
Poröse Vanadiumcarbide und Carbid-abgeleitete Oxide als Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung primärer Alkohole



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Dissertation
von Niklas Oefner

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

Zweitgutachter: Prof. Dr. Christian Hess

Drittgutachter: Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt

Darmstadt 2023

Tag der Einreichung: 27. September 2023

Tag der mündlichen Prüfung: 23. November 2023

Niklas Oefner: Poröse Vanadiumcarbide und Carbid-abgeleitete Oxide als Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung primärer Alkohole
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt
Jahr der Veröffentlichung auf TUprints: 2023
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-263859
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.

§ 9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbständig 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 27. September 2023

Niklas Oefner, M. Sc.

Publikationen

Die vorliegende Arbeit wurde bereits in Teilen veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt.

Veröffentlichungen

N. Oefner, C. Shuck, L. Schumacher, F. Heck, K. Hofmann, J. Schmidpeter, W. Li, M. Barhi, B. L. Mehdi, A. Drochner, B. Albert, C. Hess, Y. Gogotsi, B. J. M. Etzold, MXene aerogel derived ultra-active vanadia catalyst for selective conversion of sustainable alcohols to base chemicals, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 15, 13, 16714-16722, 2023.

N. Oefner, F. Heck, M. Dürfl, L. Schumacher, H. K. Siddiqui, U. I. Kramm, C. Hess, A. Möller, B. Albert, B. J. M. Etzold, Activity, selectivity and initial degradation of iron molybdate in the oxidative dehydrogenation of ethanol, *ChemCatChem*, 14, 4, e202101219, 2022.

M. Dürfl, K. Sowa, M. Panthöfer, N. Oefner, D. Stark, B. J. M. Etzold, A. Möller, Insights into the role of defects in $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ catalysts, *J. Phys. Chem. C*, 127, 14, 7019-7026, 2023.

Konferenzbeiträge

N. Oefner, A. Drochner, B. J. M. Etzold, "Porous vanadium carbide as precursor for selective methanol and ethanol oxidative dehydrogenation catalyst" (Poster), 33. Deutsche Zeolith-Tagung, 23.-25 März 2022, Frankfurt.

N. Oefner, F. Heck, M. Dürfl, L. Schumacher, H. K. Siddiqui, K. Hofmann, U. I. Kramm, C. Hess, A. Möller, B. Albert, B. J. M. Etzold, "Iron molybdate in the oxidative dehydrogenation of ethanol" (Vortrag), 30th ATC 2022, 23.-25. Februar 2022, Frankfurt.

N. Oefner, A. Drochner, B. J. M. Etzold, "Porous vanadium carbide as precursor for selective methanol and ethanol oxidative dehydrogenation catalyst" (Postervortrag), 54. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 16.-19. März 2021, Online-Event.

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Menschen bedanken, die mich auf meinem Weg zur erfolgreichen Fertigstellung meiner Doktorarbeit unterstützt haben.

Zunächst möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Bastian J. M. Etzold für die Möglichkeit einer Promotion in seiner Arbeitsgruppe, für das große Vertrauen in meine Person und für seine stetige Unterstützung bei fachlichen Problemstellungen danken.

Prof. Dr. Christian Hess möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwald möchte ich für die Übernahme des externen Gutachtens danken.

Ein weiterer großer Dank gilt meinem Gruppenleiter Prof. Dr.-Ing. Alfons Drochner für die anregenden fachlichen Diskussionen, für die kritischen Rückmeldungen und für seine gutmütige und offenherzige Art.

Des Weiteren möchte ich Prof. Dr. Yury Gogotsi und Dr. Christopher Shuck von der Drexel University in Philadelphia für ihre Expertise und die fruchtbare Zusammenarbeit auf dem Themengebiet der MXene danken.

Bei Franziska Heck, Leon Schumacher, Marcel Dürl, Humera Siddiqui, Prof. Dr. Barbara Albert, Prof. Dr. Christian Hess, Prof. Dr. Angela Möller und Prof. Dr. Ulrike I. Kramm möchte ich mich für die sehr gute Zusammenarbeit zum Thema Ethanol-ODH an Eisenmolybdat-Katalysatoren, sowie für ihre Synthesen und Katalysator-Charakterisierungen bedanken.

Prof. Dr. B. Layla Mehdi und Dr. Weiqun Li vom Department of Mechanical, Materials and Aerospace Engineering in Liverpool möchte ich für die HRTEM- und EELS-Analysen danken.

Dr. Kathrin Hofmann möchte ich für die große Unterstützung und Hilfsbereitschaft bei der Durchführung und Interpretation der XRD-Untersuchungen danken.

Prof. Dr. Christian Hess und Dipl.-Ing. Karl Kopp möchte ich für die Durchführung von XPS-Messungen danken.

Mein großer Dank gilt Felix Herold, Andreas Widjaja, Kim Obernitz und Carola Franz-Obernitz für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Des Weiteren gilt mein Dank den betreuten Studenten, die mit ihrer guten Arbeit und ihren Anregungen einen wichtigen Teil zu dieser Promotion beigetragen haben. Mein Dank gilt hier insbesondere Aileen Hübner, Marius Wollrab und Paul Roumeliotis.

Neben den fachlichen Beiträgen möchte ich mich bei dem gesamten AK Etzold für eine wunderbare Zeit mit schönen Grillabenden, Feierabendbierchen, Kaffeepausen mit sehr ausschweifenden Gesprächsthemen, einem starken Zusammenhalt und vielem mehr bedanken. Daran konnten auch die teilweise fordernden Corona-Regelungen nicht rütteln.

Besonders hervorheben möchte ich hierbei meine Kollegen und Freunde Andreas Widjaja, Felix Herold, Jana Schmidpeter, Lucas Hüfner, Oliver Leubner, Patrick Schmatz-Engert, Sebastian

Wöllner und Stephan Schultheiß. Ihr habt dafür gesorgt, dass sich der Promotionsalltag weniger wie Arbeit angefühlt hat und Rückschläge im Labor besser wegzustecken waren. Vielen Dank dafür.

Während meines Studiums und meiner Promotion habe ich viele schöne Zeiten erlebt und gute Freunde gewonnen. Hier möchte ich allen voran Andreas Widjaja und Timo Schäfer danken, mit denen ich seit dem ersten Semester durch unzählige Praktika und Klausurvorbereitungen gegangen bin. Nicht nur in der Uni, sondern auch in der Freizeit haben wir durch lange Nächte in der Stadt und intensive Stadionbesuche Erinnerungen geschaffen, die mich immer positiv auf meine Studienzzeit zurückschauen lassen werden. Danke euch!

Zusätzlich danke ich auch meinen „alten“ Freunden Julian, Marius, Max, Niklas und Tim. Die Wochenenden mit euch ließen mich den Stress und Probleme während der Promotion vorübergehend vergessen.

Auch meiner Familie und besonders meinen Eltern Susanne und Erich, sowie meinem Bruder Max möchte ich von ganzem Herzen danken. Ihr habt die Rahmenbedingungen für ein unbeschwertes und erfolgreiches Studium geschaffen. Ohne eure Unterstützung hätte ich es nicht so weit gebracht.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Freundin Kim bedanken. Du bist immer für mich da und unterstützt mich in allen Lagen. Du bist einfach die Beste. Danke für alles.

