyrolysiert wurde, ist die Abnahme am deutlichsten. Hier sinkt die spezifische Oberfläche von $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf unter $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ab und das Mesoporenvolumen sinkt von ca. $0,2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ auf einen Wert von unter $0,025 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche und des Mesoporenvolumens bei Pyrolysetemperaturen über 1000 °C war messtechnisch keine Veränderungen mehr ersichtlich. Die spezifischen Oberflächen liegen zwischen 5 und $7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Das Mesoporenvolumen ist nahe $0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

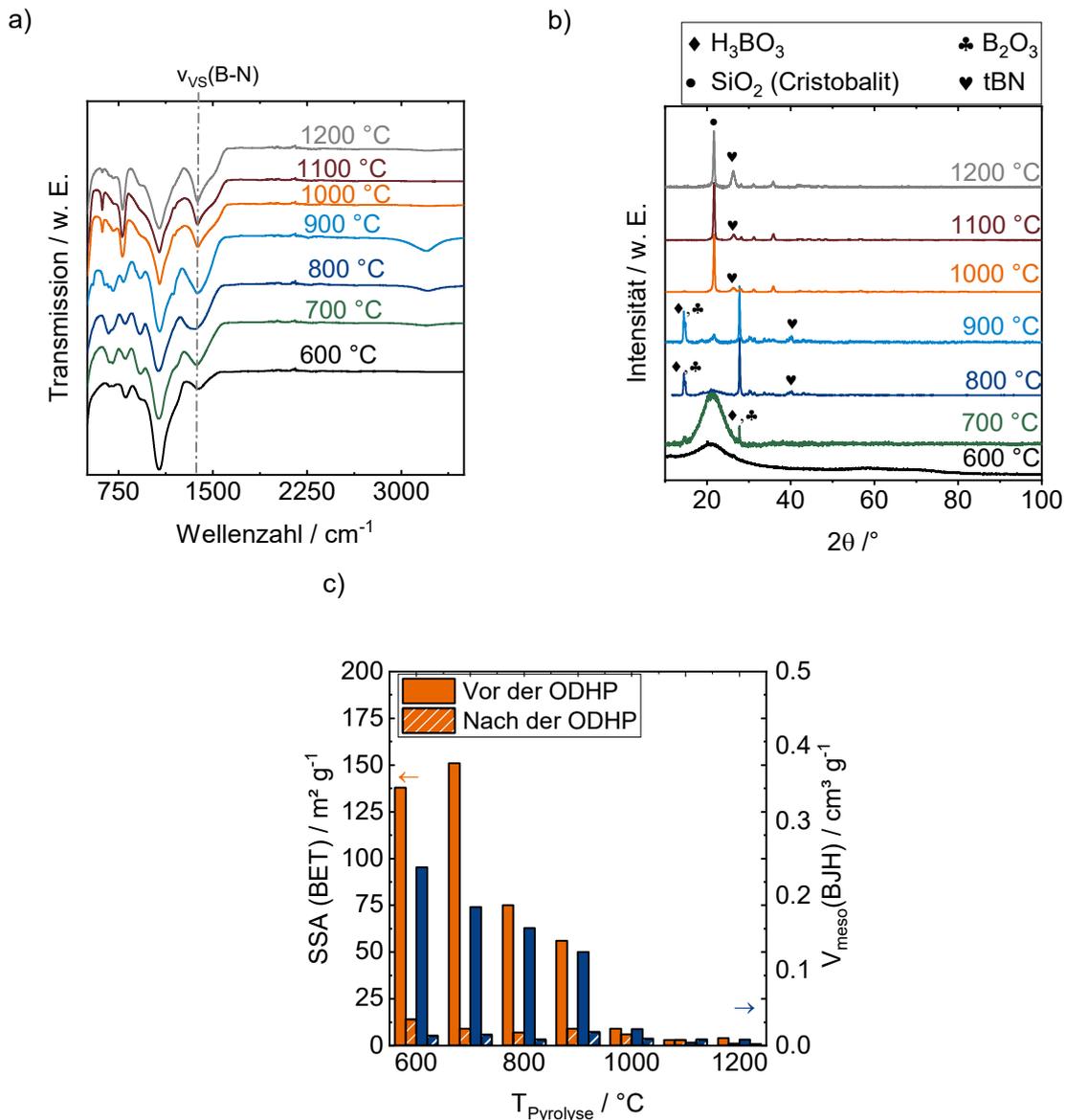


Abbildung 59: Charakterisierungsergebnisse nach der ODHP, a) ATR-Spektren, b) XRD-Analysen und c) aus N_2 -Physisorptionmessungen ermittelte spezifische Oberfläche und Mesoporenvolumen

Alle drei auf unterschiedlichen Syntheserouten synthetisierten mesoporösen Bornitride besitzen die Fähigkeit die oxidative Dehydrierung von Propan zu katalysieren. Dabei bedarf es entgegen kommerziellem hBN keiner oxidativen Vorbehandlung. Während PCBN und CDBN als selbsttragende Systeme eine hohe Anfangsaktivität besitzen, benötigen geträgerte Bornitridsysteme eine Konditionierungsphase von ca. 5 h, in welcher ein flüssiger Dibortrioxidfilm gebildet wird. Es zeigt sich, dass selbsttragende Katalysatoren jedoch nicht stabil unter Reaktionsbedingungen sind und es zu einer nahezu vollständigen Oxidation von BN kommt. Dagegen können geträgerte Systeme die Katalysatoraktivität während der Einlaufphase steigern und gleichzeitig über einen Zeitraum von bis zu 80 h eine stabile Katalysatorperformance zeigen. Über die imprägnierte Menge an Amminboran und die damit verbundene Erhöhung des Massenanteils an Bornitrid war es zudem möglich, die Propylenselektivität auf ein vergleichbares Niveau mit kommerziellem hBN zu erhöhen. Durch geträgerte

Bornitrid-Systeme können somit die Lewis-sauren Eigenschaften des Trägers kompensiert werden. Dies ist im Vergleich zur Literatur, welche hauptsächlich organische Bor-Präkursoren sowie Borsäure oder Dibortrioxid verwenden ein fundamentaler Unterschied, da es hierbei zu keiner Neutralisation der Lewis-sauren Zentren kommt. Zudem scheint der Schlüssel der Stabilität des geträgerten Katalysators darin zu liegen, dass hauptsächlich sp^2 -hybridisiertes BN zu dem Schmelzfilm oxidiert wird, während sp^3 -hybridisiertes BN stabil gegenüber der Oxidation scheint. Somit ist es gelungen die Katalysatoraktivität von Bornitrid mit Hilfe von pyrogener Kieselsäure als Trägermaterial zu erhöhen, gleichzeitig die Propylenselektivität nicht zu verringern und eine stabile Katalysatorleistung über 80 h Reaktionszeit sicherzustellen.

5.4. Kinetische Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsnetzes

Die Aufklärung des Reaktionsnetzes ist entscheidend, um einerseits die optimalen Reaktionsbedingungen auszuwählen und andererseits auch Indizien für die Ermittlung des Reaktionsmechanismus zu sammeln. Aufgrund der Vielzahl an getesteten Katalysatorsystemen sind in Abbildung 60 alle in dieser Arbeit synthetisierten und mit unterschiedlichen Bedingungen getesteten Katalysatoren in einem S/U-Diagramm dargestellt, wobei sich einige generelle Trends ergeben. Die Propylenselektivität fällt mit steigendem Propanumsatz. Bei einem Umsatzniveau von 5 % beträgt die Propylenselektivität ca. 90 %, während bei einem Propanumsatz von über 40 % die Propylenselektivität noch bei 60 % liegt. Dagegen steigen die Ethylen- und CO-Selektivität mit steigendem Umsatz an. Die Ethylenselektivität erreicht einen Wert von 18 % bei einem Propanumsatz von 40 %. Die CO-Selektivität erreicht nahezu denselben Wert. Bei geringen Propanumsätzen (5 %) liegt die Ethylenselektivität bei 10 % und die CO-Selektivität bei ca. 2 %. Die CO_2 -Selektivität steigt ebenfalls mit steigendem Propanumsatz (von 0,1 % auf bis zu 5,0 %), jedoch nicht in gleichem Maße wie die CO oder Ethylen-Selektivität. Die Methaneselektivität (ca. 2-3 %) ist näherungsweise konstant und korreliert nicht mit einem steigenden Propanumsatz. CDBN und PCBN-Katalysatoren sowie geträgerte Katalysatoren mit einer hohen Beladung an Bornitrid liegen bezüglich ihres Umsatzes/Selektivitätsverhaltens nahezu auf einer Linie mit den sauerstoffaktivierten hexagonalen Bornitriden. Das S/U-Diagramm legt nahe, dass die Propylenselektivität mit der von Ethylen und CO gekoppelt ist, wobei Ethylen und CO vermutlich durch eine Folgeoxidation aus Propylen entstehen. Eine Folgeoxidation von Propylen zu CO und Ethylen wird auch bei Übergangsmetalloxiden als ODH-Katalysatoren diskutiert.^[193] Interessanterweise bildet sich nur CO anstelle von CO_2 . Zwar würde der theoretisch zur Verfügung stehende Sauerstoff nicht ausreichen, um eine 100%ige Totaloxidation zu CO_2 zu bewerkstelligen, jedoch ist bei einem Umsatzniveau zwischen 20% und 40% noch genug molekularer Sauerstoff in der Gasphase vorhanden, um CO_2 zu bilden.

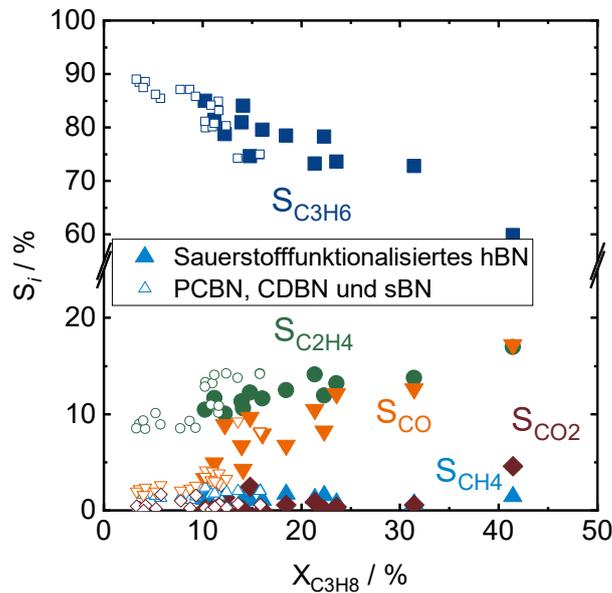


Abbildung 60: Zusammenfassende S/U-Darstellung für die ODHP getesteten Materialien (polykondensiertes Bornitrid (PCBN), Keramisch abgeleitetes Bornitrid (CDBN) und sauerstofffunktionalisiertes kommerzielles hexagonales Bornitrid (hBN)) Für die geträgerten Bornitride (sBN) wurden nur diejenigen in das S/U-Diagramm überführt, welche eine hohe Beladung an Bor besitzen. (Reaktionsbedingungen: 500 °C-530 °C, 30 vol.-% Propan, 15-20 vol.-% O₂, Inertgas N₂, $\dot{V}_{\text{gesamt}} = 10-40 \text{ mL min}^{-1}, m_{\text{kat}} \text{ (STP)} = 150 \text{ mg (sBN)}$ und 250 mg (sauerstofffunktionalisiertes hBN))

Um den Einfluss der Reaktionstemperatur zu evaluieren, wurde eine Temperaturvariation mit zwei Modellsystemen unternommen. Dabei kamen ein kalziniertes hBN (BN_980 °C), welches im Temperaturbereich zwischen 500 °C und 530 °C getestet wurde und ein geträgertes BN, welches zwischen 450 °C und 530 °C getestet wurde zum Einsatz. Kalziniertes BN ist erst ab einer Temperatur von 500 °C signifikant aktiv, weswegen auf niedrigere Temperaturen verzichtet wurde. Bei einer Temperatur von 450 °C zeigt geträgertes BN bereits einen Propanumsatz von knapp 10 %, welcher sich sukzessive auf über 30 % bei 530 °C erhöht. Die Selektivität von Propylen sinkt mit steigendem Umsatz, während die Ethylen-, Methan- und CO-Selektivitäten steigen. Um zu überprüfen, ob es bei einer Reaktionstemperatur von 530 °C zu Desaktivierung des Katalysators kommt, wurde nach dem Test bei 530 °C wieder eine Reaktionstemperatur von 500 °C eingestellt. Da das Selektivitätsprofil vergleichbar und es nur zu einer geringfügigen Verkleinerung des Propanumsatzes kommt, kann daraus der Schluss gezogen werden, dass der Katalysator bei einer Temperatur von 530 °C stabil ist. Analog verhält sich der Verlauf des Umsatzes und der Selektivitäten bei kalziniertem Bornitrid. Der Umsatz bei 530 °C ist vergleichbar mit dem von geträgertem BN, trotz der kleineren spezifischen Oberfläche (4 m² g⁻¹ gegen 112 m² g⁻¹ (geträgertes BN)). Die Darstellung im S/U-Diagramm ergibt einen identischen Verlauf wie Abbildung 60. Es erhärtet sich der Verdacht, dass eine Folgeoxidation von Propylen zur Bildung von Ethylen, Methan und CO führen könnte.

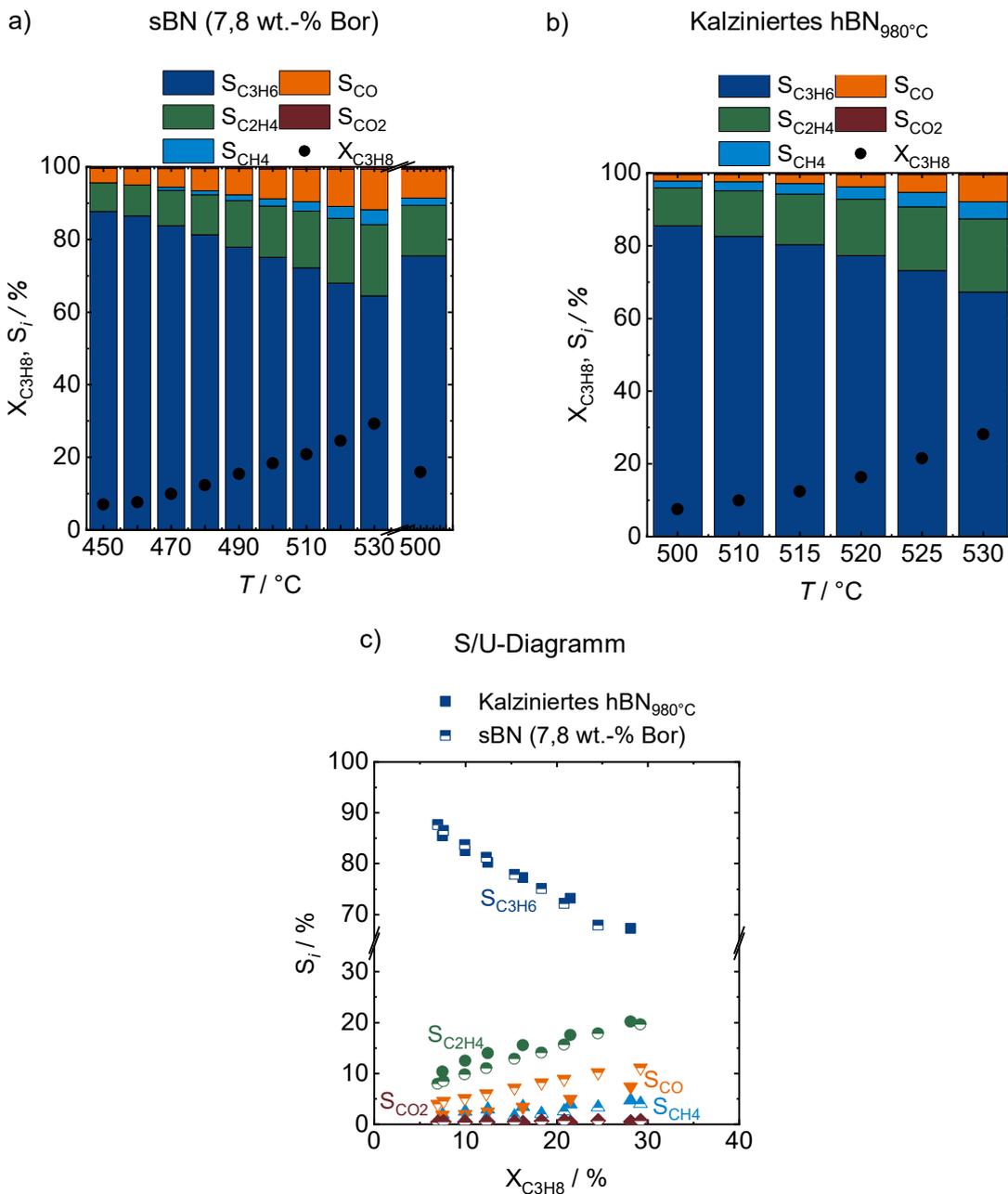


Abbildung 61: Ergebnisse der Temperaturvariation der ODHP von sauerstoffaktiviertem hBN (BN_{980°C}) und geträgertem sBN (7,8 wt.-% Bor). Die gemittelten Selektivitäten und Umsätze der Versuche sind in a) für geträgertes BN und b) für sauerstoffaktiviertes hBN dargestellt und c) zeigt ein zusammenfassendes S/U-Diagramm. (Reaktionsbedingungen: 500 °C, 30 vol.-% Propan, 15 vol.-% O₂, Inertgas N₂, $\dot{V}_{\text{gesamt}}=40 \text{ mL min}^{-1}$, $m_{\text{kat}}(\text{STP}) = 150 \text{ mg}(\text{sBN})$ und $250 \text{ mg}(\text{kalziniertes hBN}_{980^\circ\text{C}})$).