Ohne das Engagement und die Unterstützung all dieser Menschen wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Dafür bin ich sehr dankbar.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AcOH	Essigsäure
ALD	Atomlagenabscheidung (engl.: <i>Atomic Layer Deposition</i>)
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (engl.: <i>Chemical Vapor Deposition</i>)
DME	Dimethylether
DMM	Dimethoxymethan, Methylal
EDS/EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl.: <i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>)
ETBE	Ethyl- <i>tert</i> -Butylether
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
FAld	Formaldehyd
FCC	<i>Fluid catalytic cracking</i>
FID	Flammenionisationsdetektor
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: <i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>)
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl.: <i>Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy</i>)
IWI	<i>Incipient Wetness Impregnation</i>
MeOH	Methanol
MF	Methylformiat
MFC	Massendurchflussregler (engl.: <i>Mass Flow Controller</i>)
MOF	Metallorganische Gerüstverbindung (engl.: <i>Metal Organic Framework</i>)
ODH	Oxidative Dehydrierung
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
REM	Rasterelektronenmikroskop
SSITKA	<i>Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis</i>
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TMAOH	Tetramethylammoniumhydroxid
TOF	<i>Turnover frequency</i>
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TPO	Temperaturprogrammierte Oxidation
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
TPSR	Temperaturprogrammierte Oberflächenreaktion (engl.: <i>Temperature Programmed Surface Reaction</i>)
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie

Inhalt

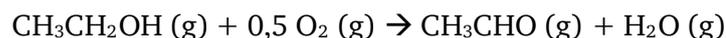
Publikationen	iv
Danksagung	v
Abkürzungsverzeichnis	vii
Inhalt	viii
1 Einleitung	1
2 Stand der Technik	3
2.1 Oxidationskatalyse	3
2.2 Metalloxidkatalysatoren zur selektiven Oxidation	5
2.2.1 Geträgerte Metalloxidkatalysatoren	5
2.2.2 Ungeträgerte Metalloxid- und Mischmetalloxidkatalysatoren	9
2.3 Oxidative Dehydrierung von Alkoholen	15
2.3.1 Methanol-ODH	15
2.3.2 Ethanol-ODH	20
2.4 Poröse Carbide und deren Oxidation	23
2.4.1 Poröse Übergangsmetallcarbide	23
2.4.2 MXene – Zweidimensionale Übergangsmetallcarbide	26
2.4.3 Oxidation von Carbiden	29
3 Ziel und Umfang der Arbeit	32
4 Experimentelle Methoden	34
4.1 Präparation der Katalysatorsysteme	34
4.1.1 Synthese der Referenzkatalysatoren	34
4.1.2 Synthese der porösen Vanadiumcarbide und Carbid-abgeleiteten Oxide	35
4.2 Charakterisierungsmethoden	37
4.3 Beschreibung der Kinetikapparaturen	40
4.4 Durchführung stationärer und instationärer katalytischer Tests	45
4.4.1 Stationäre Messungen	45
4.4.2 Temperaturprogrammierte Oberflächenreaktionen (TPSR)	45
4.4.3 Puls-Experimente	46
4.4.4 Thermogravimetrische Untersuchungen	47
4.5 Grundlagen der Auswertung	48
4.5.1 Berechnung von Umsatz und Selektivität in stationären Experimenten	48
4.5.2 Berechnung des Weisz-Prater-Kriteriums	50
4.5.3 Auswertung der Alkohol-TPD-Experimente	50
4.5.4 Auswertung der Pulsexperimente	51
5 Ergebnisse und Diskussion	52
5.1 Referenzmaterialien	52
5.1.1 Eisenmolybdat	52
5.1.2 Vanadium(V)oxid	58

5.1.3	Vanadium(IV)oxid	61
5.1.4	Geträgertes Vanadiumoxid VO _x /SBA-15	65
5.2	Synthese und Charakterisierung poröser Vanadiumcarbide	70
5.2.1	Multi-layer V ₄ C ₃ T _x -MXen	70
5.2.2	V ₄ C ₃ T _x -MXen-Aerogel	73
5.2.3	Geträgertes V ₄ C ₃ T _x	79
5.2.4	Ruß-abgeleitetes Vanadiumcarbid	81
5.3	Aktivität und Selektivität der porösen Vanadiumcarbide	87
5.3.1	Multi-layer V ₄ C ₃ T _x -MXen	87
5.3.2	V ₄ C ₃ T _x -Aerogel	89
5.3.3	Geträgertes V ₄ C ₃ T _x	92
5.3.4	Ruß-abgeleitete Vanadiumcarbide	94
5.3.5	Vergleich der Aktivitäten und Selektivitäten	96
5.3.6	Langzeitstabilität in der Methanol-ODH	101
5.4	<i>Post mortem</i> Charakterisierung ausgewählter Katalysatoren	104
5.4.1	ISA Aerogel-abgeleitetes Oxid	104
5.4.2	Vergleich ausgewählter Materialien	109
5.5	Kinetische Untersuchungen	113
5.5.1	Stationäre kinetische Untersuchungen	113
5.5.2	Temperaturprogrammierte Oberflächenreaktionen (TPSR)	118
5.5.3	Temperaturprogrammierte Reduktion mit Methanol (TPR)	122
5.5.4	Pulsexperimente	125
6	Zusammenfassung	136
7	Literaturverzeichnis	139
8	Anhang	147
8.1	Experimentelle Details	147
8.1.1	Verwendete Chemikalien und Gase	147
8.1.2	Verwendete GC- und MS-Parameter	148
8.1.3	Verwendete MFC- und Sättiger-Einstellungen	151
8.2	Ergebnisteil	153
8.2.1	Charakterisierung der Referenzmaterialien	153
8.2.2	Charakterisierung und Katalyse der Ruß-abgeleiteten Vanadiumcarbide	156
8.2.3	Charakterisierung des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids und des V ₄ C ₃ T _x /SiO ₂	158
8.2.4	Vergleich der Katalysatorsysteme	159
8.2.5	Temperaturprogrammierte Oberflächenreaktionen	164
8.2.6	Methanol-TPR	167
8.2.7	Pulsexperimente	167

1 Einleitung

Im Jahr 2020 machten Erdöl, Erdgas und Kohle etwa 85 % der Rohstoffe in der globalen kohlenstoffbasierten chemischen Industrie aus.^[1] Für die angestrebte Defossilisierung der chemischen Industrie ist es unabdingbar, neue Prozesse zu entwickeln, welche auf nachwachsenden Ressourcen beruhen. Einen Anteil zur Rohstoffwende in der chemischen Industrie könnte die Nutzung von Alkoholen wie Methanol, Ethanol oder Butanol als Plattformchemikalien darstellen. Methanol könnte künftig in einem nachhaltigen Verfahren durch Hydrierung von CO₂ hergestellt werden. Ethanol und Butanol können über Fermentationsprozesse aus Biomasse hergestellt werden.^[2] Während sich die CO₂-Hydrierung zu Methanol und die Butanol-Produktion durch Fermentation wirtschaftlich bisher noch nicht durchgesetzt haben, wird Ethanol durch die Fermentation von zucker- und stärkehaltigen Rohstoffen wie Zuckerrohr, Zuckerrüben und Mais bereits im großtechnischen Maßstab produziert. Im Jahre 2019 wurden weltweit 109 Milliarden Liter Bioethanol hergestellt, wobei die Produktionsmenge bis 2024 bis auf 130 Milliarden Liter weiter ansteigen soll.^[3,4] Zusätzlich ist eine Bioethanolproduktion zweiter Generation in der Entwicklung, welche die Herstellung aus zellulosehaltigen Pflanzenteilen wie Schnittabfällen und Stroh ermöglicht.^[5]

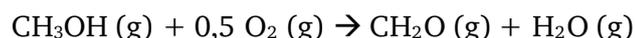
Aus erneuerbaren Rohstoffen bzw. CO₂ hergestellte Alkohole können als Plattformchemikalien zur nachhaltigen Herstellung einer Vielzahl von wichtigen Zwischenprodukten dienen. Neben der Herstellung von Estern (Veresterung), Ethern (Veretherung) oder Alkenen (Dehydrierung) sind durch die Selektivoxidation von primären Alkoholen auch Säuren und Aldehyde zugänglich. So stellt beispielsweise Ethanol eine potentielle Plattform zur nachhaltigen Produktion von Ethyl-*tert*-butylether (ETBE), Ethylacetat, Ethylen, Essigsäure oder Acetaldehyd dar.^[6] Letzteres wird in der chemischen Industrie zur Produktion von Estern und Pyridinderivaten verwendet und wird derzeit über das *Wacker-Höchst*-Verfahren aus erdölbasiertem Ethylen hergestellt.^[7] Als nachhaltige Alternative kann Acetaldehyd durch die oxidative Dehydrierung (ODH) von Ethanol, welche eine Art der Selektivoxidation ist, hergestellt werden:^[7]



$$\Delta_{\text{R}}H = -177 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Zur Etablierung der ODH-Reaktion von Ethanol zu Acetaldehyd in einen wirtschaftlich rentablen, industriellen Prozess ist die Entwicklung aktiver, selektiver und stabiler Katalysatoren unabdingbar.

Diese Etablierung in den industriellen Maßstab fand für die ODH von Methanol zu Formaldehyd bereits erfolgreich statt. Im sogenannten *FormOx*-Prozess wird Methanol selektiv zu Formaldehyd umgesetzt:



$$\Delta_{\text{R}}H = -147 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Im *FormOx*-Prozess werden durch Verwendung eines Eisenmolybdatkatalysators hohe Formaldehyd-Ausbeuten von 89-90 % erreicht.^[8] Allerdings leidet der *FormOx*-Katalysator aufgrund von Molybdän-Austrag an Desaktivierung, weshalb auch für diesen Prozess neuartige, stabile Katalysatorsysteme von großem Interesse sind.^[9-12]

Die industriell praktizierte ODH von Methanol zu Formaldehyd an einem Eisenmolybdatkatalysator ist ein hervorragendes Beispiel für das enorme Potential von Metalloxiden und Mischmetalloxiden als Katalysatoren für die ODH primärer Alkohole. Neben den klassischen Herstellungsmethoden wie der Co-Fällung mit anschließender Kalzinierung können Übergangsmetalloxide auch über alternative Synthesewege hergestellt werden. Beispielsweise können Metallcarbide als Präkursoren verwendet werden.^[13] Die Oxidation von Carbiden unter milden Oxidationsbedingungen kann zu Oxiden mit einer hohen Anzahl an Kristalldefekten, Sauerstoffleerstellen oder Porosität führen.^[13] Diese Parameter haben wiederum direkten Einfluss auf katalytische Eigenschaften wie die Adsorption von Substraten oder die Reoxidation des Katalysators durch Sauerstoff.^[14]

Zusätzlich kann die Nutzung von sogenannten MXenen als Präkursoren die Synthese von Übergangsmetalloxiden mit einzigartigen Nanostrukturen wie Nanoblumen, Nanobänder oder porösen Schichtstrukturen ermöglichen.^[15] MXene sind zweidimensionale Übergangsmetallcarbide oder -nitride mit der allgemeinen Formel $M_{n+1}C_nT_x$, wobei M ein frühes Übergangsmetall, X Kohlenstoff und/oder Stickstoff, T die Oberflächenfunktionalisierung (üblicherweise O, OH, F oder Cl) und $n=1-4$ ist.^[16,17] MXene bestehen nach der Synthese aus gestapelten, zweidimensionalen MXen-Schichten, welche delaminiert und zu Filmen, Beschichtungen oder 3D-Makrostrukturen wie Aerogelen verarbeitet werden können. Letzteres führt zu einer größeren spezifischen Oberfläche und einer besseren Zugänglichkeit der Oberfläche.^[18] MXene wurden bisher hauptsächlich als Photokatalysatoren, Elektrokatalysatoren (z. B. für Wasserstoff-, Sauerstoffevolutionsreaktion und Sauerstoffreduktionsreaktion) oder als Elektrodenmaterialien für Energiespeicheranwendungen erforscht.^[19] In der heterogenen Gasphasenkatalyse wurden MXene überwiegend als Trägermaterialien eingesetzt.^[20-24]

Aufgrund der besonderen Eigenschaften von Carbid- und MXen-abgeleiteten Oxiden wie der hohen Anzahl an Defekten und der Möglichkeit zur Nanostrukturierung stellt sich die Forschungsfrage, ob diese Materialien vielversprechende Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung primärer Alkohole zu den entsprechenden Aldehyden sein können.

2 Stand der Technik

2.1 Oxidationskatalyse

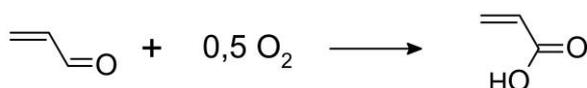
Die Partialoxidation oder selektive Oxidation beschreibt das Einbringen oder Verändern von funktionellen Gruppen in organische Stoffe mit Hilfe eines Oxidationsmittels. Auf diese Weise können ausgehend von Grundchemikalien wichtige Zwischenprodukte der chemischen Industrie wie beispielsweise Olefine, Aldehyde, Ketone, Säuren oder Anhydride gewonnen werden.^[25] Vor dem zweiten Weltkrieg wurden hauptsächlich anorganische Oxidationsmittel wie CrO_3 zur selektiven Oxidation organischer Substanzen eingesetzt. Mit der Massenproduktion von Kunststoffen nach dem zweiten Weltkrieg und der enormen Nachfrage nach Monomeren zur Produktion von Polyamiden, Polyestern und Polyurethanen stiegen ebenfalls die Bemühungen, günstige Oxidationsmittel zu entwickeln. In den folgenden Jahrzehnten gelangte molekularer Sauerstoff bzw. Luft als Oxidationsmittel in den Fokus der Forschung.^[26] Da die Oxidation organischer Moleküle durch molekularem Sauerstoff eine exotherme Reaktion ist, stellt sich die große Herausforderung, die Überoxidation oder Totaloxidation zu CO_2 zu verhindern. Daher ist die Suche nach neuen, selektiven Partialoxidationskatalysatoren bis heute ein großes, komplexes Forschungsfeld.