Um die Hypothese einer Folgereaktion von Propylen zu Ethylen und CO zu untermauern, bedarf es einer katalytischen Aktivitätsuntersuchung der einzelnen Produkte, Methan, Ethylen, Propylen und Wasser, welches als Koppelprodukt bei der ODHP zwangsläufig gebildet wird.

5.4.1. Qualitative Untersuchung des Einflusses der Reaktanden

Um Nebenprodukte zu identifizieren, die nur in geringen Konzentrationen produziert werden, ist eine hohe Aktivität von Vorteil. Da die geträgerten Bornitride sowohl eine hohe Aktivität bezogen auf den Boranteil als auch eine hohe Langzeitstabilität von 80 h besitzen, wurde für die folgenden Experimente ein solcher Katalysator benutzt (sBN mit einem Massenanteil von 9,8 wt.-% an Bor). Bevor Konzentrationsvariationen einzelner Reaktanden durchgeführt wurden, wurde der Katalysator zunächst über 20 h TOS „eingefahren“. Nach der Einlaufphase von 5 h ist der Katalysator 15 h in einem stationären Zustand, mit einem Propanumsatz von 15 % und einer Propylenselektivität von 75 % (Abbildung 62 a). Nach diesen 15 h wurde die Reaktandenkonzentration gewechselt und von zunächst 30 vol.-% Propan und 15 vol.-% O₂ auf 6 vol.-% Propylen und 15 vol.-% O₂ umgestellt (Abbildung 62 b). Erwartet wurde in diesem Fall eine Oxidation des Propylens, wobei allerdings kein Propylenumsatz beobachtet wird. Es scheint, dass der Dibortrioxidschmelzfilm keine katalytische Aktivität gegenüber Propylen besitzt bzw. die katalytisch aktiven Zentren, welche eine C-H-Abstraktion von Propan bewirken, für eine C-H-Aktivierung von Propylen inaktiv sind. Dies ist insofern erstaunlich, da eine C-H-Aktivierung der allyl-ständigen H-Atome energetisch einfacher realisierbar wäre.^[194] Diese Beobachtung spricht dafür, dass es zu keiner Aktivierung der Doppelbindung im Propylenmolekül durch den borbasierten Katalysator kommt, was jedoch bei Übergangsmetallkatalysatoren der Fall ist.^[195] Um auszuschließen, dass es zur Verkokung oder Restrukturierung der aktiven Zentren gekommen ist, wurde nach 23 h TOS wieder auf einen Volumenanteil von 30 vol.-% Propan und 15 vol.-% Sauerstoff umgestellt. Dabei zeigt der Katalysator den gleichen Umsatz sowie das gleiche Selektivitätsprofil wie vor dem Wechsel zu Propylen und Sauerstoff (Abbildung 62 b), womit Restrukturierung oder Verkokung im Zeitrahmen von 3 h mit Propylen und Sauerstoff als Feedgas ausgeschlossen werden können. Um zu klären, ob das Koppelprodukt Wasser eine katalytische Folgeoxidation verursacht, wurde beim nächsten Feedgaswechsel Wasser (6 vol.-%), Propylen (6 vol.-%) sowie Sauerstoff (15 vol.-%) zu dosiert. Auch im Rahmen dieses Versuches konnte keine Propylenoxidation festgestellt werden (Abbildung 62 c). Somit scheinen die aktiven Zentren der Propanoxidation inert gegenüber einer Folgeoxidation von Propylen zu sein. Dies ist ein fundamentaler Unterschied zur klassischen Übergangsmetallkatalyse und auch ein überraschendes Resultat, da, wie bereits erläutert, die chemische Reaktivität von Propylen prinzipiell höher ist als die von Propan.^[19] Nach Einstellung des Referenz-Reaktandengemisches wird der gleiche Umsatz von 15 % und das gleiche Selektivitätsmuster wie zuvor erhalten (Abbildung 62 c).

Der gleiche Versuch wurde mit Ethylen vollzogen. Bei der Umstellung des Reaktandengemisches von Propan/Sauerstoff auf einen Volumenanteil von 3 % an Ethylen und 15 vol.-% O₂ konnte eine Folgeoxidation (5,5 % Ethylenumsatz) detektiert werden. Trotz des 5-fachen Sauerstoffüberschusses jedoch primär zu CO ($S_{CO} \sim 81\%$) und nur sekundär zu CO₂ ($S_{CO_2} \sim 19\%$) (Abbildung 62 d). Es folgt keine Bildung zu Methan. Mit einer zusätzlichen Wasserdosierung zeigte sich jedoch, dass die

Totaloxidation unterdrückt werden konnte (Abbildung 62 e). Es scheint, dass Wasser eine inhibierende Wirkung gegenüber einer Totaloxidation von Ethylen besitzt. Womöglich werden für die Totaloxidation aktive Zentren durch Wasser blockiert. Falls dies der Fall sein sollte, erfolgt diese Blockade reversibel, da nach einem Wechsel zu einem Propangas-Feed wiederum ein gleich hoher Umsatz von 15 % sowie ein gleiches Selektivitätsprofil erhalten wird. Weiterhin wurde die Reaktivität des borbasieren Katalysators gegenüber Methan untersucht. Eine Oxidation von Methan findet jedoch nicht statt. Dies ist zu erwarten gewesen, da die Reaktionstemperaturen für eine C-H-Aktivierung von Methan zu niedrig sind (Abbildung 62 f).^[196]

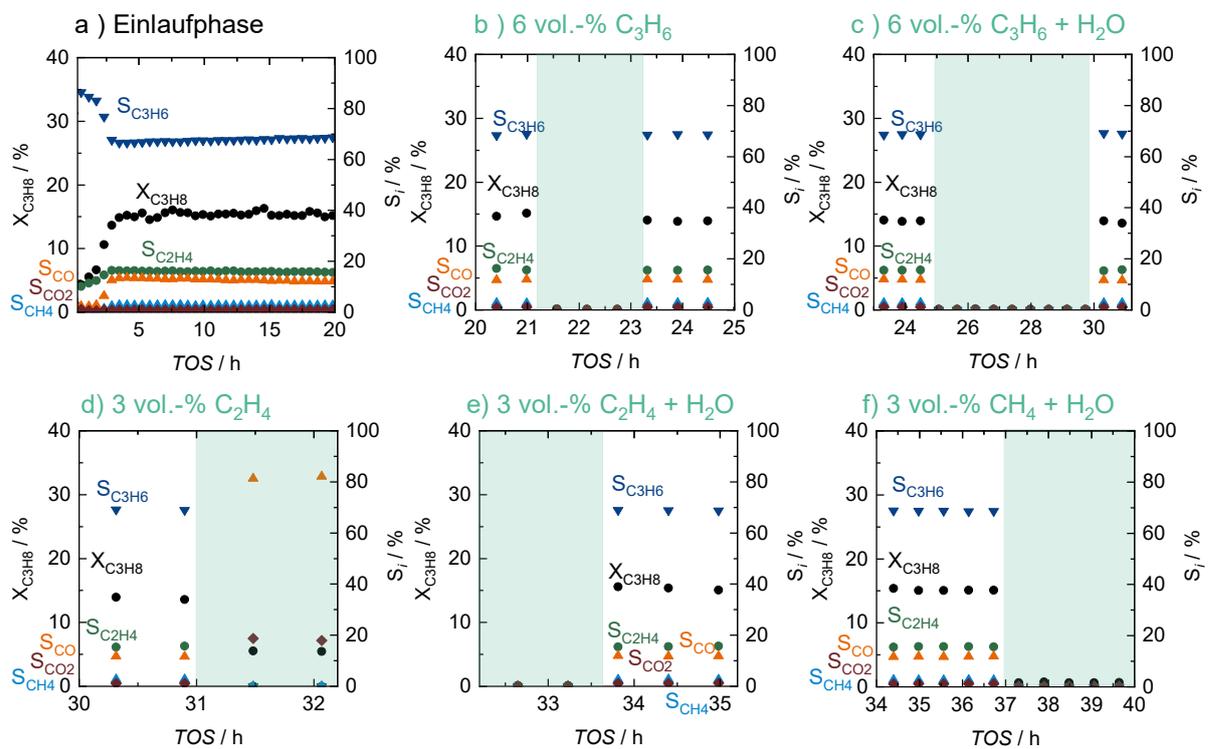


Abbildung 62: Ergebnisse der Untersuchung möglicher Folgeoxidationen der Reaktanden in der bor-katalysierten ODHP. Nach einer Einlaufphase (a) wird sukzessive wie über der Abbildung beschrieben geändert. Die türkise eingefärbten Bereiche stellen die Variation dar, während die nicht eingefärbten Bereiche ein Umschalten auf die Standardreaktionsbedingungen darstellt. Bei allen Versuchen betrug der Sauerstoffanteil 15 vol.-% (Standardreaktionsbedingungen: 500 °C, 30 vol.-% Propan, 15 vol.-% O₂, Inertgas N₂, $\dot{V}_{\text{gesamt}} = 40 \text{ mL min}^{-1}$, $m_{\text{kat}} \text{ (STP)} = 150 \text{ mg}$).

Aufgrund dieses Experiments kann die Hypothese der Folgeoxidation von Propylen, welche zur Bildung von CO und Ethylen führt, verworfen werden. Vielmehr kristallisiert sich ein grundlegender Unterschied zu herkömmlichen Übergangsmetallkatalysierten ODH-Reaktionen heraus. Um zu untersuchen, welchen Einfluss das Koppelprodukt Wasser besitzt und ob es eine Folgereaktion gibt, wenn Propan und Propylen ohne Sauerstoff in der Gasphase vorhanden sind, wurde dies in einer nächsten Versuchsreihe untersucht (Abbildung 63). Nach einer Einlaufphase und dem Erreichen eines stationären Zustandes wurde der Feedstrom von Propan (30 vol.-%) und Sauerstoff (15 vol.-%), auf Propylen (3 vol.-%) und Propan (25 vol.-%) ohne Sauerstoff umgestellt (Abbildung 63, türkiser Bereich). Weder Propan noch Propylen

wurden während einer Zeit von 3 h TOS umgesetzt. Wird diesem Reaktandengemisch jedoch Wasser zugefügt (3 bis 9 vol.-%), wird Ethylen und Methan gebildet. Dabei reagiert nur Propan ($X_{C_3H_8} \approx 3\%$) zu Ethylen ($S_{C_2H_4} \approx 68\%$) und Methan ($S_{CH_4} \approx 28\%$), der Volumenanteil von Propylen bleibt konstant. Eine Aktivierung von Propan allein durch das aktive Katalysatorzentrum kann ausgeschlossen werden, da der Vorversuch mit Propan und Propylen ohne Wasser keinen Umsatz zeigte. Eine geringe CO-Selektivität (4 %) deutet aufgrund des Sauerstoffgehalts von CO darauf hin, dass Wasser als Reaktionspartner involviert ist. Somit besitzen die katalytisch aktiven Zentren die Fähigkeit Wasser zu spalten. Das Wasser die ODH-Aktivität borbasierter Katalysatoren verstärkt, wurde von Venegas *et al.* bereits bestätigt.^[80] Allerdings erfolgte lediglich eine zusätzliche Wasserdosierung zu einem Propan/Sauerstoff-Gemisch. Im Rahmen des hier diskutierten Experiments zeigte sich, dass die alleinige Anwesenheit von Wasser den Katalysator für Propan aktiviert. Die Produkte dieser Reaktion zeigen, dass Wasser an der Katalysatoroberfläche in die Bildung aktiver Zentren involviert ist, die selektiv zur C-C-Spaltung von Propan führen, da keine weitere Propylenbildung beobachtet wird. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass erst gebildetes Reaktionswasser zur Nebenreaktion zu Ethylen und C₁-Produkten führt. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass eine Verkokung der Katalysatoroberfläche erfolgt, und diese Kohlenstoffablagerungen eine C-C-Spaltung von Propan katalysieren. Dem widerspricht, dass die katalytische Aktivität beim Umschalten auf 30 vol.-% Propan und 15 vol.-% O₂ sich nur geringfügig ändert. Bei einer Verkokung wäre eine Desaktivierung zu erwarten und eine zu Beginn hohe Selektivität von CO₂, welche durch den Abbrand der Koksschicht resultiert.

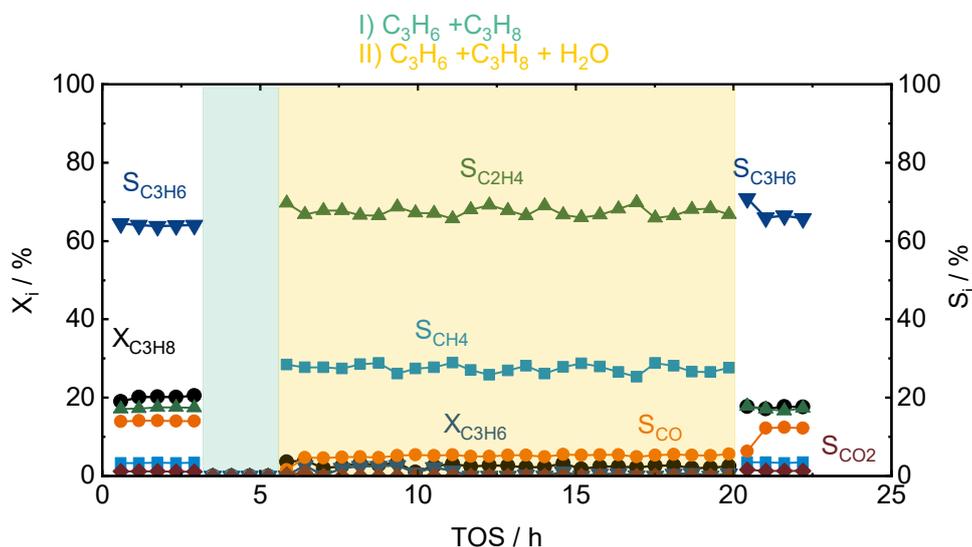


Abbildung 63: Ergebnisse der Untersuchung eines Propan/Propylen-Co-Feeds ohne Sauerstoffdosierung an sBN (9.8 wt.-% Bor). Die Grafik ist in drei Bereiche untergliedert, welche unterschiedlich eingefärbt sind. Zunächst wurde der Katalysator unter Standardreaktionsbedingungen getestet. Anschließend wurde der Sauerstoffvolumenstrom ausgestellt (türkis). Danach wurde ein variabler Volumenanteil Wasser zudosiert (3-9 vol.-%) (gelb) (Standardreaktionsbedingungen: 500 °C, 30 vol.-% C₃H₈, 15 vol.-% O₂, N₂ als Inertgas, $\dot{V}_{gesamt} = 40 \text{ mL min}^{-1}$ (STP), $m_{Kat} = 150 \text{ mg}$).

Es kristallisiert sich heraus, dass der Einfluss des Koppelproduktes Wasser auf die ODHP hoch ist. Um weiterhin zu untersuchen, welchen Einfluss Wasser auf die ODHP besitzt, wird in der nächsten Versuchsreihe neben Propan und Sauerstoff auch Wasser zudosiert.