In den letzten Jahrzehnten konnten einige Selektivoxidationsprozesse in der chemischen Industrie etabliert werden. Tabelle 1 zeigt eine Übersicht an organischen Basischemikalien mit einer weltweiten Jahreskapazität von mehr als 1 Millionen Jahrestonnen, die mittels Selektivoxidationsreaktionen hergestellt werden.^[25,26]

Tabelle 1: Beispiele organischer Basischemikalien mit einer Jahreskapazität $> 1 \text{ Mio. t a}^{-1}$, die industriell mittels selektiver Oxidation hergestellt werden.^[26]

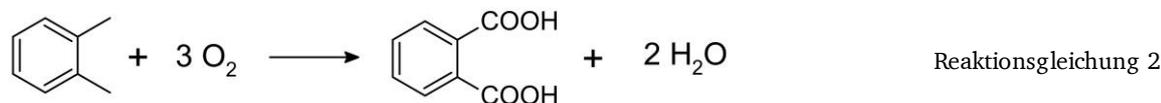
Produkt	Edukt	Oxidationsmittel	Phase	Katalysator	Lit.
Ethylenoxid	Ethylen	O_2 / Luft	Gas	$\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$	[27]
Formaldehyd	Methanol	O_2 / Luft	Gas	Ag oder MoO_3 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	[8]
Acrolein	Propylen	O_2 / Luft	Gas	Mo-Bi-Fe-Oxid	[28]
Acrylsäure	Acrolein	O_2 / Luft	Gas	MoVWO_x	[29]
Maleinsäureanhydrid	Butan	O_2 / Luft	Gas	V-P-O	[30]
Phthalsäureanhydrid	<i>o</i> -Xylol	O_2 / Luft	Gas	V_2O_5 , $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	[31]
Terephthalsäure	<i>p</i> -Xylol	O_2 / Luft	Flüssig	Co-Mn-Br (aq.)	[32]
Propylenoxid	Propylen	H_2O_2	Flüssig	Titansilikalit	[33]

Selektivoxidationen lassen sich grundsätzlich in drei Kategorien einteilen: Sauerstoffinsertion ohne Dehydrierung, Sauerstoffinsertion mit Dehydrierung und oxidative Dehydrierung.^[34] Als Beispiel für eine Sauerstoffinsertion ohne Dehydrierung kann die Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure genannt werden:

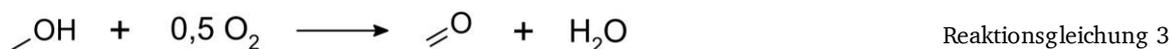


Reaktionsgleichung 1

Die Oxidation von *o*-Xylol zur Phthalsäure ist ein Beispiel für eine Sauerstoffinsertion, welche parallel zur oxidativen Dehydrierung abläuft. Hierbei wird sowohl Sauerstoff in eine C-H-Bindung insertiert als auch Wasser als Koppelprodukt gebildet:



Ein industriell relevantes Beispiel der oxidativen Dehydrierung ist die ODH von Methanol zu Formaldehyd. Während dieser ODH-Reaktion wird der Alkohol oxidativ dehydriert, was zur Bildung von Wasser als Koppelprodukt führt.

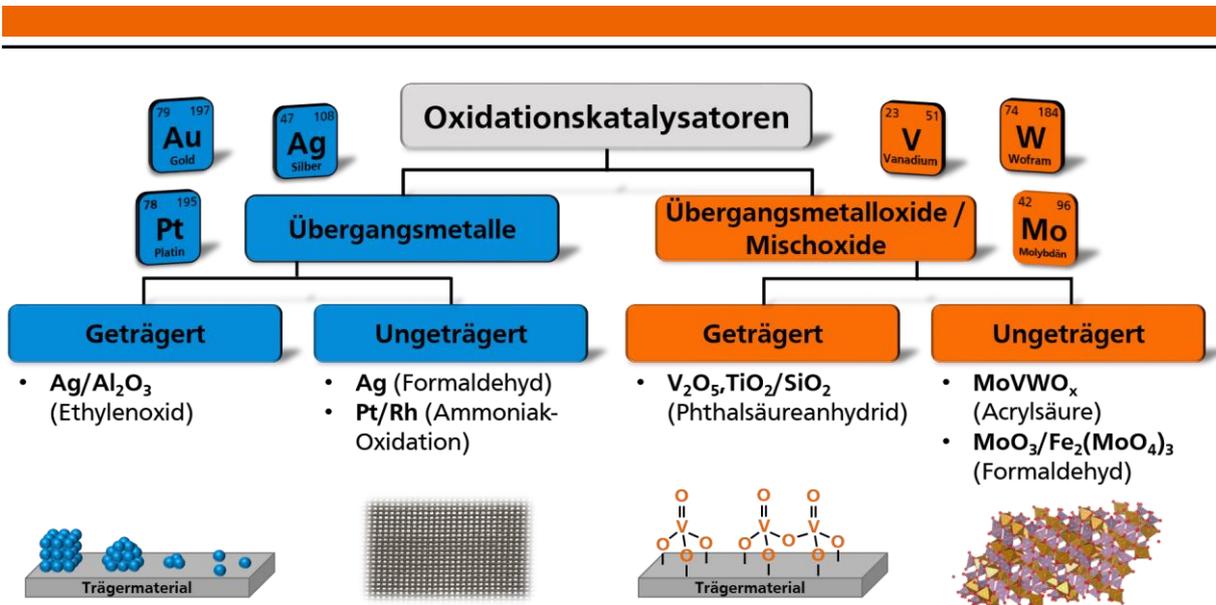


Neben der oxidativen Dehydrierung von Alkoholen zu Aldehyden steht die ODH von kurzkettigen Alkanen zu Alkenen und Oxigenaten im Fokus der Forschung. Einige Beispiele sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Beispiele der selektiven Oxidation von Alkanen in der Forschung.^[35,36]

Substrat	Produkt	Katalysator	Umsatz, Selektivität	Status	Lit.
Methan	Formaldehyd	V ₂ O ₅ /SiO ₂	X=89 %, S=56 %	Forschung	[37]
Ethan	Ethen	MoV _{0,3} Te _{0,23} Nb _{0,12} O _x	X=87 %, S=84 %	Forschung	[38]
	Essigsäure	MoV _{0,25} Nb _{0,12} Pd _{0,0005} O _x	X=10 %, S=78 %	Demo.-Anlage (SABIC)	[39,40]
Propan	Propen	VO _x /MCF	X=41 %, S=68 %	Forschung	[41]
	Acrylsäure	MoV _{0,3} Te _{0,23} Nb _{0,12} O _x	X=80 %, S=61 %	Forschung	[42]

Aus Tabelle 1 und Tabelle 2 wird ersichtlich, dass eine Vielzahl an unterschiedlichen Katalysatorsystemen für Selektivoxidationen erforscht bzw. bereits genutzt wird. Bei den meisten der untersuchten Katalysatorsysteme handelt es sich zum einen um Übergangsmetalle, wie beispielsweise Silber, Gold oder Platin und zum anderen um Metalloxide oder Mischmetalloxide, welche häufig die Übergangsmetalle Vanadium, Molybdän oder Wolfram beinhalten. Sowohl die Übergangsmetall- als auch die Metalloxidkatalysatoren können wiederum in geträgerte Systeme und ungeträgerte (Bulk)-Systeme unterteilt werden. Diese Unterteilung mit einem jeweiligen Beispiel aus der Industrie ist in Schema 1 dargestellt.



Schema 1: Schaubild zur Einteilung von Oxidationskatalysatoren in Übergangsmetallkatalysatoren und Metalloxid-/Mischmetalloxidkatalysatoren mit jeweiliger Untergliederung in geträgerte und ungeträgerte Katalysatoren mit Beispielen aus industriellen Prozessen.

2.2 Metalloxidkatalysatoren zur selektiven Oxidation

2.2.1 Geträgerte Metalloxidkatalysatoren

Das Trägern von Metalloxiden ist in der heterogenen Katalyse eine gängige Methode, um die mechanische Stabilität des Katalysators sowie die spezifische Oberfläche der aktiven Spezies zu erhöhen und gleichzeitig die benötigte Menge an Aktivmaterial zu verringern.^[43] Daher werden auch die für Selektivoxidationen interessanten Übergangsmetalloxide wie VO_x , MoO_x , oder WO_x auf Trägermaterialien aufgebracht und als Oxidationskatalysatoren eingesetzt. Im folgenden Abschnitt wird aufgrund der außerordentlichen Relevanz in der Literatur überwiegend auf geträgerte Vanadiumoxidkatalysatoren eingegangen. Die aufgezeigten Konzepte lassen sich in vielen Fällen auch auf andere geträgerte Übergangsmetalloxidkatalysatoren anwenden.

Synthese und Struktur von geträgerten Vanadiumoxidkatalysatoren

Zur Präparation von geträgerten Metalloxidkatalysatoren wird häufig das sogenannte *Incipient Wetness Impregnation*-Verfahren angewandt. Eine Lösung, welche die gewünschte Menge an Vanadium enthält, wird auf das Trägermaterial aufgebracht, wobei das Volumen der Lösung dem Porenvolumen des Trägermaterials entspricht. Durch Kapillarkräfte wird die metallhaltige Lösung in die Poren des Trägermaterials gezogen.^[43] Auf diese Weise kann die Konzentration der aktiven Metallkomponente auf der Oberfläche genau kontrolliert werden. Zur Herstellung von geträgerten Vanadiumoxidkatalysatoren werden häufig wässrige NH_4VO_3 -Lösungen verwendet. Aufgrund der geringen Löslichkeit von NH_4VO_3 werden zumeist mehrere Imprägnierschritte durchgeführt, um die gewünschte Beladung zu erreichen. Die Löslichkeit von NH_4VO_3 in Wasser kann durch die Zugabe von Oxalsäure und der damit einhergehenden Bildung des $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ -Komplexes erhöht werden.^[43] In diesem Komplex besitzt Vanadium die Oxidationsstufe +4.^[44] Neben wässrigen NH_4VO_3 -Lösungen werden auch Lösungen von Vanadylacetylacetonat $\text{VO}(\text{acac})_2$ oder Vanadium(V)oxitriisopropoxid $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ in Methanol oder anderen organischen Lösemitteln verwendet.^[45,46] Im Anschluss an den Imprägnierungsschritt folgt die Kalzinierung des Präkursors in Sauerstoff oder Luft bei Temperaturen um $500\text{ }^\circ\text{C}$.^[43] Mit steigender Temperatur wird adsorbiertes Wasser entfernt und

die Vanadiumspezies in den Oxidationszustand +5 überführt. Die gebildeten dehydrierten Vanadiumoxide binden über eine Veresterungsreaktion an Hydroxylgruppen des Trägermaterials, was zur Ausbildung von Oberflächenvanadiumoxiden führt. Aufgrund ihrer hohen Stabilität unter Reaktionsbedingungen und einer starken Wechselwirkung mit den Vanadiumspezies werden häufig SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 und CeO_2 als Trägermaterialien verwendet.^[47]

Neben der am häufigsten angewandten *incipient wetness impregnation* können geträgerte Vanadiumkatalysatoren auch durch *Grafting*^[48], chemische Gasphasenabscheidung (engl.: *Chemical Vapour Deposition*, CVD)^[49], Atomlagenabscheidung (engl.: *Atomic Layer Deposition*, ALD)^[50], Sputter-Beschichtung^[51] oder Flammenspraypyrolyse^[52,53] hergestellt werden. Zusätzlich kann die Synthese geträgerter Vanadiumoxide auch durch einfaches Erhitzen physikalischer Mischungen eines oxidischen Trägers und V_2O_5 erfolgen. Ursache hierfür ist der Effekt des sogenannten *thermal spreadings*, welcher auf der niedrigen Tammann-Temperatur ($\sim 200^\circ\text{C}$) von V_2O_5 und der damit verbundenen hohen Mobilität der VO_x -Spezies beruht.^[54] Triebkraft für die Verteilung der VO_x -Spezies beim Erhitzen physikalischer Mischungen eines oxidischen Trägers und V_2O_5 ist die höhere freie Oberflächenenergie des Hydroxylgruppen-terminierten oxidischen Trägers im Vergleich zu der des V=O terminierten V_2O_5 .^[54] Diese Triebkraft führt gemeinsam mit der hohen Mobilität des V_2O_5 beim Erhitzen zu einer vollständigen Umwandlung des kristallinen V_2O_5 zu einer VO_x -Oberflächenschicht auf dem oxidischen Trägermaterial.^[55] Da die Reaktionstemperaturen der Selektivoxidationen $> 200^\circ\text{C}$ betragen, kann dieser Effekt des *thermal spreading* auch unter Reaktionsbedingungen beobachtet werden.^[56]

Die chemische Struktur der Oberflächenoxidspezies ist stark von der Metalloxidbeladung des Trägers abhängig. Die Ausbildung der unterschiedlichen Oberflächenspezies für den Fall eines geträgerten Vanadiumoxids ist in Abbildung 1 dargestellt.