Durch die Wasser-Dosierung ändert sich die Einlaufphase des Katalysators (vgl. Abbildung 41 a) mit Abbildung 64 a)) Die Totaloxidation wird in den ersten 3 h TOS vollständig unterdrückt. Bei einem Propanumsatz von 6 % wird ausschließlich Ethylen und Propylen gebildet. Anschließend erfolgt ein sprunghafter Anstieg des Umsatzes auf 20 %. Damit verbunden sind eine Reduktion der Propylenselektivität von 90 % auf 78 % sowie die Erhöhung der CO- (von 0 % auf 5 %) und Ethylen-Selektivität (von 7 % auf 18 %). Bis zu einer Reaktionszeit von 10 h ist der Katalysator stationär. Der Wasser-Co-Feed erhöht die katalytische Aktivität signifikant. Ohne zusätzlichen Wasser-Co-Feed liegt der Umsatz bei 15 %, wobei er mit Wasser bei 20 % liegt. Nach 10 h TOS kommt es zu einer starken Aktivitätszunahme, detektierbar durch einen stetigen Anstieg des Propanumsatzes bis zu einem Wert von 70 % (Abbildung 64). Eine solche Aktivitätssteigerung wurde in der Literatur bisher noch nicht beobachtet. Zwar ist bekannt, dass eine Aktivitätssteigerung durch einen zusätzlichen Wassereintrag erreicht werden kann, allerdings haben die Autoren keine solche Steigerung des Umsatzes detektieren können.^[80] Bekannt ist, dass eine Sauerstoffaktivierung von Bornitridnanoröhrchen mit Wasser in der Gasphase erfolgt.^[125] Womöglich, werden durch die Oxidation der Oberfläche mit Wasser neue aktive Zentren generiert, die eine Erhöhung der Katalysatoraktivität bewirken. Die Propylenselektivität sinkt gleichzeitig (von 78 % auf 36 %), während die von CO- (von 5 % auf 24 %) und Ethylen- Selektivitäten (von 18 % auf 30 %) steigen. Ebenso steigt die Methaneselektivität (von ca. 1 % auf 9 %) und es treten zwei neue Produkte auf, Ethan und Butan (Selektivität jeweils bei ca. 1 %). Die Existenz von Butan ist insofern erstaunlich, weil eine C-C-Kettenverlängerung unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei hohen Temperaturen erfolgen muss. Eine solche Reaktion wäre nur bei radikalischen Zwischenstufen denkbar. Somit sind ein radikalischer Mechanismus sowie eine homogene C-H-Aktivierung anzunehmen. Die Selektivität der Olefinbildung (Ethylen und Propylen) bei einem Propanumsatz von 75 % liegt immer noch bei ca. 70 %. Dies würde einer Olefinausbeute von über 50 % entsprechen, was vergleichbar ist zu der Olefinausbeute von industriellen DDH-Verfahren.^[47]

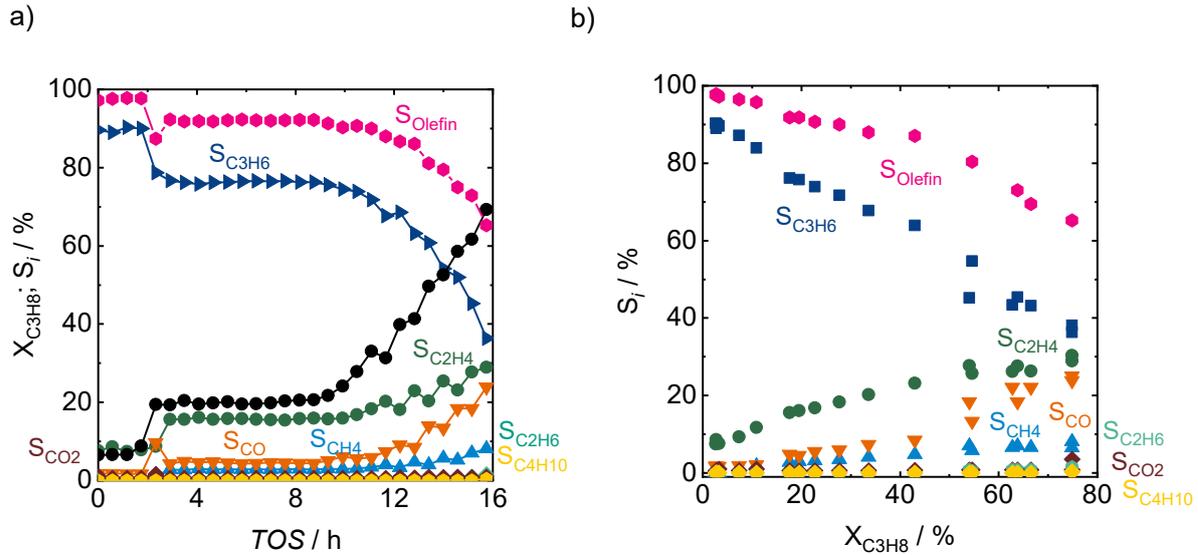


Abbildung 64: Umsatz und Selektivität in Abhängigkeit der Reaktionszeit a) und Selektivitäten in Abhängigkeit des Umsatzes b) der ODHP mit zusätzlicher Wasser-Dosierung (Reaktionsbedingungen: 530 °C, 30 vol.-% C_3H_8 , 15 vol.-% O_2 , 5 vol.-% H_2O , N_2 als Inertgas, $\dot{V}_{gesamt} = 40 \text{ mL min}^{-1}$ (STP), $m_{kat} = 250 \text{ mg}$ (BN_375 rpm)).

Das in der Literatur postulierte Propylradikal als Intermediat zu Ethylen und C_1 -Produkten sowie zu Propylen wird durch diese Ergebnisse gestützt. Zudem wird durch die in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse auch deutlich, dass molekularer Sauerstoff in der Gasphase benötigt wird, um vom Propylradikal Wasserstoff zu abstrahieren, um Propylen zu bilden.

5.4.2. Quantitative Untersuchung der Feed-Gas-Zusammensetzung

Um zu ermitteln, welchen Einfluss die Feed-Gas Zusammensetzung auf die Katalysatoraktivität und Selektivität besitzt, wurden der Volumenanteile von Propan und Sauerstoff variiert. Als Modellkatalysatoren dienten kommerzielles hexagonales Bornitrid, welches bei 980 °C unter Luft kalziniert wurde (Kalziniertes $hBN_{980^\circ C}$), und auf pyrogener Kieselsäure geträgertes BN (sBN mit einem Boranteil von 9,8 wt.-%). Die Variation des Volumenanteils von Propan erfolgte von 10 bis 30 vol.-% mit einem Intervall von 2,5 Prozentpunkten. Geträgertes BN zeigte bei dieser Variation einen Umsatz zwischen 6 % und 11 % (Abbildung 65 a). Das Selektivitätsmuster ändert sich, wobei mit zunehmendem Propangehalt in der Gasphase die Selektivität von Ethylen konstant bei 12 % bleibt, während die Selektivität von CO sich von 2 % auf 5 % erhöht. Die Selektivität von Methan ist ebenfalls nahezu konstant zwischen 3 % und 4 %. Die CO_2 -Selektivität bleibt hingegen konstant bei knapp über null Prozent. Dieselben Trends sind auch bei dem kalzinierten h-BN Katalysator zu erkennen (Abbildung 65 b). Der Umsatz ist mit 2 -5 % geringer als bei dem geträgerten BN. Die Ethylen-, CO- und Methanselectivität wird höher mit steigender Propankonzentration in der Gasphase. Aufgrund des geringen Umsatzes werden bei einer Propankonzentration von 10 bis 12,5 % nur geringe Mengen an Ethylen gebildet, welche unter der Nachweisgrenze des verwendeten Gaschromatographen liegen

(Abbildung 65 b). Aus diesem Grund wird suggeriert, dass kein Ethylen gebildet wird. Im S/U-Diagramm ergeben sich (mit Ausnahme der Messwerte für niedrige Propankonzentrationen bei kalziniertem BN als Katalysator) aufgrund des nahezu konstanten Umsatzes „Punktewolken“ (Abbildung 65 c). Die Propylenselektivität sinkt zwar mit steigender Propankonzentration bei beiden Katalysatoren, jedoch liegen die ermittelten Punkte alle in einem ähnlichen Bereich und decken sich mit den Ergebnissen des S/U-Diagramms aus Abbildung 60. Durch Logarithmieren der Konzentration von Propan in der Gasphase und die umgesetzte Rate an Propan kann anhand der Steigung die partielle Reaktionsordnung für Propan abgeschätzt werden. Dabei liegen die Annahmen zugrunde, dass ein stationärer Rohrreaktor mit Propfenströmung (engl. „*plug flow reactor*“ (PFR)) vorliegt und zur Ermittlung der Reaktionsordnung ein Potenzansatz für die Reaktion von Propan mit Sauerstoff zu Propylen und Wasser gewählt wird, bei welchem davon ausgegangen wird, dass die Sauerstoffkonzentration in der Gasphase konstant ist. Anhand der ermittelten Umsätze, unter 5 % für kalziniertes hBN und unter 15 % für geträgertes BN, kann eine konstante Sauerstoffkonzentration näherungsweise angenommen werden. Laut den experimentellen Daten resultiert eine Reaktionsordnung für geträgerte Katalysatoren von 1,4 und für kalziniertes hBN von 1,8. In der Literatur wird ebenfalls eine Reaktionsordnung von größer eins für Propan angenommen. Zahlreiche Publikationen gehen von einer Reaktionsordnung von zwei für Propan aus. ^[15,70,74]

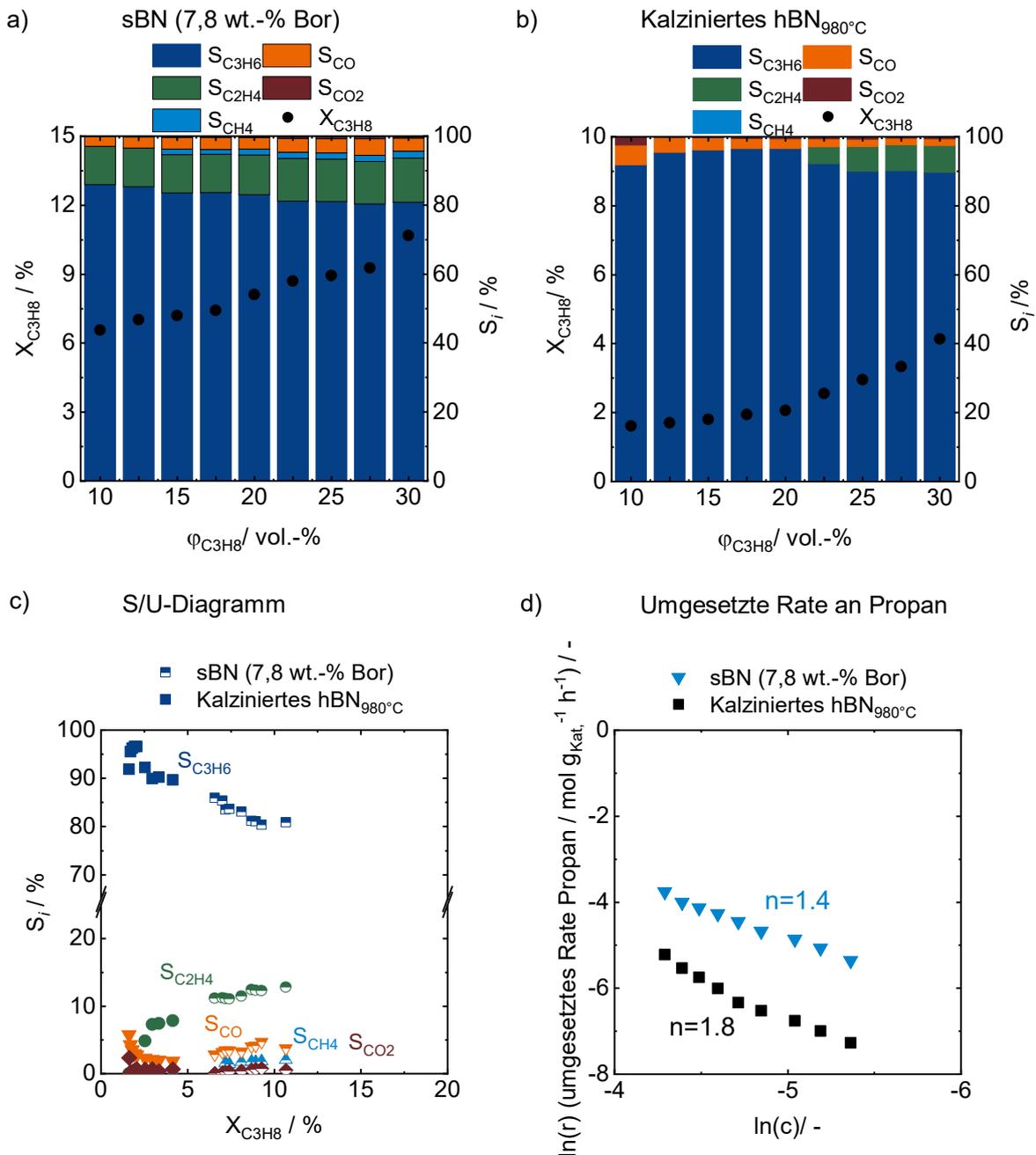


Abbildung 65: Ergebnisse der Variation des Volumenanteils an Propan von 10 bis 30 vol.-% Die gemittelten Umsätze und Selektivitäten sind in Abbildung a) für geträgertes BN und b) für kalziniertes BN ersichtlich. Abbildung c) zeigt zusammenfassend das S/U-Diagramm und Abbildung d) die umgesetzte Rate an Propan in Abhängigkeit des Volumenanteils an Propan (Reaktionsbedingungen: 500 °C, 10-30 vol.-% C₃H₈, 15 vol.-% O₂, N₂ als Inertgas, $\dot{V}_{gesamt} = 40 \text{ mL min}^{-1}$ (STP), $m_{Kat} = 150 \text{ mg}$ (sBN) 250 mg (kalziniertes hBN_{980°C})).

Es scheint, dass durch den höheren Partialdruck an Propan eher eine C-C-Spaltung begünstigt wird und somit Ethylen und CO gebildet werden. Dies wäre wiederum ein weiteres Indiz für einen radikalischen Mechanismus und eine homogene C-H-Aktivierung. Durch eine Erhöhung der Propankonzentration kommt es zu einer Erhöhung der Konzentration der Propylradikale in der Gasphase. Diese können durch eine C-C-Spaltung in Ethylen und CO respektive Methan abreagieren oder durch eine weitere Abstraktion eines H-Atoms zu Propylen reagieren. Da die Sauerstoffkonzentration konstant war, wird das

Konzentrationsverhältnis zwischen gebildeten Propylradikalen und molekularem Sauerstoff mit zunehmender Propankonzentration kleiner. Es scheint, dass gasförmiger molekularer Sauerstoff in beiden Modellkatalysatorsystemen einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung von Propylen besitzt. Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurde der Sauerstoffvolumenanteil in einem Bereich zwischen 0 und 20 vol.-% variiert (Abbildung 66). Bei einer kompletten Abwesenheit von Sauerstoff, also bei Reaktionsbedingungen für eine direkte Dehydrierung, konnte keine Katalysatoraktivität festgestellt werden (siehe Abbildung 63). Zunächst sind die Resultate dahingegen erstaunlich, dass trotz einem Sauerstoffanteil von 20 % in der Gasphase nur vernachlässigbar kleine Mengen an CO₂ ($S_{\text{CO}_2} < 1\%$) gebildet werden (Abbildung 66 a und b). Für geträgerte Bornitride kann zwischen einem Sauerstoffvolumenanteil von 5 bis 10 vol.-% eine Steigerung des Umsatzes festgestellt werden. Oberhalb eines Volumenanteils von 10 vol.-% vergrößert sich der Umsatz in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration langsamer. Die Propylenselektivität steigt mit steigender Sauerstoffkonzentration von 75 % auf 80 % bei geträgerten BN und von 82 % auf knapp 90 % für kalziniertes hexagonales Bornitrid (Abbildung 66 a und b). Hierbei steigt der Umsatz und gleichzeitig auch die Propylenselektivität. Dies ist insofern überraschend, da bei den vorherigen Ergebnissen mit steigendem Umsatz die Propylenselektivität sank (Abbildung 60). Neben der steigenden Propylenselektivität wird auch eine Steigung der CO-Selektivität von ca. 3 % auf knapp 10 % beobachtet. Wird die Erhöhung dieser Selektivität mit der gleichzeitigen Erniedrigung der Methanselectivität verglichen, so fällt auf, dass der Zugewinn an CO ungefähr der Abnahme an Methan gleicht. Für kalziniertes hBN steigt der Umsatz in Abhängigkeit des Volumenanteils an Sauerstoff in der Gasphase an. (von 3% auf 6 %, Abbildung 66 b). Der Trend zu einer höheren Propylenselektivität sowie einer steigenden CO-Selektivität mit höherem Sauerstoffpartialdruck ist ebenfalls bei dem kalzinierten hBN gegeben. Eine Auftragung im S/U-Diagramm zeigt deutlich, dass mit steigendem Sauerstoffgehalt die Propylenselektivität erhöht werden kann (Abbildung 66). Dieses Ergebnis bestätigt somit die Hypothese, dass molekularer Sauerstoff einen entscheidenden Einfluss auf die Propylenbildung besitzt. Es erhärtet sich der Verdacht, dass zur H-Abstraktion des Propylradikals Sauerstoff benötigt wird. Dagegen wird dieser zur C-C-Spaltung nicht benötigt. Dies würde erklären, warum mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck mehr Ethylen und Methan gebildet werden. In Abbildung 66 d) ist die massenbezogene umgesetzte Rate an Propan gegen den Sauerstoffvolumenanteil aufgetragen. Aufgrund der geringeren Masse an Aktivmaterial im Falle des geträgerten Bornitride sind die bei diesem Versuch ermittelten Raten höher. Die Verläufe der Raten sind jedoch hinsichtlich ihres Trends vergleichbar. Die Steigung der Rate nimmt mit steigendem Sauerstoffpartialdruck ab. In der Literatur wird für diese Katalysatorsysteme eine Eley-Rideal-Kinetik zugrunde gelegt.^[81,97] Jedoch sind die hier ermittelten Kurvenverläufe nicht eindeutig auf ein Plateau zulaufend, weswegen mit den hier ermittelten Daten eine Eley-Rideal-Kinetik nicht abgeleitet werden kann.