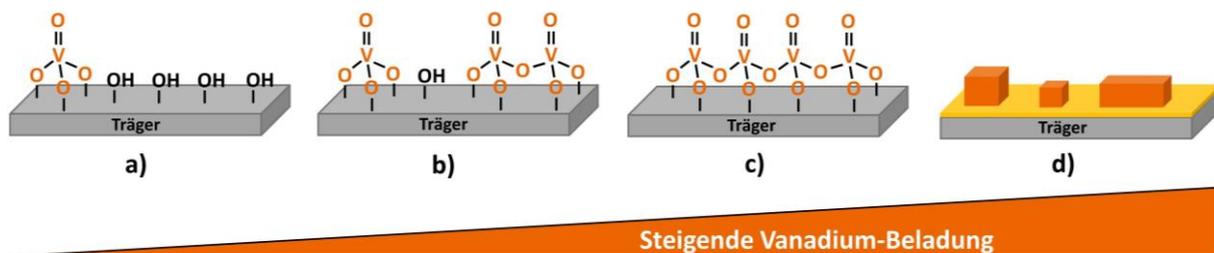


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Oberflächenspezies von geträgerten VO_x -Katalysatoren mit zunehmender Vanadiumbeladung: a) Isolierte VO_4 -Spezies sowie Oberflächengruppen des Trägermaterials, b) Isolierte VO_4 -Spezies und polymere VO_x -Spezies, c) Monolagenbeladung und d) Bildung von kristallinem V_2O_5 auf der VO_x -Monolage. Adaptiert mit Genehmigung von [57]. Copyright 2014 American Chemical Society.

Für niedrige Beladungen werden isolierte VO_4 -Spezies gebildet (a), welche über drei V-O-Bindungen an den Träger gebunden sind und eine zusätzliche Vanadylbindung besitzen. Mit steigender Beladung werden neben isolierten VO_x -Spezies auch polymere Vanadiumoxidspezies gebildet (b).^[58] Diese polymeren Spezies besitzen neben den V-O-Träger- und der Vanadylbindung auch V-O-V-Bindungen. Bei einer Vanadiumbeladung von $\sim 7\text{-}8 \text{ V nm}^{-2}$ ist für die Trägermaterialien Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 und CeO_2 eine Monolage erreicht.^[48,58] Für SiO_2 ist die Monolagenbeladung aufgrund der geringeren Reaktivität der Oberflächenhydroxygruppen bereits bei $\sim 2,5 \text{ V nm}^{-2}$ erreicht.^[58] Oberhalb dieser Monolagenbeladung werden neben Oberflächenvanadiumoxiden auch kristalline V_2O_5 -Nanopartikel gebildet. Wird die Beladung weiter erhöht, wird auch von sogenannten geträgerten Bulkoxidkatalysatoren (*supported bulk oxide catalysts*) gesprochen.

Neben dem Grad der Beladung wird die Struktur der Oberflächenoxide sowie deren Dispersion auf der Trägeroberfläche von einer Vielzahl an Faktoren beeinflusst. Hierzu zählen die Art des Vanadiumpräkursors, des Lösemittels und des Trägers, sowie die Kalzinierungstemperatur.^[48] Hohe Temperaturen während des Kalzinierens können auf bestimmten Trägermaterialien auch zur Bildung von Mischoxiden führen. STEINFELDT *et al.* berichten von der Bildung des Mischoxids AlVO_4 nach Kalzinieren eines auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ geträgerten Vanadiumoxidkatalysators (13 V nm^{-2}) bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$.^[59] Des Weiteren kann das Kalzinieren von auf ZrO_2 geträgerten Vanadiumkatalysatoren bei Temperaturen von $> 600 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Bildung von $\text{Zr}(\text{V}_2\text{O}_7)$ führen.^[60–62]

Einfluss des Trägers auf die Aktivität und Selektivität in ODH-Reaktionen

Neben der Beladung und der Natur der Vanadiumspezies hat auch das Trägermaterial einen enormen Einfluss auf die Aktivität und Selektivität von geträgerten Vanadiumkatalysatoren in ODH-Reaktionen. Für die ODH von Ethanol zu Acetaldehyd^[47] und Propan zu Propen^[47,48,63] wurde für Vanadiumkatalysatoren mit Monolagenbeladung folgender Trend bezüglich der Aktivität der Katalysatoren gefunden: $\text{VO}_x/\text{TiO}_2 > \text{VO}_x/\text{CeO}_2 > \text{VO}_x/\text{ZrO}_2 > \text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{VO}_x/\text{SiO}_2$. Als Messgröße für die katalytische Aktivität wurde hier die sogenannte *Turnover Frequency* (TOF) verwendet. Für die ODH von Methanol zu Formaldehyd wurde für geträgerte Vanadiumkatalysatoren mit Monolagenbeladung ein ähnlicher Trend gefunden: $\text{VO}_x/\text{TiO}_2 > \text{VO}_x/\text{ZrO}_2 > \text{VO}_x/\text{CeO}_2 > \text{VO}_x/\text{SiO}_2 > \text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.^[46,64]

WACHS *et al.* korrelieren die Unterschiede in der Aktivität der verschiedenen Trägermaterialien mit den Sanderson-Elektro negativitäten der Kationen der Träger.^[65] Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 2a dargestellt. Neuere Untersuchungen von BECK *et al.* zeigen einen linearen Zusammenhang der Aktivierungsenergien der Propan- und Ethanol-ODH auf Vanadiumkatalysatoren mit unterschiedlichen Trägermaterialien mit der Sauerstoffdefektstellenbildungsenthalpie der Trägermaterialien, welche mittels Impedanzspektroskopie bestimmt wurden. Dieser lineare Zusammenhang ist in Abbildung 2b dargestellt. Zusätzlich ist in Abbildung 2b V_2O_5 als Vollmaterial gezeigt.

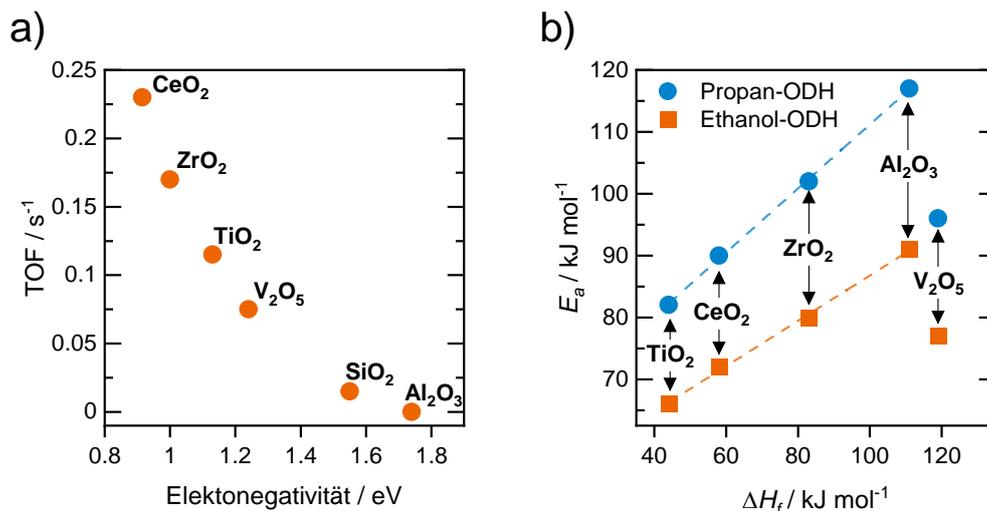


Abbildung 2: a) Korrelation der *Turnover frequency* (TOF) in der Methanol-ODH mit der Sanderson-Elektro negativität der Kationen der verschiedenen Träger. Adaptiert von ^[65]. Copyright 2005, mit Genehmigung von Elsevier Inc. b) Korrelation der Aktivierungsenergie der Ethanol- und Propan-ODH mit der Sauerstoffdefektstellenbildungsenthalpie ΔH_f für verschiedene geträgerte Vanadiumoxidkatalysatoren und Bulk- V_2O_5 . Adaptiert von ^[47]. Copyright 2012, mit Genehmigung von Elsevier Inc.

Aufgrund des enormen Einflusses des Trägermaterials auf die katalytische Aktivität der geträgerten Vanadiumkatalysatoren wird davon ausgegangen, dass die V-O-Träger-Bindung eine Schlüsselrolle im Katalysezyklus spielt. Die Rolle der V-O-V-Bindungen in polymeren VO_x-Spezies im Katalysezyklus wurde untersucht, indem die Vanadiumbeladung im Submonolagenbereich für verschiedene geträgerte Vanadiumkatalysatoren variiert wurde. Mit zunehmender Beladung steigt der Anteil an polymeren VO_x-Spezies und somit der Anteil an V-O-V-Bindungen. Während der Variation der Beladung wurde für alle Trägermaterialien eine konstante TOF gemessen, was darauf hinweist, dass die V-O-V-Bindungen keine kritische Rolle im ODH-Katalysezyklus spielen.^[43,48]

Neben dem Einfluss auf die Aktivität kann das Trägermaterial auch die Selektivität in ODH-Reaktionen beeinflussen. Hierbei sind das Redoxpotential und die Azidität bzw. Basizität der Oberflächengruppen auf dem Träger kritische Faktoren. Tabelle 3 fasst die Auswirkungen verschiedener Trägermaterialien auf die Selektivität in der Methanol-ODH zusammen. Eine geringere Formaldehyd-Selektivität und eine erhöhte Selektivität zu Dimethylether (DME) wurde beispielsweise für VO_x/Al₂O₃ im Vergleich zu anderen Trägermaterialien gefunden. DME ist ein Produkt, welches aus Methanol an sauren katalytisch aktiven Zentren gebildet wird. Die erhöhte DME-Selektivität wurde schließlich mit der hohen Oberflächenazidität des Al₂O₃-Trägers im Vergleich zu SiO₂ oder ZrO₂ begründet, welche durch Pyridin-Chemisorption nachgewiesen wurde.^[66]

Tabelle 3: Mögliche Auswirkungen verschiedener Trägermaterialien auf die Selektivität in der Methanol-ODH.

Trägermaterial	Reaktion von Methanol	Lit.
TiO ₂	Schwach saure Gruppen, Entstehung von DME als Nebenprodukt	[46]
Al ₂ O ₃	Stark saure Gruppen, Entstehung von DME als Nebenprodukt	[67,68]
SiO ₂	Inert	[46]
ZrO ₂	Basische Gruppen, Entstehung von MF als Nebenprodukt	[46]

2.2.2 Ungeträgerte Metalloxid- und Mischmetalloxidkatalysatoren

Neben den geträgerten Metalloxidkatalysatoren sind auch Bulkoxide und Bulkmischoxide von enormer Bedeutung als Katalysatoren für heterogen katalysierte Selektivoxidationen. In der chemischen Industrie werden beispielsweise die Selektivoxidationen von Propen zu Acrolein (Mo-Bi-Fe-Oxid), von Acrolein zu Acrylsäure (Mo-V-W-Oxid) oder von Methanol zu Formaldehyd (Fe-Mo-Oxid) an ungeträgerten Mischoxidkatalysatoren durchgeführt.^[8,28,29] Diese beinhalten häufig die redoxaktiven Übergangsmetalle Vanadium und Molybdän, welche eine Vielzahl an Oxidationszuständen einnehmen können. Im folgenden Kapitel soll daher auf die Strukturen und Eigenschaften verschiedener Vanadiumoxide eingegangen werden. Des Weiteren wird der *FormOx*-Katalysator $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ vorgestellt.

Strukturen und Eigenschaften der Oxide des Vanadiums

Vanadium kommt in Verbindungen mit Sauerstoff in den Oxidationsstufen +2, +3, +4 und +5 vor, wobei +4 und +5 die häufigsten Oxidationszustände sind. Das thermodynamisch stabilste Vanadiumoxid ist V_2O_5 , welches in einer orthorhombischen Einheitszelle mit der Raumgruppe *Pmnm* (Raumgruppe 51) kristallisiert. Die Kristallstruktur von V_2O_5 ist in Abbildung 3 zu sehen. Die Grundeinheit des orthorhombischen V_2O_5 sind quadratisch planare VO_5 -Pyramiden. Durch Ecken- und Kantenverknüpfung der VO_5 -Pyramiden bildet sich eine schichtartige Struktur aus. Die Schichten sind entlang der *c*-Richtung gestapelt, was zur Ausbildung von verzerrten VO_6 -Oktaedern führt.^[69]

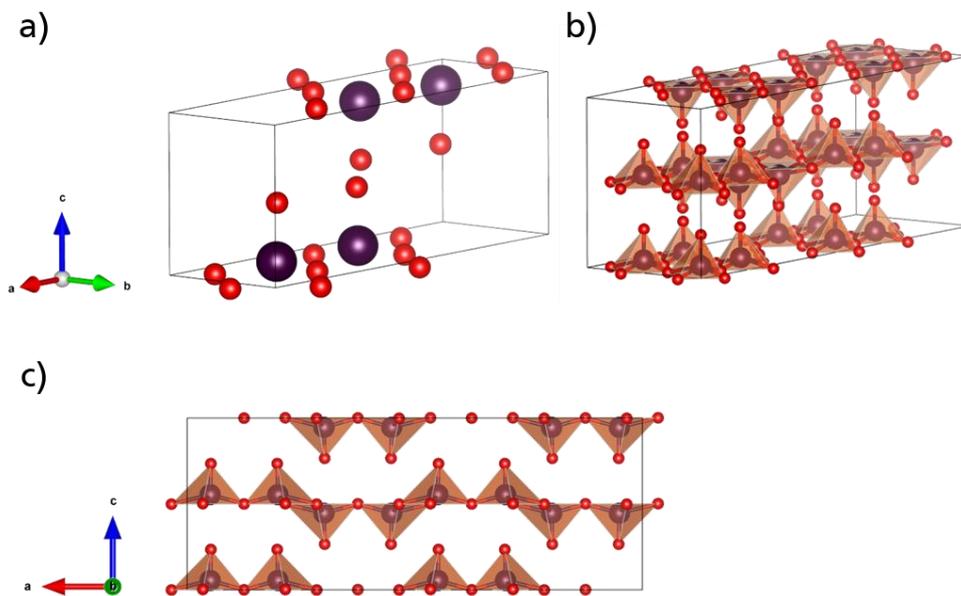


Abbildung 3: a) Einheitszelle von V_2O_5 mit der Raumgruppe *Pmnm* (Vanadium: schwarz, Sauerstoff: rot), b) größerer Ausschnitt ($2 \times 2 \times 2$ Einheitszellen) aus der Kristallstruktur des V_2O_5 und c) Ansicht von b) entlang der *b*-Achse des Koordinatensystems zur Veranschaulichung der Schichtstrukturen.^[69]