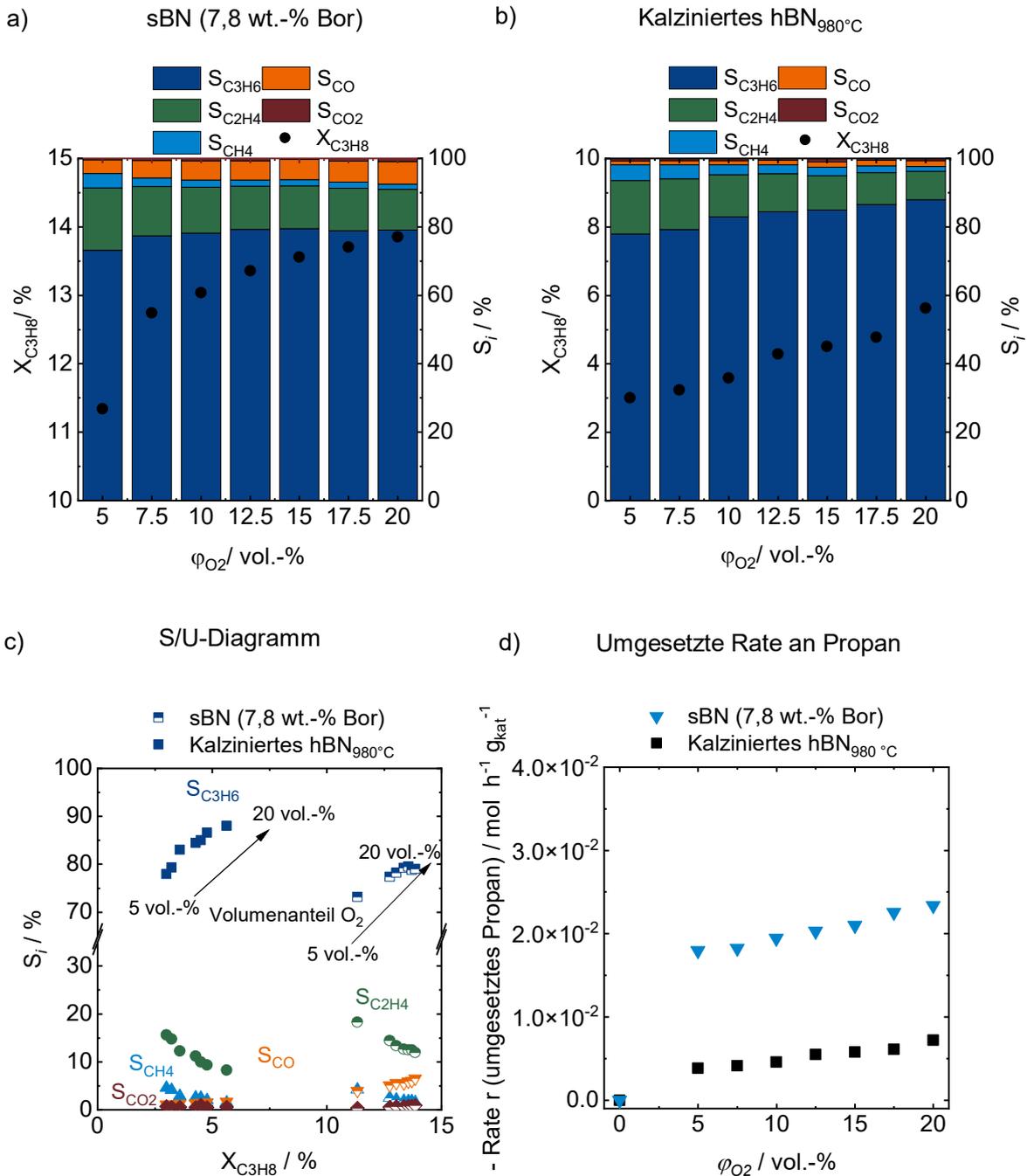


Abbildung 66: Ergebnisse der Variation des Volumenanteils an Sauerstoff von 0 bis 20 vol.-% Die gemittelten Umsätze und Selektivitäten sind in Abbildung a) für geträgertes BN und b) für kalziniertes BN ersichtlich. Abbildung c) zeigt zusammenfassend das S/U-Diagramm und Abbildung d) die umgesetzte Rate an Propan in Abhängigkeit des Volumenanteils an Sauerstoff (Reaktionsbedingungen: 500 °C, 30 vol.-% C₃H₈, 0-20 vol.-% O₂, N₂ als Inertgas, $\dot{V}_{\text{gesamt}} = 40 \text{ mL min}^{-1}$ (STP), $m_{\text{kat}} = 150 \text{ mg}$ (sBN) 250 mg (kalziniertes hBN_{980°C})).

Die Propan- wie auch Sauerstoffvariation zeigen bei beiden Modellsystemen, dass ein radikalischer Mechanismus der eine homogene C-H-Aktivierung als Anfangsschritt beinhaltet, anzunehmen ist. Zudem konnte gezeigt werden, dass die zweite H-Abstraktion an einem Propylradikal sowohl bei geträgertem als auch bei kalziniertem BN von molekularem Sauerstoff aus der Gasphase abhängt.

5.4.3. Weiterentwicklung des Reaktionsnetzes der ODHP

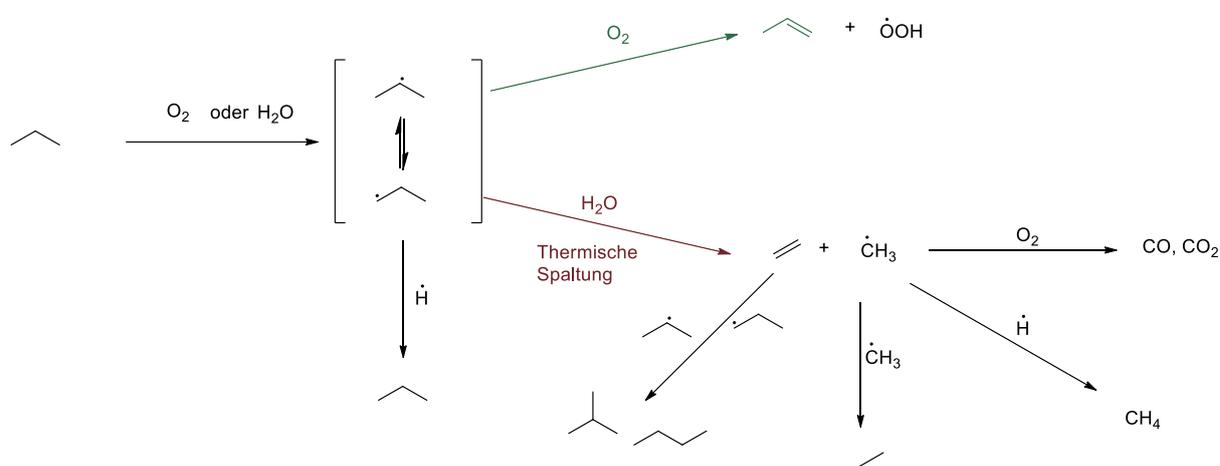
Die in diesem Kapitel ermittelten Ergebnisse zusammen mit den bekannten Erkenntnissen der Literatur münden in einer Bestätigung und Weiterentwicklung des Reaktionsnetzes für die oxidative Dehydrierung von Propan an borbasierten Katalysatoren. Basierend auf einem radikalischen Mechanismus mit einer homogenen C-H-Aktivierung als Startpunkt kann das in Schema 8 gezeichnete Reaktionsnetz für die ODHP postuliert werden.

Die aktuelle Forschung hat die Existenz von Radikalen während der ODHP bestätigt.^[76] Ein reiner Nachweis von Radikalen in der Gasphase bei Reaktionstemperaturen zwischen 500 und 600 °C stellt allein keinen Beweis dar, um auf einen radikalischen Mechanismus schließen zu können. Erst durch reaktionstechnische Untersuchungen des Einflusses einzelner Reaktanden im qualitativen und der Gas-Zusammensetzungen im quantitativen Maßstab erlauben, Rückschlüsse auf das Reaktionsnetz treffen zu können.

Im ersten Schritt erfolgt eine homogene C-H-Aktivierung des Propanmoleküls. Innerhalb dieses Aktivierungsprozesses muss molekularer Sauerstoff aus der Gasphase involviert sein, da ansonsten auch eine DDH von Propan mit Hilfe von Bornitrid bei den evaluierten Reaktionsbedingungen stattfinden müsste. Eine DDH konnte aber im Rahmen der Sauerstoffvariation an geträgertem und kalziniertem Bornitrid ausgeschlossen werden, da bei Abwesenheit von Sauerstoff kein Umsatz detektiert wurde. Venegas *et al.* zeigten ebenfalls, dass Sauerstoff notwendig ist, um eine C-H-Aktivierung von Propan zu erreichen und dass eine zusätzlich Wasserdosierung eine Zunahme der Katalysatoraktivität bedingt.^[80]

Im Rahmen dieser Arbeit konnten einerseits diese Tatsache bestätigt werden, andererseits war es zudem möglich zu zeigen, dass auch Wasser ohne molekularen Sauerstoff in der Gasphase als Reaktionspartner fungieren kann, um eine C-H-Aktivierung von Propan zu erreichen. Mit Hilfe eines Wasser-Co-Feeds konnte zudem gezeigt werden, dass Wasser selektiv Zentren des Katalysators aktiviert, die einen C-C-Bindungsbruch des Propanmoleküls zur Folge haben, da kein Propylen sondern ausschließlich Nebenprodukte wie Ethylen gebildet wurden. Das Koppelprodukt Wasser führt somit zu einer Erhöhung der Selektivität zu Nebenprodukten. Bezogen auf die Erkenntnisse der Literatur und dem bis dahin postulierten Mechanismus von Venegas *et al.* (Schema 5) bedarf dieser eine Korrektur.^[80] Aufgrund der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse kann ausgeschlossen werden, dass thermisches Cracken von Propylradikalen zu Propylen führt, da ansonsten Propan und Wasser auch in Abwesenheit von Sauerstoff Propylen bilden müssten. Für die zweite C-H-Abstraktion des Propylradikals wird dagegen Sauerstoff benötigt. Sowohl die Ergebnisse dieser Arbeit als auch die Literatur untermauern diese These.^[76,80,86,97] So würde ein Propylradikal als Zwischenstufe für zwei Parallelreaktionen, einerseits zu Propylen und andererseits zu Ethylen und einem Methylradikal, erklären, warum die Selektivität zu Propylen mit steigendem Umsatz abnimmt und warum die Propylenselektivität mit steigendem Sauerstoffpartialdruck zunimmt. Die Existenz eines Methylradikales ist eine Theorie, die durch experimentelle Befunde gestützt

werden kann. Zum einen wird durch eine Rekombination von zwei Methylradikalen die Bildung von Ethan im Produktspektrum, welches bei hohen Propanumsätzen ersichtlich ist, plausibel. Nur durch einen hohen Umsatz wäre die Methylradikaldichte so hoch, dass eine Rekombination wahrscheinlich ist. Ansonsten würde das Methylradikal mit Sauerstoff zu Totaloxidationsprodukten reagieren. Ein weiteres Indiz für die Existenz eines Methylradikals ist zudem die Bildung von Butan. Eine C-C-Kettenverlängerung wäre nur denkbar, wenn ein Methylradikal mit einem Propylradikal rekombinieren würde. Bei hohen Umsätzen konnte neben Ethan auch Butan detektiert werden, was die Hypothese für ein Methylradikal als Intermediat erhärtet. Zudem ist bei den meisten hier gezeigten Versuchen die Summe der C₁-Produktselektivitäten ungefähr gleich groß wie die Ethylenselektivität. Diese Tatsache spricht für eine Folgereaktion des Methylradikals zu Methan und zu Totaloxidationsprodukten wie CO oder CO₂.



Schema 8: Reaktionsnetz der ODHP basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit und der Literatur.^[80,81]

Das dargestellte Reaktionsnetz basierend auf den Erkenntnissen der Literatur und den Ergebnissen dieser Arbeit kann für eine reaktionstechnische Optimierung einer BN katalysierten ODHP dienen. Für eine hohe Ausbeute an Propylen bedarf es zwei Spezifikationen. Erstens einen hohen Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase, um thermisches Cracken zu minimieren, und zweitens eine Verringerung des Wasseranteils in der Gasphase. Ein Abschnittsreaktorconcept mit nachträglicher Zudosierung von verbrauchtem Sauerstoff und der Entfernung von Reaktionswasser nach jedem Abschnitt würde zu einer hohen Propylenselektivität bei einer hohen Katalysatoraktivität führen.

6 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese von mesoporösen und geträgerten Bornitriden sowie die Aktivierung von hexagonalem Bornitrid mit Sauerstoff. Zudem sollte der Einsatz dieser Materialien in der oxidativen Dehydrierung von Propan als stabile, aktive und selektive Katalysatoren getestet werden. Neben der Ableitung von Struktur-Wirkungsbeziehungen der Katalysatoren wurden zudem der Einfluss der Gasphase und der Reaktanden untersucht.

Drei unterschiedliche Synthesestrategien zu mesoporösen Bornitriden wurden verfolgt. Mit Hilfe einer Polykondensation der organischen Stickstoffpräkursoren Melamin/Harnstoff mit Borsäure/Dibortrioxid war es möglich, mesoporöse Bornitride mit einer Oberfläche bis zu $220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ zu erhalten. Des Weiteren wurde mit Hilfe einer Reaktivextraktion durch Chlor aus einem Gemisch von Titandiborid und Titanitrid turbostratisches Bornitrid mit einem Mesoporenvolumen von $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ sowie einer Oberfläche von $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ hergestellt. Die letzte Strategie basierte auf einer Nassimprägnierung mit Amminboran als Präkursor, um auf pyrogener Kieselsäure geträgerte Bornitride zu synthetisieren. Dabei konnte ein Massenanteil an Bor von bis zu 10 wt.-% bei einer spezifischen Oberfläche von $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ erreicht werden. Die Borbeladung konnte durch die imprägnierte Menge an Amminboran gezielt eingestellt werden.

Zur Sauerstoffaktivierung von kommerziellem, hexagonalem BN wurden insgesamt drei Strategien entwickelt. Eine nasschemische, eine mechanochemische sowie eine thermische Oxidation. Lediglich die mechanochemische Aktivierung durch eine Kugelmühle sowie die thermische Oxidation führten zu einer nachweislichen Sauerstofffunktionalisierung. Durch eine mittels ICP-OES validierte alkalimetrische Titrationsmethode konnte die Anzahl an sauerstofffunktionalisierten Boratomen quantifiziert werden. Mit Hilfe einer Kugelmühle konnten bis zu 1 wt.-% sauerstoffkoordinierte Boratome auf der BN-Oberfläche erzeugt werden, wobei die Sauerstoffbeladung von der Rotationsgeschwindigkeit abhing. Durch Kalzinierung in Luft war es möglich bis zu 18 wt.-% an oxidierten Bor-Spezies zu erzeugen, wobei auch hierbei die Sauerstoffbeladung von der Kalzinierungstemperatur abhing. Im Rahmen des Einsatzes der oxidierten Materialien als Katalysatoren in der ODHP zeigten sich grundlegende Unterschiede in der Katalysatoraktivität. Bei nicht voroxidiertes Bornitrid ergab sich eine Propylenselektivität von 40%, während die voroxidierten Katalysatoren eine Selektivität von bis zu 80 % zeigten. Eine mechanochemische Aktivierung der Katalysatoren führt zur einer hohen Katalysatoraktivität (Propanumsatz bis zu 40 %) zu Beginn, jedoch folgte eine rasche Desaktivierung, während kalzinierte Bornitride eine über 15 Stunden stabile Aktivität aufwiesen. Eine Charakterisierung der eingesetzten aktivierten hexagonalen Bornitride vor und nach der Reaktion sowie eine *In-situ*-XRD Studie konnten

zeigen, dass ein Schmelzfilm aus Dibortrioxid für die hohe Olefinselektivität und gleichzeitig für die katalytische Aktivität verantwortlich ist.

Die Katalysatortests der mesoporösen Bornitride ergaben, dass polykondensierte und keramisch abgeleitete Bornitride zwar zu Beginn der ODHP eine hohe katalytische Aktivität besitzen, allerdings die Katalysatorstabilität nicht über einen längeren Zeitraum gegeben ist. So zeigten die Charakterisierungsergebnisse der eingesetzten Katalysatoren eine fast vollständige Oxidation zu Dibortrioxid. Damit einhergehend verloren die Materialien ihre Porosität sowie ihre hohe spezifische Oberfläche, wobei eine Desaktivierung der Katalysatoren die Folge war. Dagegen zeigten auf pyrogener Kieselsäure geträgerte Bornitride eine hohe katalytische Aktivität sowie eine Langzeitstabilität von bis zu 80 h unter Reaktionsbedingungen. Zudem konnte durch eine Variation der Borbeladung thermisches Cracken durch Lewis-saure SiO-Gruppen kompensiert werden und damit eine mit sauerstoffaktiviertem hexagonales Bornitrid vergleichbare Propylenselektivität erzielt werden. Höhere Borbeladungen führten dementsprechend zu einer Verbesserung der Propylenselektivität bei entsprechenden Umsatzgraden. Ein Grund hierfür konnte mit Hilfe einer ^{11}B -Festkörper-NMR-Untersuchung gefunden werden. Die Analyse vor und nach dem Katalysatorstest zeigte, dass bei tubostratischen Bornitriden primär sp^2 -hybridisierte Boratome zu Boroxiden oxidiert werden, während sp^3 -hybridisierte Boratome eine höhere Stabilität gegenüber einer Oxidation besitzen.

Um zwei Katalysatorklassen, einerseits kalziniertes hexagonales Bornitrid und auf pyrogener Kieselsäure geträgertes BN zu vergleichen, sind qualitative Untersuchungen zur Beurteilung des Einflusses der Reaktanden durchgeführt worden. Ein S/U-Diagramm aller vermessenen Katalysatoren suggerierte, dass die Bildung von Ethylen und C_1 -Bausteinen (Methan, CO und CO_2) aus eine Folgeoxidation von Propylen resultiert. Jedoch zeigte sich, dass Propylen inaktiv gegenüber über eine Folgeoxidation ist, obwohl die Reaktivität bezüglich einer H-Abstraktion von Propylen im Vergleich zu Propan größer ist. Ethylen wird selbst bei einem fünffach höheren Sauerstoffpartialdruck lediglich zu CO und nicht zu CO_2 oxidiert. Bei gleichzeitiger Wasserdosierung war es möglich, die Oxidation von Ethylen zu unterdrücken. Während die Oxidation von Alkenen mit Hilfe von Wasser unterdrückt werden konnte, bedingt eine Wasserdosierung in Abwesenheit von Sauerstoff eine C-C-Spaltung von Propan zu Ethylen und Methan. Eine Zudosierung von Propylen zu Wasser und Propan führte zu keiner Änderung der Methan- bzw. Ethylenselektivität und auch zu keiner Folgereaktion von Propylen.

Des Weiteren wurde der Einfluss des Sauerstoff-, Propan- und Wasserpartialdruckes untersucht. Bei beiden Katalysatorklassen wird die Propylenselektivität geringer mit steigendem Umsatz. Eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes bei konstantem Propanpartialdruck führt zu einer Verbesserung der Propylenselektivität. Das kinetische Modell für den Einfluss des Sauerstoffs konnte nicht mit dem in der Literatur postulierten Eley-Rideal-Ansatz in Einklang gebracht werden. Für Propan wurde im Einklang mit der Literatur eine höhere Reaktionsordnung zwischen 1,8 (sauerstoffaktiviertes hBN) und 1,4

(geträgertes BN) gefunden. Ein Wasser-Co-Feed-Experiment führt nach 10 h zu einer Steigerung des Propanumsatzes auf 70 % und der Erweiterung des Produktspektrums um Ethan und Butan. Die Bildung von Butan kann als starkes Indiz für einen radikalischen Mechanismus gesehen werden.

Die Erkenntnisse dieser Arbeit sowie die der Literatur mündeten in der Optimierung und Weiterentwicklung eines Reaktionsnetzes der borkatalysierten ODH von Propan im speziellen bzw. von Alkanen im Allgemeinen. Dem Netz liegt ein radikalischer Mechanismus zugrunde, bei welchem im ersten Schritt eine H-Abstraktion mit Hilfe von molekularem Sauerstoff von Propan zu einem Propylradikal erfolgt. Ausgehend von der radikalischen Zwischenstufe wird anhand einer Parallelreaktion entweder das Radikal thermisch zu einem Methylradikal und Ethylen gespalten oder das Radikal reagiert zu Propylen weiter. Während die thermische Spaltung nur durch Wasser induziert werden kann, bedarf es bei der zweiten H-Abstraktion des Propylradikals wiederum molekularen Sauerstoff. Eine Rekombination des Methylradikals mit einem weiteren Methylradikal oder mit einem Propylradikal, erklärt die Existenz von Ethan und Butan bei hohen Propanumsätzen.

7 Literaturverzeichnis

- [1] J. H. Carter, T. Bere, J. R. Pitchers, D. G. Hewes, B. D. Vandegehuchte, C. J. Kiely, S. H. Taylor, G. J. Hutchings, *Green Chem.* **2021**, *23*, 9747-9799.
- [2] D. Sanfilippo, *CATTECH* **2000**, *4*, 56-73.
- [3] E. McFarland, *Science* **2012**, *338*, 340-342.
- [4] P. C. A. Bruijninx, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 11980-11987.
- [5] A. Akah, M. Al-Ghrami, *Appl. Petrochem. Re.s* **2015**, *5*, 377-392.
- [6] A. Akah, J. Williams, M. Ghrami, *Catal. Surv. Asia* **2019**, *23*, 265-276.
- [7] T. Ren, M. Patel, K. Blok, *Energy (Oxford, U. K.)* **2006**, *31*, 425-451.
- [8] *Paris Agreement*, UN Treaty Collection, Vol. II, Kap. 27; 7d Paris Agreement, **2015**.
- [9] I. Amghizar, J. N. Dedejne, D. J. Brown, G. B. Marin, K. M. van Geem, *React. Chem. Eng.* **2020**, *5*, 239-257.
- [10] a) O. A. Ojelade, S. F. Zaman, *J. CO2 Util.* **2021**, *47*, 101506; b) A. Yahyazadeh, A. K. Dalai, W. Ma, L. Zhang, *Reactions* **2021**, *2*, 227-257; c) P. Zhai, Y. Li, M. Wang, J. Liu, Z. Cao, J. Zhang, Y. Xu, X. Liu, Y.-W. Li, Q. Zhu, *Chem* **2021**, *7*, 3027-3051.
- [11] a) S. Guran in *Sustainable Food Waste-To-energy Systems*, Elsevier, Amsterdam, Niederlande, **2018**; b) R. Ruan, K. Ding, S. Liu, P. Peng, N. Zhou, A. He, P. Chen, Y. Cheng, Y. Wang, Y. Liu in *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, Elsevier, Amsterdam, Niederlande, **2020**.
- [12] S. Chen, X. Chang, G. Sun, T. Zhang, Y. Xu, Y. Wang, C. Pei, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 3315-3354.
- [13] G. Ertl, H. Knzinger, F. Schth, J. Weitkamp in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2008**.
- [14] C. Li, G. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 4359-4381.
- [15] J. T. Grant, C. A. Carrero, F. Goeltl, J. Venegas, P. Mueller, S. P. Burt, S. E. Specht, W. P. McDermott, A. Chierogato, I. Hermans, *Science* **2016**, *354*, 1570-1573.
- [16] J. J. H. B. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2014**, *114*, 10613-10653.
- [17] Y. Wang, P. Hu, J. Yang, Y.-A. Zhu, D. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 4299-4358.
- [18] Y. H. Jang, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5997-6013.
- [19] C. A. Carrero, R. Schloegl, I. E. Wachs, R. Schomaecker, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3357-3380.
- [20] R. Schlögl, *Top. Catal.* **2016**, *59*, 1461-1476.
- [21] R. Grabowski, *Catal. Rev.* **2006**, *48*, 199-268.

- [22] S. F. Hkonsen, A. Holmen in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2008**.
- [23] a) V. Cortés Corberán, R. X. Valenzuela, B. Sulikowski, M. Derewiński, Z. Olejniczak, J. Kryściak, *Catal. Today* **1996**, *32*, 193-204; b) C. P. Kumar, S. Gaab, T. E. Müller, J. A. Lercher, *Top. Catal.* **2008**, *50*, 156-167.
- [24] a) J. H. Carter, T. Bere, J. R. Pitchers, D. G. Hewes, B. D. Vandegheuchte, C. J. Kiely, S. H. Taylor, G. J. Hutchings, *Green Chem.* **2021**, *23*, 9747-9799; b) S. Sugiyama, T. Shono, E. Nitta, H. Hayashi, *App. Catal., A* **2001**, *211*, 123-130; c) M. Sun, J. Zhang, C. Cao, Q. Zhang, Y. Wang, H. Wan, *App. Catal., A* **2008**, *349*, 212-221; d) X. Zhang, H. Wan, W. Weng, X. Yi, *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *220*, 117-124; e) R. Zhou, Y. Cao, S.-R. Yan, K.-N. Fan, *App. Catal., A* **2002**, *236*, 103-111; f) A. Kaddouri, C. Mazzocchia, E. Tempesti, *App. Catal., A* **1998**, *169*, L3-L7; g) R. Grabowski, *App. Catal., A* **2004**, *270*, 37-47.
- [25] T. Otroshchenko, G. Jiang, V. A. Kondratenko, U. Rodemerck, E. V. Kondratenko, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 473-527.
- [26] a) W. Qi, D. Su, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3212-3218; b) B. Frank, J. Zhang, R. Blume, R. Schlögl, D. S. Su, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 6913-6917.
- [27] J. Sheng, B. Yan, W.-D. Lu, B. Qiu, X.-Q. Gao, D. Wang, A.-H. Lu, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 1438-1468
- [28] J. Liu, F. Mohamed, J. Sauer, *J. Catal.* **2014**, *317*, 75-82.
- [29] a) X. Rozanska, R. Fortrie, J. Sauer, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6041-6050; b) A. Dinse, B. Frank, C. Hess, D. Habel, R. Schomäcker, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *289*, 28-37; c) E. A. Mamedov, V. Cortés Corberán, *App. Catal., A* **1995**, *127*, 1-40.
- [30] C. A. Gärtner, A. C. van Veen, J. A. Lercher, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3196-3217.
- [31] P. Mars, D. W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.* **1954**, *3*, 41-59.
- [32] E. Goudarzi, R. Asadi, J. T. Darian, A. Shahbazi Kootenaei, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 11797-11809.
- [33] a) D. Creaser, B. Andersson, *App. Catal., A* **1996**, *141*, 131-152; b) S. L. T. Andersson, *App. Catal., A* **1994**, *112*, 209-218.
- [34] a) K. Routray, K. Reddy, G. Deo, *App. Catal., A* **2004**, *265*, 103-113; b) J. N. Michaels, D. L. Stern, R. K. Grasselli, *Catal. Lett.* **1996**, *42*, 135-137; c) T. V. Malleswara Rao, G. Deo, *AIChE J.* **2007**, *53*, 1538-1549.
- [35] Y. Gambo, S. Adamu, A. A. Abdulrasheed, R. A. Lucky, M. S. Ba-Shammakh, M. M. Hossain, *App. Catal., A* **2021**, *609*, 117914.
- [36] J. T. Grant, J. M. Venegas, W. P. McDermott, I. Hermans, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2769-2815.
- [37] K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1292-1299.
- [38] A. Lemonidou, L. Nalbandian, I. Vasalos, *Catal. Today* **2000**, *61*, 333-341.

- [39] K. Fukudome, N. Ikenaga, T. Miyake, T. Suzuki, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 987-998.
- [40] a) K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* **2002**, *209*, 35-42; b) Thorsteinson E.M., Wilson T.P., K. P. Young F.G., *J. Catal.* **1978**, *52*, 116-132.
- [41] F. C. Meunier, A. Yasmeeen, J. Ross, *Catal. Today* **1997**, *37*, 33-42.
- [42] K. Amakawa, Y. V. Kolen'ko, A. Villa, M. E. Schuster, L.-I. Csepei, G. Weinberg, S. Wrabetz, R. Naumann d'Alnoncourt, F. Girgsdies, L. Prati et al., *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1103-1113.
- [43] F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, *Catal. Today* **2007**, *127*, 113-131.
- [44] a) M. Bañares, M. Martínez-Huerta, X. Gao, J. Fierro, I. Wachs, *Catal. Today* **2000**, *61*, 295-301; b) X. Gao, M. A. Bañares, I. E. Wachs, *J. Catal.* **1999**, *188*, 325-331.
- [45] B. Grzybowska-Świerkosz, *Top. Catal.* **2002**, *21*, 35-46.
- [46] a) H. Zhang, S. Cao, Y. Zou, Y.-M. Wang, X. Zhou, Y. Shen, X. Zheng, *Catal. Commun.* **2014**, *45*, 158-161; b) Q. Liu, J. Li, Z. Zhao, M. Gao, L. Kong, J. Liu, Y. Wei, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 5927-5941; c) Y.-M. Liu, Y. Cao, N. Yi, W.-L. Feng, W.-L. Dai, S.-R. Yan, H.-Y. He, K.-N. Fan, *J. Catal.* **2004**, *224*, 417-428; d) M. Smoliło, K. Samson, T. Zhou, D. Duraczyńska, M. Ruggiero-Mikołajczyk, A. Drzewiecka-Matuszek, D. Rutkowska-Zbik, *Molecules* **2020**, *25*, 1961.
- [47] K. J. Caspary, H. Gehrke, M. Heinritz-Adrian, M. Schwefer in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2008**.
- [48] M. P. Woods, B. Mirkelamoglu, U. S. Ozkan, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10112-10119.
- [49] J. E. Molinari, I. E. Wachs, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12559-12561.
- [50] M.-J. Cheng, K. Chenoweth, J. Oxgaard, A. van Duin, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5115-5127.
- [51] Xavier Rozanska, Evgenii V. Kondratenko, Joachim Sauer, *J. Catal.* **2008**, *256*, 84-94.
- [52] R. Burch, E. M. Crabb, *App. Catal., A* **1993**, *100*, 111-130.
- [53] S. Najari, S. Saeidi, P. Concepcion, D. D. Dionysiou, S. K. Bhargava, A. F. Lee, K. Wilson, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 4564-4605.
- [54] L. Leveles, S. Fuchs, K. Seshan, J. A. Lercher, L. Lefferts, *App. Catal., A* **2002**, *227*, 287-297.
- [55] L. Leveles, *J. Catal.* **2003**, *218*, 296-306.
- [56] S. Fuchs, L. Leveles, K. Seshan, L. Lefferts, A. Lemonidou, J. A. Lercher, *Top. Catal.* **2001**, *15*, 169-174.
- [57] L. Leveles, *J. Catal.* **2003**, *218*, 307-314.
- [58] S. Gaab, M. Machli, J. Find, R. K. Grasselli, J. A. Lercher, *Top. Catal.* **2003**, *23*, 151-158.
- [59] W. Zhang, X. Zhou, D. Tang, H. Wan, K. Tsai, *Catal- Lett-* **1994**, *23*, 103-106.
- [60] E. Riedel, H.-J. Meyer in *Allgemeine und Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, Germany, **2018**.
- [61] Y. Izumi, T. Shiba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, *37*, 1797-1809.

- [62] H. Sakurai, S. Sato, K. Urabe, Y. Izumi, *Chem. Lett.* **1985**, *14*, 1783-1784.
- [63] a) A. , G. Gozzelino, D. Mazza, M. Vallino, G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 2065-2070; b) Kevin P. Peil, Laurine G. Galya, George Marcelin, *J. Catalysis* **1989**, *115*, 441-451; c) S. Sato, M. Kuroki, T. Sodesawa, F. Nozaki, G. E. Maciel, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *104*, 171-177; d) W.-J. Wang, Y.-W. Chen, *Catal. Lett.* **1991**, *10*, 297-304.
- [64] a) F. Guo, P. Yang, Z. Pan, X.-N. Cao, Z. Xie, X. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *129*, 8343-8347; b) X. Zhang, P. Yan, J. Xu, F. Li, F. Herold, B. J. M. Etzold, P. Wang, D. S. Su, S. Lin, W. Qi et al., *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eaba5778.
- [65] K. Otsuka *J. Catal.* **1987**, *108*, 252-255.
- [66] a) Y. Murakami, K. Otsuka, Y. Wada, A. Morikawa, *Chem. Lett.* **1989**, *18*, 535-538; b) K. Otsuka, T. Ando, I. Yamanaka in *Advanced Materials* ,93, Elsevier, Amsterdam, Niederlande, **1994**.
- [67] T. Komatsu, Y. Uragami, K. Otsuka, *Chem. Lett.* **1988**, *17*, 1903-1906.
- [68] K. Otsuka, Y. Uragami, T. Komatsu, M. Hatano in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, Niederlande **1991**.
- [69] a) Y. Uragami, K. Otsuka, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 3605-3610; b) K. Otsuka, Y. Uragami, M. Hatano, *Catal. Today* **1992**, *13*, 667-672.
- [70] J. M. Venegas, I. Hermans, *Org. Process Res. Dev.* **2018**, *22*, 1644-1652.
- [71] J. Tian, J. Lin, M. Xu, S. Wan, J. Lin, Y. Wang, *Chem. Eng. Sci.* **2018**, *186*, 142-151.
- [72] W. P. McDermott, M. C. Cendejas, I. Hermans, *Top. Catal.* **2020**, *63*, 1700-1707.
- [73] L. Shi, Y. Wang, B. Yan, W. Song, D. Shao, A.-H. Lu, *Chem. Comm.* **2018**, *54*, 10936-10946.
- [74] L. Shi, D. Wang, W. Song, D. Shao, W.-P. Zhang, A.-H. Lu, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 1788-1793.
- [75] Q. Liu, C. Chen, Q. Liu, Y. Wu, F. Xing, C. Cheng, C. Huang, *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *537*, 147927.
- [76] X. Zhang, R. You, Z. Wei, X. Jiang, J. Yang, Y. Pan, P. Wu, Q. Jia, Z. Bao, L. Bai, M. Jin, B. Sumpter, V. Fung, W. Huang, Z. Wu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 8042-8046.
- [77] W. P. McDermott, J. Venegas, I. Hermans, *ChemSusChem* **2020**, *13*, 152-158.
- [78] J. M. Venegas, J. T. Grant, W. P. McDermott, S. P. Burt, J. Micka, C. A. Carrero, I. Hermans, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2118-2127.
- [79] B. Rajbanshi, S. Saha, C. Fricke, S. C. Ammal, A. Heyden, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 5181-5195.
- [80] J. M. Venegas, Z. Zhang, T. O. Agbi, W. P. McDermott, A. Alexandrova, I. Hermans, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 16527-16535.
- [81] J. Tian, J. Tan, M. Xu, Z. Zhang, S. Wan, S. Wang, J. Lin, Y. Wang, *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaav8063.
- [82] a) J. M. Venegas, W. P. McDermott, I. Hermans, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2556-2564; b) B. Yan, W.-C. Li, A.-H. Lu, *J. Catalysis* **2019**, *369*, 296-301.

- [83] J. T. Grant, W. P. McDermott, J. M. Venegas, S. P. Burt, J. Micka, S. P. Phivilay, C. A. Carrero, I. Hermans, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 3623-3626.
- [84] A. M. Love, B. Thomas, S. E. Specht, M. P. Hanrahan, J. M. Venegas, S. P. Burt, J. T. Grant, M. C. Cendejas, W. P. McDermott, A. J. Rossini et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 182-190.
- [85] R. Huang, B. Zhang, J. Wang, K.-H. Wu, W. Shi, Y. Zhang, Y. Liu, A. Zheng, R. Schlögl, D. S. Su, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 3293-3297.
- [86] C. Si, Z. Lian, S. O. Olanrele, X. Sun, B. Li, *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *519*, 146241.
- [87] Y. Fang, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15506-15518.
- [88] L. Shi, D. Wang, A.-H. Lu, *Chin. J. Catal.* **2018**, *39*, 908-913.
- [89] Y. Zhou, J. Lin, L. Li, X. Pan, X. Sun, X. Wang, *J. Catal.* **2018**, *365*, 14-23.
- [90] a) L. Shi, B. Yan, D. Shao, F. Jiang, D. Wang, A.-H. Lu, *Chin. J. Catal.* **2017**, *38*, 389-395; b) Z. Liu, B. Yan, S. Meng, R. Liu, W.-D. Lu, J. Sheng, Y. Yi, A.-H. Lu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 19691-19695.
- [91] Y. Honda, A. Takagaki, R. Kikuchi, S. T. Oyama, *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 1090-1093.
- [92] N. Altvater, R. Dorn, M. Cendejas, W. McDermott, B. Thomas, A. Rossini, I. Hermans, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 6546-6550.
- [93] H. Zhou, X. Yi, Y. Hui, L. Wang, W. Chen, Y. Qin, M. Wang, J. Ma, X. Chu, Y. Wang et al., *Science*, **2021**, *372*, 76-80.
- [94] H. Li, J. Zhang, P. Wu, S. Xun, W. Jiang, M. Zhang, W. Zhu, H. Li, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 2256-2266.
- [95] A. Li, D. Tian, Z. Zhao, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 11584-11592.
- [96] Z. Zhang, E. Jimenez-Izal, I. Hermans, A. N. Alexandrova, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 20-25.
- [97] H. Yan, S. Alayoglu, W. Wu, Y. Zhang, E. Weitz, P. C. Stair, J. M. Notestein, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 9370-9376.
- [98] A. M. Love, M. C. Cendejas, B. Thomas, W. P. McDermott, P. Uchupalanun, C. Kruszynski, S. P. Burt, T. Agbi, A. J. Rossini, I. Hermans, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 27000-27011.
- [99] a) C. Flego, *App. Catal., A*, *185*, 137-152; b) A. L. Petre, J. A. Perdigón-Melón, A. Gervasini, A. Auroux, *Top. Catal.* **2002**, *19*, 271-281.
- [100] G. C. Colorio, B. Bonnetotb, J. C. Vedrine, A. Auroux in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 82, Elsevier, Amsterdam, Niederlande, **1994**.
- [101] F. Bautista, J. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. Marinas, M. Moreno, A. Romero, *App. Catal., A* **1998**, *170*, 159-168.
- [102] O. V. Buyevskaya, M. Kubik, M. Baerns in *National Meeting of the American Chemical Society*, Vol. 211, American Chemical Society, Washington, DC, United States of America, **1996**.

- [103] O. V. Buyevskaya, D. Müller, I. Pitsch, M. Baerns in *Natural Gas Conversion*, Vol. 5, Elsevier, Amsterdam, Niederlande, **1998**.
- [104] Junjie Chen, Parham Rohani, Stavros G. Karakalos, Michael J. Lance, Todd J. Toops, Mark T. Swihart, Eleni A. Kyriakidou, *Chem. Commun.* **2020**, 68, 9882-9885.
- [105] L. Mark, R. Dorn, W. McDermott, N. Altvater, J. Jansen, E. Lebrón-Rodríguez, M. Cendejas, A. Rossini, I. Hermans, *ChemCatChem* **2021**, 13, 3611-3618.
- [106] M. C. Cendejas, R. W. Dorn, W. P. McDermott, E. A. Lebrón-Rodríguez, L. O. Mark, A. J. Rossini, I. Hermans, *J. Phys. Chem. C* **2021**, 125, 12636-12649.
- [107] P. Chaturbedy, M. Ahamed, M. Eswaramoorthy, *ACS Omega* **2018**, 3, 369-374.
- [108] L. F. Dobrzhinetskaya, R. Wirth, J. Yang, H. W. Green, I. D. Hutcheon, P. K. Weber, E. S. Grew, *Am. Mineral.* **2014**, 99, 764-772.
- [109] W. H. Balmain, *J. Prakt. Chem.* **1842**, 27, 422-430.
- [110] A. Pakdel, Y. Bando, D. Golberg, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 934-959.
- [111] S. Marchesini, PhD thesis, Imperial College London; London, **2018**.
- [112] S. Yu, X. Wang, H. Pang, R. Zhang, W. Song, D. Fu, T. Hayat, X. Wang, *Chem. Eng. J.* **2018**, 333, 343-360.
- [113] Q. Weng, X. Wang, C. Zhi, Y. Bando, D. Golberg, *ACS nano* **2013**, 7, 1558-1565.
- [114] a) J. Li, J. Lin, X. Xu, X. Zhang, Y. Xue, J. Mi, Z. Mo, Y. Fan, L. Hu, X. Yang et al., *Nanotechnology* **2013**, 24, 155603; b) J. Lin, X. Yuan, G. Li, Y. Huang, W. Wang, X. He, C. Yu, Y. Fang, Z. Liu, C. Tang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 44732-44739.
- [115] A. Nag, K. Raidongia, K. P. S. S. Hembram, R. Datta, U. V. Waghmare, C. N. R. Rao, *ACS nano* **2010**, 4, 1539-1544.
- [116] K. Oda, T. Yoshio, *J. Mater. Sci.* **1993**, 28, 6562-6566.
- [117] a) Y. Lin, T. V. Williams, T.-B. Xu, W. Cao, H. E. Elsayed-Ali, J. W. Connell, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 2679-2685; b) T. Sainsbury, A. Satti, P. May, Z. Wang, I. McGovern, Y. K. Gun'ko, J. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 18758-18771; c) C. Y. Zhi, Y. Bando, T. Terao, C. C. Tang, H. Kuwahara, D. Golberg, *Chem. Asian J.* **2009**, 4, 1536-1540; d) D. Kim, S. Nakajima, T. Sawada, M. Iwasaki, S. Kawauchi, C. Zhi, Y. Bando, D. Golberg, T. Serizawa, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 7104-7107; e) Z. Zheng, M. Cox, B. Li, *J. Mater. Sci.* **2018**, 53, 66-99.
- [118] G. Ciofani, G. G. Genchi, I. Liakos, A. Athanassiou, D. Dinucci, F. Chiellini, V. Mattoli, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, 374, 308-314.
- [119] Q. Weng, X. Wang, X. Wang, Y. Bando, D. Golberg, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 3989-4012.
- [120] a) B. Yu, W. Xing, W. Guo, S. Qiu, X. Wang, S. Lo, Y. Hu, *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 7330-7340; b) Y. Jiang, Y. Liu, P. Min, G. Sui, *Compos. Sci. Technol.* **2017**, 144, 63-69; c) X. Jiang, P. Ma, F. You, C. Yao, J. Yao, F. Liu, *RSC Adv.* **2018**, 8, 32132-32137.

-
- [121] L. Garro Mena, K. L. Hohn, *J Mater Sci*, **2021**, *56*, 7298-7307.
- [122] M. T. Huang, H. Ishida, *Surf. Interface Anal.* **2005**, *37*, 621-627.
- [123] a) K. Kim, J. Kim, *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 5181-5189; b) K. Kim, M. Kim, Y. Hwang, J. Kim, *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 2047-2056; c) N. Yang, C. Xu, J. Hou, Y. Yao, Q. Zhang, M. E. Grami, L. He, N. Wang, X. Qu, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 18279-18287; d) K. Wu, C. Lei, W. Yang, S. Chai, F. Chen, Q. Fu, *Compos. Sci. Techno.* **2016**, *134*, 191-200.
- [124] a) V. Yadav, A. Rajput, N. H. Rathod, V. Kulshrestha, *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 17017-17028; b) B.-H. Xie, X. Huang, G.-J. Zhang, *Compos. Sci. Techno.* **2013**, *85*, 98-103.
- [125] J. Ren, L. Stagi, P. Innocenzi, *J Mater Sci* **2021**, *56*, 4053-4079.
- [126] S. Namba, A. Takagaki, K. Jimura, S. Hayashi, R. Kikuchi, S. Ted Oyama, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 302-309.
- [127] D. An, S. Cheng, C. Jiang, X. Duan, B. Yang, Z. Zhang, J. Li, Y. Liu, C.-P. Wong, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 4801-4809.
- [128] M. J. Rand, J. F. Roberts, *J. Electrochem. Soc.* **1968**, *115*, 423.
- [129] a) M. Jana, R. N. Singh, *Int. Mater. Rev.* **2018**, *63*, 162-203; b) J. Sun, C. Lu, Y. Song, Q. Ji, X. Song, Q. Li, Y. Zhang, L. Zhang, J. Kong, Z. Liu, *Chem. Soc. Rev.s* **2018**, *47*, 4242-4257.
- [130] J. L. Andújar, E. Bertran, M. C. Polo, *J. Vac. Sci. Technol., A* **1998**, *16*, 578-586.
- [131] a) X. Zhang, G. Lian, S. Zhang, D. Cui, Q. Wang, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4670-4676; b) M. Fu, H. Xing, X. Chen, F. Chen, C.-M. L. Wu, R. Zhao, C. Cheng, *J. Chromatogr. A* **2014**, *1369*, 181-185.
- [132] W. Zhang, R. Cheng, H. Bi, Y. Lu, L. Ma, X. He, *New Carbon Mater.* **2021**, *36*, 69-81.
- [133] Y. Liu, J. Goebel, Y. Yin, *Chem.Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2610-2653.
- [134] M. Bechelany, S. Bernard, A. Brioude, D. Cornu, P. Stadelmann, C. Charcosset, K. Fiaty, P. Miele, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13378-13384.
- [135] a) J. Yin, X. Li, J. Zhou, W. Guo, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 3232-3236; b) L. Song, L. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, J. Lou, B. I. Yakobson et al., *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3209-3215.
- [136] S. Bernard, P. Miele, *Mater. Today* **2014**, *17*, 443-450.
- [137] a) P. Dibandjo, L. Bois, F. Chassagneux, D. Cornu, J.-M. Letoffe, B. Toury, F. Babonneau, P. Miele, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 571-574; b) J. G. Alauzun, S. Ungureanu, N. Brun, S. Bernard, P. Miele, R. Backov, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14025-14030.
- [138] P. Dibandjo, F. Chassagneux, L. Bois, C. Sigala, P. Miele, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1917-1923.
- [139] S. Schlienger, J. Alauzun, F. Michaux, L. Vidal, J. Parmentier, C. Gervais, F. Babonneau, S. Bernard, P. Miele, J. B. Parra, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 88-96.

- [140] X.-B. Wang, Q. Weng, X. Wang, X. Li, J. Zhang, F. Liu, X.-F. Jiang, H. Guo, N. Xu, D. Golberg, Y. Bando, *ACS nano* **2014**, *8*, 9081-9088.
- [141] W.-Q. Han, R. Brutchey, T. D. Tilley, A. Zettl, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 173-176.
- [142] a) A. Vinu, M. Terrones, D. Golberg, S. Hishita, K. Ariga, T. Mori, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5887-5890; b) M. Rousseas, A. P. Goldstein, W. Mickelson, M. A. Worsley, L. Woo, A. Zettl, *ACS nano* **2013**, *7*, 8540-8546.
- [143] J. Li, X. Xiao, X. Xu, J. Lin, Y. Huang, Y. Xue, P. Jin, J. Zou, C. Tang, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1-7.
- [144] P. Dibandjo, L. Bois, F. Chassagneux, P. Miele, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, *27*, 313-317.
- [145] M. Maleki, A. Beitollahi, M. Shokouhimehr, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 2478-2485.
- [146] N. Zhang, H. Liu, H. Kan, X. Wang, H. Long, Y. Zhou, *J. Alloys Compd.* **2014**, *613*, 74-79.
- [147] M. Maleki, A. Beitollahi, J. Lee, M. Shokouhimehr, J. Javadpour, E. J. Park, J. Chun, J. Hwang, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 6528-6535.
- [148] P. R. L. Malenfant, J. Wan, S. T. Taylor, M. Manoharan, *Nat. nanotechnol.* **2007**, *2*, 43-46.
- [149] X. Wang, C. Zhi, L. Li, H. Zeng, C. Li, M. Mitome, D. Golberg, Y. Bando, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4072-4076.
- [150] X. Wang, A. Pakdel, C. Zhi, K. Watanabe, T. Sekiguchi, D. Golberg, Y. Bando, *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *24*, 314205.
- [151] K. Zhang, Y. Feng, F. Wang, Z. Yang, J. Wang, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 11992-12022.
- [152] P. Wu, W. Zhu, Y. Chao, J. Zhang, P. Zhang, H. Zhu, C. Li, Z. Chen, H. Li, S. Dai, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 144-147.
- [153] K. Maiti, T. D. Thanh, K. Sharma, D. Hui, N. H. Kim, J. H. Lee, *Composites Part B* **2017**, *123*, 45-54.
- [154] S. Marchesini, A. Regoutz, D. Payne, C. Petit, *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *243*, 154-163.
- [155] S. Marchesini, C. M. McGilvery, J. Bailey, C. Petit, *ACS nano* **2017**, *11*, 10003-10011.
- [156] X. Hou, Z. Yu, K.-C. Chou, *Ceram. Int.* **2013**, *39*, 6427-6431.
- [157] B. Matović, J. Luković, M. Nikolić, B. Babić, N. Stanković, B. Jokić, B. Jelenković, *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 16655-16658.
- [158] J. Kim, J. Han, M. Seo, S. Kang, D. Kim, J. Ihm, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 1014-1017.
- [159] H. Chang, Y. Chao, J. Pang, H. Li, L. Lu, M. He, G. Chen, W. Zhu, H. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 4045-4051.
- [160] N. Kostoglou, J. Lukovic, B. Babic, B. Matovic, D. Photiou, G. Constantinides, K. Polychronopoulou, V. Ryzhkov, B. Grossmann, C. Mitterer et al., *Mater. Des.* **2016**, *110*, 540-548.
- [161] W. Lei, H. Zhang, Y. Wu, B. Zhang, D. Liu, S. Qin, Z. Liu, L. Liu, Y. Ma, Y. Chen, *Nano Energy* **2014**, *6*, 219-224.

- [162] Q. Li, T. Yang, Q. Yang, F. Wang, K.-C. Chou, X. Hou, *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 8754-8762.
- [163] P. Singla, N. Goel, V. kumar, S. Singhal, *Ceram. Int.* **2015**, *41*, 10565-10577.
- [164] Q. Weng, X. Wang, Y. Bando, D. Golberg, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1301525.
- [165] L. Xue, B. Lu, Z.-S. Wu, C. Ge, P. Wang, R. Zhang, X.-D. Zhang, *Chem. Eng. J.* **2014**, *243*, 494-499.
- [166] Y. Xue, P. Dai, X. Jiang, X. Wang, C. Zhang, D. Tang, Q. Weng, X. Wang, A. Pakdel, C. Tang, Y. Bando, D. Goldberg, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 1469-1478.
- [167] W. Lei, D. Portehault, D. Liu, S. Qin, Y. Chen, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1777.
- [168] P. V. Ramachandran, P. D. Gagare, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7810-7817.
- [169] a) G. F. Froment, K. B. Bischoff, J. de Wilde in *Chemical reactor analysis and design*, 3rd. Edition, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2011**; b) M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, K.-O. Hinrichsen, H. Hofmann, R. Palkovits, U. Onken, A. Renken in *Technische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2013**.
- [170] K. A. Dubkov, M. V. Parfenov, A. S. Kharitonov, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 14157-14162.
- [171] C. Huber, S. Setoodeh Jahromy, C. Jordan, M. Schreiner, M. Harasek, A. Werner, F. Winter, *Energies* **2019**, *12*, 1086.
- [172] A. M. Wynne, *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 180.
- [173] S. Balci, N. A. Sezgi, E. Eren, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 11091-11096.
- [174] a) R.C. Lucacel, I. Ardelean, *Optoelectron. Adv. Mat.* **2006**, *8*, 1124-1128; b) B. H. Tran, K. Tieu, S. Wan, H. Zhu, S. Cui, L. Wang, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 28847-28860.
- [175] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051-1069.
- [176] D. Golberg, Y. Bando, Y. Huang, T. Terao, M. Mitome, C. Tang, C. Zhi, *ACS nano* **2010**, *4*, 2979-2993.
- [177] S. Frueh, R. Kellett, C. Mallery, T. Molter, W. S. Willis, C. King'ondou, S. L. Suib, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 783-792.
- [178] D. B. Peacor, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1973**, *138*, 274-298.
- [179] J. Hou, G. Li, N. Yang, L. Qin, M. E. Grami, Q. Zhang, N. Wang, X. Qu, *RSC Adv* **2014**, *4*, 44282-44290.
- [180] C. Gautam, A. K. Yadav, A. K. Singh, *ISRN Ceramics* **2012**, *2012*, 1-17.
- [181] E. Schweda in *Jander/Blasius anorganische Chemie*, 18. Aufl., Hirzel Verlag, Stuttgart, Germany, **2016**.
- [182] J. Tian, J. Lin, M. Xu, S. Wan, J. Lin, Y. Wang, *Chem. Eng. Sci.* **2018**, *186*, 142-151.
- [183] a) D. Peak, G. W. Luther, D. L. Sparks, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, *67*, 2551-2560; b) D. B. Asay, S. H. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16760-16763.

-
- [184] W.-D. Lu, D. Wang, Z. Zhao, W. Song, W.-C. Li, A.-H. Lu, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 8263-8270.
- [185] A. Harabor, P. Rotaru, R. I. Scorei, N. A. Harabor, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, *118*, 1375-1384.
- [186] S. Aghili, M. Panjepour, M. Meratian, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2018**, *131*, 2443-2455.
- [187] A. Rotaru, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *127*, 755-763.
- [188] A. N. Pivkina, D. B. Meerov, K. A. Monogarov, Y. V. Frolov, N. V. Muravyev, *Combust., Explos. Shock Waves* **2020**, *56*, 148-155.
- [189] Q. Liu, Y. Wu, F. Xing, Q. Liu, X. Guo, C. Huang, *J. Catal.* **2020**, *381*, 599-607.
- [190] B. Qiu, F. Jiang, W.-D. Lu, B. Yan, W.-C. Li, Z.-C. Zhao, A.-H. Lu, *J. Catal.* **2020**, *385*, 176-182.
- [191] G. Jeschke, W. Hoffbauer, M. Jansen, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1998**, *12*, 1-7.
- [192] X. P. Hao, D. L. Cui, G. X. Shi, Y. Q. Yin, X. G. Xu, J. Y. Wang, M. H. Jiang, X. W. Xu, Y. P. Li, B. Q. Sun, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2457-2459.
- [193] P. Kube, B. Frank, S. Wrabetz, J. Kröhnert, M. Hävecker, J. Velasco-Vélez, J. Noack, R. Schlögl, A. Trunschke, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 573-585.
- [194] H. Zimmermann in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2000**.
- [195] K. Chen, A. Khodakov, J. Yang, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* **1999**, *186*, 325-333.
- [196] Y. Wang, L. Zhao, L. Shi, J. Sheng, W. Zhang, X.-M. Cao, P. Hu, A.-H. Lu, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 2051-2055.

8 Anhang

8.1. Synthese von Amminboran

$^1\text{H-NMR}$ von Amminboran

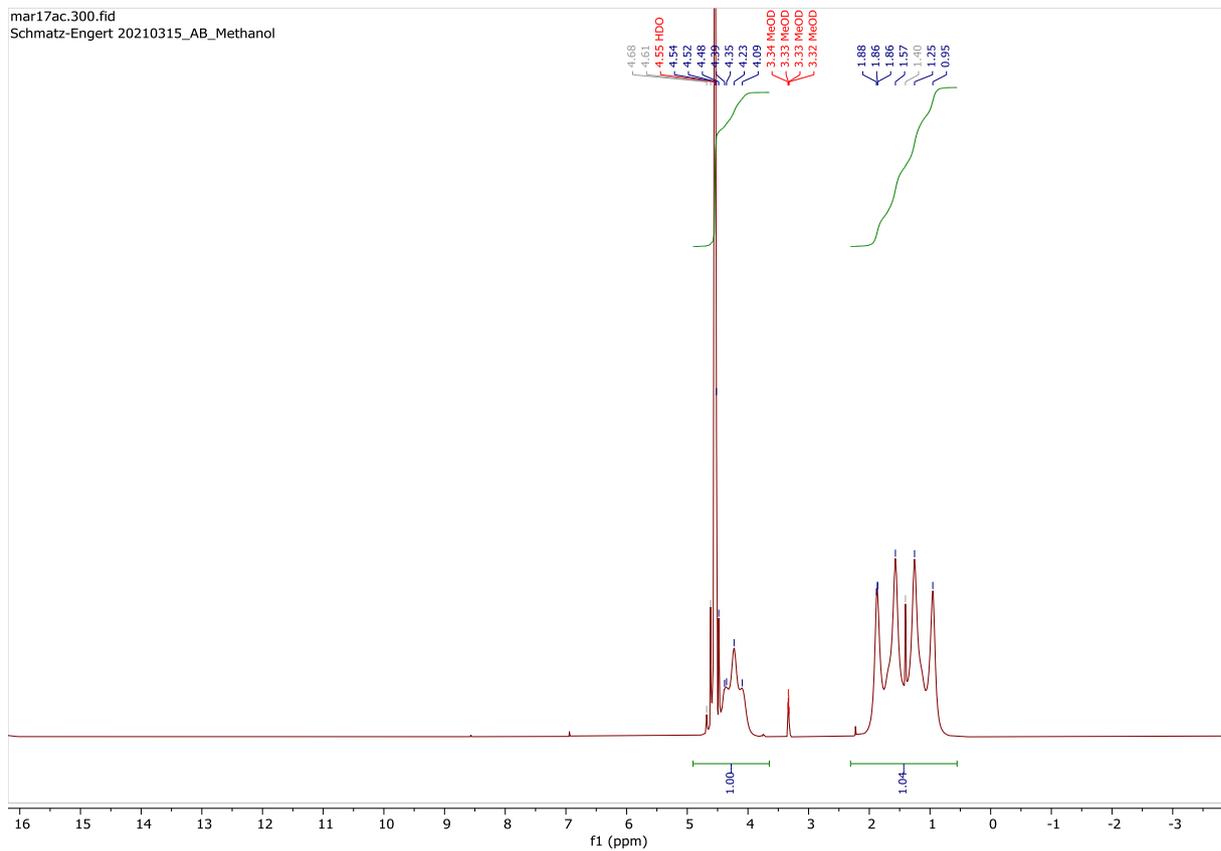


Abbildung A 1: $^1\text{H-NMR}$ von Amminboran. Die Protonen konnten der NH_3 und BH_3 -Gruppe zugeordnet werden. Aufgrund der Ergebnisse des Integrals konnte AB mit einer Reinheit von über 97 % erhalten werden.

¹¹B-NMR von Amminboran

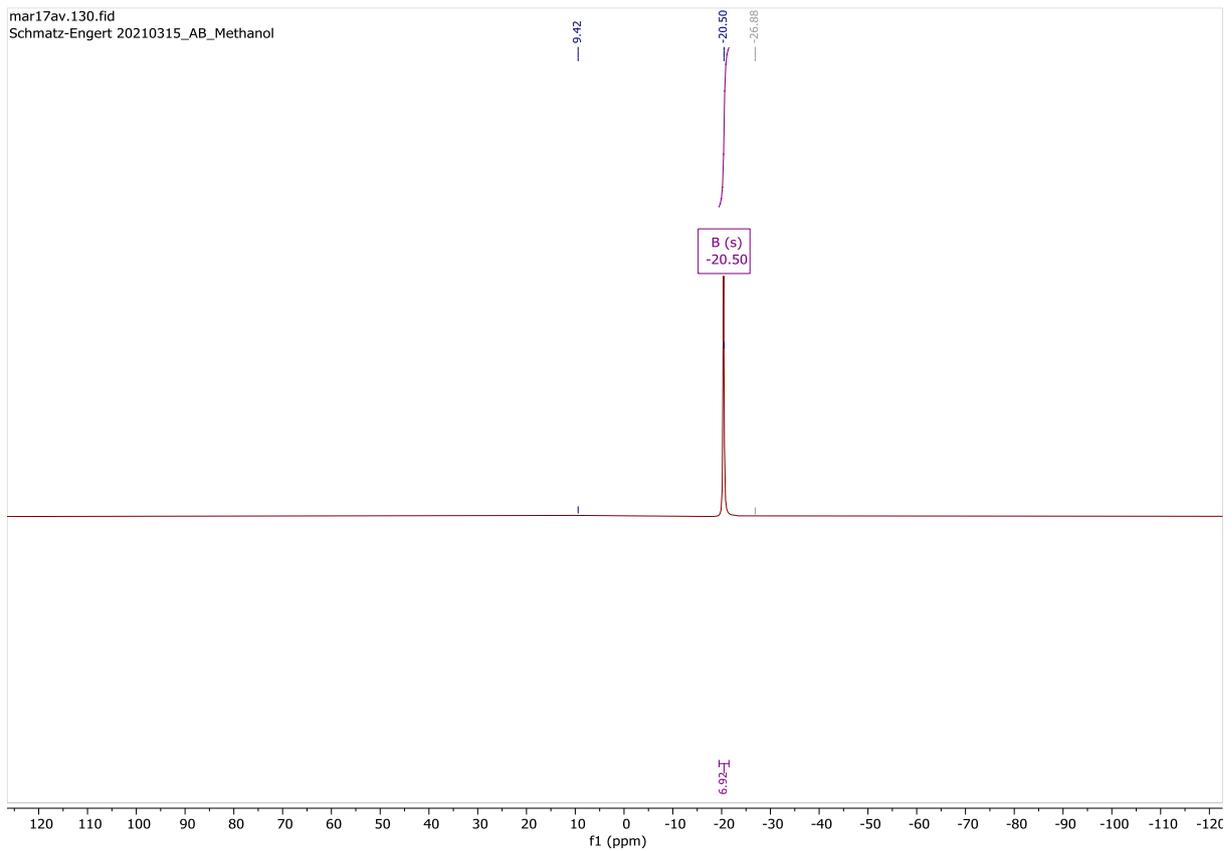


Abbildung A 2: ¹¹B-NMR von Amminboran. Die Verschiebung von -20 ppm kann Amminboran zugeordnet werden.

8.2. Partikelgrößen der Silica-Träger

Tabelle A 1: Übersicht der verwendeten Silicaträger und deren Partikelgrößen.

Trägermaterialien	Partikelgrößen / μm
Pyrogenes Siliciumdioxid I (pSiO ₂ _I)	0,20 – 0,30 (Aggregate)
Pyrogenes Siliciumdioxid II (pSiO ₂ _II)	0,02-0,10 (Aggregate)
Amorphes Kieselgel (SiO ₂ _gel)	75 - 250

8.3. Spezifikationen und Methode der Gaschromatographie

a) Chromatographie-Säule:

Rt-Alumina BOND/MAPD-Säule (fused silica PLOT) (Restek GmbH, Deutschland)

Innendurchmesser: 0,32 mm

Länge: 30 m

Filmdicke: 5 μm

b) Temperaturmethode

Tabelle A 2: Verwendete Temperaturmethode der Gaschromatographie.

Temperatur / °C	Rampe / K min ⁻¹	Zeit / min
50	/	1,5
50-105	5	11
105	/	0,5
105 – 210	12	8,7
210	/	5
210 – 50	24	6,7
50	/	1,6

8.4. Berechnungen und Gleichungen

8.4.1. Reaktionsgleichungssystem zur Berechnung der Volumenkorrektur

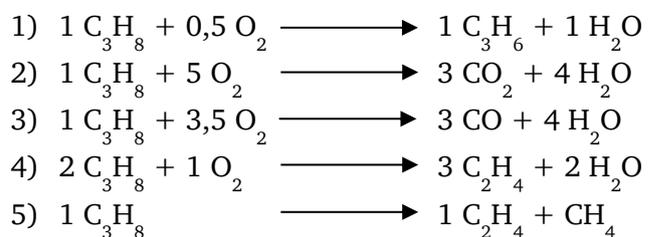


Abbildung A 3: Reaktionsgleichungssystem zur Volumenkorrektur.

8.4.2. Interne und externe Stoff- sowie Wärmetransportlimitierungen

Tabelle A 3: Daten zur Berechnung der internen und externen Stoff- und Wärmetransportlimitierungen.

Bedingungen					
Katalysator	Silica-BN	Einheit	Katalysator	hBN (O-aktiviert)	Einheit
Schütthöhe	0,025	m	Schütthöhe	0,040	m
Katalysatormasse	0,15	g	Katalysatormasse	0,25	g
Volumenanteil Propan	30	vol.-%	Volumenanteil Propan	30	vol.-%
Volumenanteil O ₂	20	vol.-%	Volumenanteil O ₂	20	vol.-%
Volumenstrom	40	mL min ⁻¹	Volumenstrom	10	mL min ⁻¹
Katalysatorvolumen	9,62 · 10 ⁻⁷	m ³	Katalysatorvolumen	5,02 · 10 ⁻⁷	m ³
Partikelgröße	0,2	μm	Partikelgröße	44	μm
SSA	150	m ² g ⁻¹	SSA	25	m ² g ⁻¹
Feed-Temperatur	160	°C	Feed-Temperatur	160	°C
Wandtemperatur	530	°C	Wandtemperatur	530	°C
Reaktordurchmesser	0,007	m	Reaktordurchmesser	0,004	m
Stoffdaten			Stoffdaten		
Wärmeleitfähigkeit	1	W m ⁻¹ K ⁻¹	Wärmeleitfähigkeit	33	W m ⁻¹ K ⁻¹
SSA	150	m ² g ⁻¹	SSA	25	m ² g ⁻¹
Tortuosität	4	/	Tortuosität	4	/
Porosität	0,70	/	Porosität	0,70	/
Porenvolumen	0,20	cm ³ g ⁻¹	Porenvolumen	0,10	cm ³ g ⁻¹
Reaktionsdaten			Reaktionsdaten		
Reaktionsordnung	2	/	Reaktionsordnung	2	/
EA	220	kJ mol ⁻¹	EA	220	kJ mol ⁻¹
Umsatz Propan	15	%	Umsatz Propan	30	%
Reaktionsrate /massenbezogen	32,12	mol kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	Reaktionsrate /massenbezogen	16,06	mol kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹

Externe Stofftransportlimitierung

Zur Ermittlung, ob externe Stofftransportlimitierungen eine Rolle spielen würde, wurde die Carberry-Zahl (Ca) berechnet. Ist diese kleiner als das Verhältnis von 0,05 zur Reaktionsordnung von Propan, können externe Stofftransportlimitierungen ausgeschlossen werden.^[70]

$$Ca = \frac{r_{obs,vol}}{k_f \cdot a_v \cdot c_{A,bulk}} < \frac{0,05}{n} \quad (15)$$

Hierbei bedarf es einer separaten Berechnung des Massentransferkoeffizienten k_f . Dabei wird k_f durch die Sherwood (Sh)-Zahl beschrieben, welche durch eine empirische Kennzahlgleichung berechnet werden kann.

$$Sh = \frac{k_f \cdot d_p}{D_{A,mol}} = 2 + 1,1Re^{0,6} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \quad (16)$$

Die Reynoldszahl (Re) sowie die Schmidtzahl (Sc) werden wie folgt ermittelt:

$$Re = \frac{\mu_o \cdot d_p \cdot \rho_{mix}}{\eta_{mix}} \quad (17)$$

$$Sc = \frac{\mu_{mix}}{\rho_{mix} \cdot D_{A,mol}} \quad (18)$$

Der effektive Diffusionskoeffizienten $D_{A,mol}$ setzt sich aus dem Verhältnis des Standarddiffusionskoeffizienten $D_{A^0,mol}$ und der molekularen Diffusionsfähigkeit $x_{fA,approx}$ zusammen. Dieser berechnet sich nach den folgenden Gleichungen (19) und (20):

$$D_{A,mol} = \frac{D_{A^0,mol}}{x_{fA,approx}} \quad (19)$$

$$x_{fA} = \frac{(1 + x_A \sum_{k=1}^N \frac{v_k}{v_A}) - (1 + x_A^S \sum_{k=1}^N \frac{v_k}{v_A})}{\ln \left(\frac{1 + x_A \sum_{k=1}^N \frac{v_k}{v_A}}{1 + x_A^S \sum_{k=1}^N \frac{v_k}{v_A}} \right)} \quad (20)$$

Gleichung (20) vereinfacht sich, wenn angenommen wird, dass in einem Gasfilm um den Katalysatorpartikel nur minimale Gradienten existieren. Unter dieser Annahme, ist x_A näherungsweise x_A^S .

$$x_{fA} = 1 + x_A \sum_{k=1}^N \frac{v_k}{v_A} \quad (21)$$

Der Standarddiffusionskoeffizienten $D_{A^0,mol}$ ist durch die Summen der molekularen Diffusionskoeffizienten ableitbar.

$$\frac{1}{D_{A^0,mol}} = \frac{\sum_{k \neq A}^N \frac{1}{D_{Ak}} (x_k - x_A \frac{v_k}{v_A})}{1 - x_A \sum_{k=1}^N \frac{v_k}{v_A}} \quad (22)$$

Die binären Diffusionskoeffizienten sind durch folgende Gleichung beschreibbar.

$$D_{AB} = \frac{0,001T^{1,75} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{P \cdot \left[(\sum v)_A^{\frac{1}{3}} + (\sum v)_B^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad (23)$$

Dabei stehen die Indiz A-E für die in der Tabelle gelisteten Moleküle, deren Diffusionsvolumen zur Berechnung von Gleichung 22 benutzt wurde.

Tabelle A 4: Auflistung der einzelnen Diffusionsvoluminas. Daten adaptiert von [70].

Buchstabe	Molekül	Diffusionsvolumen $\sum v_i / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
A	Propan	66,1
B	Sauerstoff (O ₂)	16,3
C	Propylen	61,5
D	Wasser	13,1
E	Stickstoff (N ₂)	18,5

Anhand der Berechnung wird ein Wert für die Carberry-Zahl (Ca) von $7,26 \cdot 10^{-9}$ (hBN) bzw. $4,18 \cdot 10^{-11}$ (sBN) erhalten. Somit liegt keine externe Stofftransportlimitierung vor.

Interne Stofftransportlimitierung

Nach Froment and Bischoff wird die Existenz eines intermolekularen Gradients durch das Prater-Weisz-Kriterium beschrieben.^[169]

$$\Phi = \frac{r_{obs,vol} \cdot L^2}{D_{e,A} \cdot C_{A,Oberfläche}} \ll 1 \quad (24)$$

Der Parameter $D_{e,A}$ steht für die effektive Diffusion und kann wie folgt berechnet werden:

$$D_{e,A} = \frac{\frac{\varepsilon_{BN}}{\tau_{BN}}}{\frac{1}{D_{A,mol}} + \frac{1}{D_{A,Knudsen}}} \quad (25)$$

Für ε_{BN} sowie τ_{BN} wurden die Werte 4,0 bzw. 0,7 angenommen. Die Knudsendiffusion berechnet sich mit nachstehender Gleichung:

$$D_{A,Knudsen} = \frac{4}{3} \cdot r_{avg} \cdot \sqrt{\frac{2RT}{\pi \cdot m_{BN}}} \quad (26)$$

Dabei kann der Porendurchmesser r_{avg} unter der Näherung rein zylindrischer Poren durch die folgende Gleichung vereinfacht ermittelt werden.

$$r_{avg} = \frac{2 \cdot \varepsilon_{BN}}{\tau_{BN} S_{BN}} \quad (27)$$

Anhand der Berechnung wird ein Wert von $6,73 \cdot 10^{-4}$ (hBN) bzw. $2,46 \cdot 10^{-8}$ (sBN) erhalten. Somit liegt eine minimale interne Stofftransportlimitierung für die hBN-Katalysatortests vor.

Externe und interne Wärmetransportlimitierung

Aufgrund der Exothermie der oxidativen Dehydrierung von Propan müssen auch Wärmetransportlimitierungen ausgeschlossen werden. Dazu können nachstehende Kriterien zur Beurteilung herangezogen werden.

Externe Wärmetransportlimitierung ^[70]

$$\frac{|\Delta H_r| \cdot r_{obs,vol} \cdot L}{h_f} < 0,05 \frac{R \cdot T_g^2}{E_a} \quad (28)$$

Interne Wärmetransportlimitierung ^[70]

$$\frac{|\Delta H_r| \cdot r_{obs,vol} \cdot d_p^2}{36 \cdot \lambda_p} < 0,05 \frac{R \cdot T_g^2}{E_a} \quad (29)$$

Der Wärmeübertragungskoeffizient h_f im Film kann wiederum über eine empirische Kennzahlen-Korrelation ermittelt werden.

$$Nu = \frac{h_f \cdot d_p}{\lambda_{g,mix}} = 2 + 1,1 \cdot Re^{0,6} \cdot Pr^{0,33} \quad (30)$$

Die Prandtlzahl berechnet sich wie folgt:

$$Pr = \frac{c p_{g,mix} \cdot u_{g,mix}}{\lambda_{g,mix}} \quad (31)$$

Beide Ungleichungen werden erfüllt, weswegen keine externe sowie interne Wärmetransportlimitierung vorhanden ist. Tabelle 14 und 15 fassen alle Ergebnisse der Berechnungen zusammen.

Tabelle A 5: Berechnung der Kenngrößen zur Abschätzung externer Stofftransporteinflüsse.

Größe	hBN	sBN	Einheit
Ca	$7,269 \cdot 10^{-9}$	$4,175 \cdot 10^{-11}$	/
r _{obs, vol}	0,888	1,392	mol m ³ s ⁻¹
Re	30,175	17,243	/
Sc	17,165	17,165	/
Sh	23,915	17,664	/
kf	0,655	106,448	m ² s
xf _{approx}	0,500	0,500	/
D _{AB}	0,012	0,012	cm ² s ⁻¹
D _{AC}	0,016	0,016	cm ² s ⁻¹
D _{AD}	0,014	0,014	cm ² s ⁻¹
D _{AE}	0,013	0,013	cm ² s ⁻¹
Da _{mol (standard)}	$6,026 \cdot 10^{-7}$	$6,026 \cdot 10^{-7}$	m ² s ⁻¹

Tabelle A 6: Berechnung der Kenngrößen zur Abschätzung interner Stofftransporteinflüsse.

Größe	hBN	sBN	Einheit
E _{BN} · t _{BN} ⁻¹	0,175	0,175	/
Da _{mol} ⁻¹	829712	829712	s m ⁻²
D _{A, Knudsen} ⁻¹	87779	211266	s m ⁻²
De,A	$1,91 \cdot 10^{-7}$	$1,68 \cdot 10^{-7}$	m ² s ⁻¹
r _{avg}	$2,07 \cdot 10^{-9}$	$6,67 \cdot 10^{-10}$	m

8.4.3. Ergebnisse der Leerrohr-Experimente

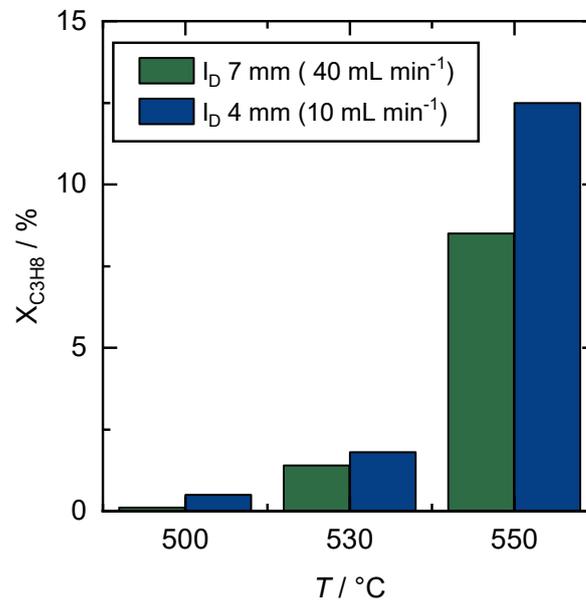


Abbildung A 4: Leerrohrexperiment mit einem Quarzglasreaktor mit einem Innendurchmesser (ID) von 4 mm und einem Innendurchmesser (ID) von 7 mm. Bei einer Temperatur von 530 °C resultiert ein Umsatz jeweils unter 2 %. Ab 550 °C wird die Gasphasenoxidationen dominant. Versuche über 530 °C sind daher durch eine Gasphasenoxidationen stark überlagert (Reaktionsbedingungen: 30 vol.-% C₃H₈, 20 vol.-% O₂, N₂ als Inertgas).

8.5. Katalysatorortests an nicht aktiviertem hexagonalem Bornitrid

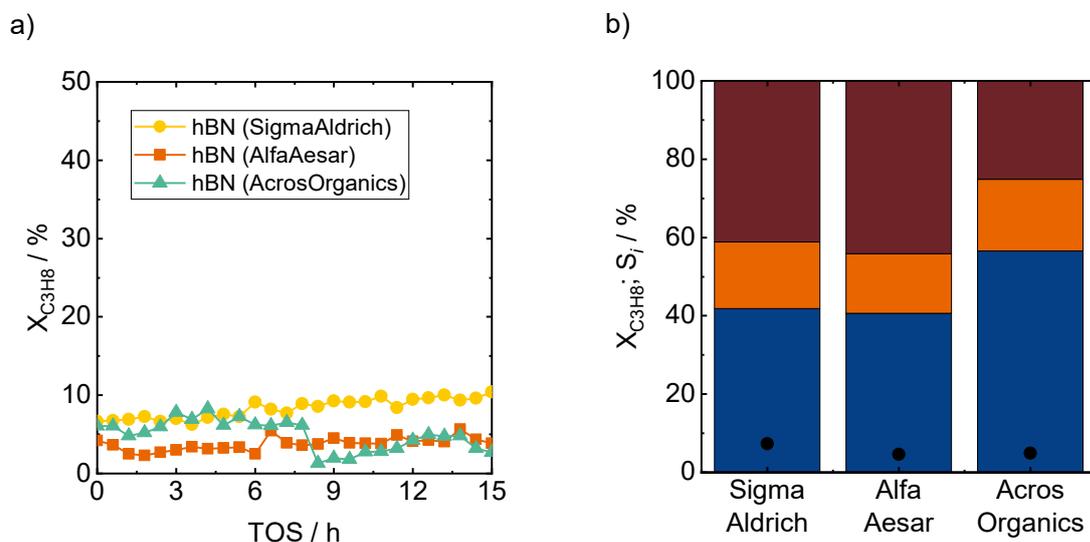


Abbildung A 5: ODHP von kommerziellen hBN von unterschiedlichen Lieferanten (Reaktionsbedingungen: 530 °C, 30 vol.-% C₃H₈, 20 vol.-% O₂, N₂ als Inertgas, $\dot{V}_{\text{gesamt}} = 10 \text{ mL min}^{-1}$ (STP), $m_{\text{Kat}} = 250 \text{ mg}$).

8.6. Gehalt an sauerstoffkoordinierten Boratomen und spezifische Oberflächen der sauerstofffunktionalisierten hexagonalen Bornitride

Tabelle A 7: ICP-OES-Analyse ausgewählter mechanochemisch aktivierter Bornitride zur Kreuzvalidierung der Titrationsmethode.

Probe	w(B _{O-koor.}) / wt.-% (g g ⁻¹) quantifiziert		Relative Standardabweichung / %
	ICP-OES	Titration	
BN_150 rpm	0,216	0,215	0,050
BN_300 rpm	0,522	0,565	7,878
BN_450 rpm	0,839	0,832	7,093
BN_900 °C	4,897	5,252	6,989
BN_980 °C	18,519	18,100	2,285

Tabelle A 8: Spezifische Oberflächen (BET) der oxidierten hexagonalen Bornnitride. Die Ermittlung erfolgte über N₂-Physisorption in einem Relativdruckbereich zwischen 0,1 und 0,35.

Probe	SSA (BET) (Sauerstoff-funktionalisiertes hBN) / m ² g ⁻¹	SSA (BET) (Sauerstoff-funktionalisiertes hBN nach der ODHP) / m ² g ⁻¹
hBN	16	14
Aktivierung durch Mahlprozess		
BN_150 rpm	15	9
BN_225 rpm	18	7
BN_300 rpm	21	13
BN_375 rpm	23	17
BN_450 rpm	27	18
Thermische Aktivierung		
BN_900 °C	5	3
BN_940 °C	3	3
BN_980 °C	4	3

8.7. In-situ-XRD von Borsäure unter Stickstoffatmosphäre

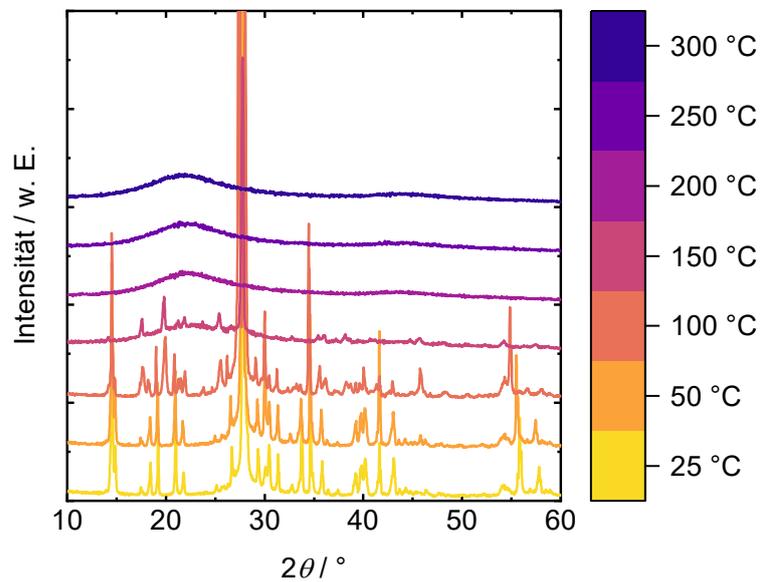


Abbildung A 6: *In-situ*-XRD-Analyse von Borsäure unter Inertgas. Die Probe wurde mit einer Rate von 5 °C min^{-1} bis 300 °C hochgeheizt. In einem Intervall von 50 °C wurde ein XRD aufgezeichnet. Bei 150 °C erfolgt die Umwandlung von Borsäure zu Metaborsäure. Bei höheren Temperaturen wird eine Erhöhung des amorphen Anteils detektiert, der auf die Existenz von amorphem Dibortrioxid zurückzuführen ist.