Neben V_2O_5 ist VO_2 mit der Oxidationsstufe +4 von Bedeutung. Bei Raumtemperatur kristallisiert VO_2 in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit elektrisch isolierenden Eigenschaften. Diese Phase mit verzerrter Rutil-Struktur wird $\text{VO}_2(\text{M1})$ genannt. Oberhalb von 68°C beginnt ein Phasenübergang in die tetragonale Rutil-Struktur mit der Raumgruppe $P4_2/mnm$ und das Material wird metallisch leitend ($\text{VO}_2(\text{R})$), weshalb VO_2 auch als optischer Schalter und in der Sensorik eingesetzt wird.^[70,71] Neben diesen Kristallstrukturen sind für VO_2 zwölf weitere Phasen bekannt.^[71] Dazu gehört auch die metastabile B-Phase. $\text{VO}_2(\text{B})$ wird als

vielversprechendes Kathodenmaterial für Li-Ionen-Batterien erforscht. Aufgrund der tunnelartigen Struktur können Li-Ionen reversibel in die Struktur eingelagert werden.^[72] Dünne Filme von VO₂(B) können durch chemische Gasphasenabscheidung, Laserstrahlverdampfen oder Magnetronspütern hergestellt werden.^[73] Des Weiteren kann VO₂(B) über Hydrothermal- und Sol-Gel-Methoden hergestellt werden, wobei die Phasenreinheit eine große Herausforderung darstellt.^[73]

Zusätzlich zu V₂O₅ und VO₂ bildet Vanadium gemischtvalente Oxide, die sowohl V⁵⁺ als auch V⁴⁺ beinhalten. Zu diesen Oxiden gehören beispielsweise V₃O₇, V₄O₉ oder V₆O₁₃ mit der allgemeinen Formel V_nO_{2n+1}. Eine der besonderen Eigenschaften dieser gemischtvalenten Oxide ist die Fähigkeit, Sauerstoffleerstellen zu bilden. Diese wurden als energetisch begünstigte Adsorptionsstellen für verschiedene Reaktanden in Partialoxidationen nachgewiesen.^[74,75] Nach KÄMPER *et al.* ist die Energiebarriere der Adsorption von Ethan und Propan auf der (001)-Oberfläche des V₂O₅ an Sauerstoffleerstellen geringer als an der idealen Oberfläche. Die Leerstelle eines zweifach koordinierten Sauerstoffs stellte sich hierbei als die bevorzugte Adsorptionsstelle für Ethan und Propan heraus.^[74] Gemischtvalente Oxide mit einer hohen Dichte an Defektstellen erweisen sich daher als interessante Materialien für heterogen katalysierte Prozesse.

Dieser Zusammenhang wurde bereits von GASSER *et al.* beobachtet, welcher die Aktivität von kristallinem und amorphem V₂O₅ in der ODH von Methanol untersuchte.^[76] Unter ODH-Reaktionsbedingungen wurde das amorphe V₂O₅ partiell in kristallines V₂O₅ und in das gemischtvalente Oxid V₃O₇ umgewandelt. Im Vergleich zu kristallinem V₂O₅ zeigte dieser Katalysator eine etwa dreifach höhere Aktivität in der Methanol-ODH.^[76]

Struktur und Eigenschaften des Mischoxids Fe₂(MoO₄)₃

Das Eisen(III)molybdat Fe₂(MoO₄)₃ ist Hauptbestandteil des im industriellen *FormOx*-Prozess verwendeten Katalysators zur selektiven Oxidation von Methanol zu Formaldehyd. Der industrielle Katalysator besitzt einen Überschuss an Molybdän, welches in Form von MoO₃ vorliegt.^[77] Die Kristallstruktur der Fe₂(MoO₄)₃-Phase ist in Abbildung 4 zu sehen.

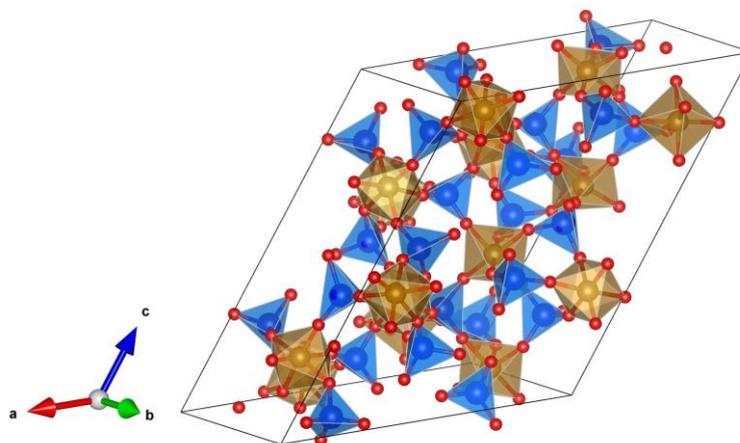


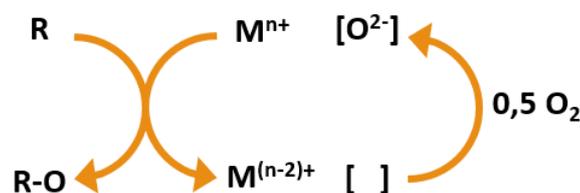
Abbildung 4: Kristallstruktur des Fe₂(MoO₄)₃ in der monoklinen Raumgruppe (P2₁). (Molybdän: blau, Eisen: braun, Sauerstoff: rot).^[78]

Die Kristallstruktur des Fe₂(MoO₄)₃ besteht aus isolierten MoO₄-Tetraedern und FeO₆-Oktaedern, die eckenverknüpft vorliegen. Dabei verknüpft jedes Sauerstoffatom einen FeO₆-Oktaeder mit einem MoO₄-Tetraeder.^[79]

Eisenmolybdat kann über Co-Fällung hergestellt werden. Hierzu werden zunächst wässrige Lösungen von Präkursoren wie Eisennitrat und Ammoniumheptamolybdat hergestellt. Durch Tropfen der eisenhaltigen Lösung in die Ammoniumheptamolybdatlösung kommt es zur Bildung eines Niederschlages. Dieser wird abfiltriert, gewaschen und bei Temperaturen um 500 °C kalziniert. Während der Co-Fällung beeinflussen viele Parameter wie pH-Wert, Temperatur, Art der Fe- und Mo-Präkursoren, Konzentrationen der Ausgangslösungen, Rührgeschwindigkeit und die Kalzinierungsbedingungen die resultierenden Eigenschaften wie die spezifische Oberfläche oder die katalytische Aktivität.^[79] Die Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 500 und 600 °C führt zur Bildung einer molybdänreichen Oberflächenschicht. Diese wird als Voraussetzung für eine hohe Aktivität und Selektivität in der ODH von Methanol zu Formaldehyd angesehen.^[80,81] Höhere Kalzinierungstemperaturen können zum Verlust von Molybdän durch Sublimation führen, was die Aktivität des Katalysators wiederum verringert.^[77,79]

Mechanistische Konzepte für Partialoxidationen an Bulkoxiden und Mischoxiden

Im Folgenden sollen der grundlegende Mechanismus sowie tiefgehende Konzepte und Theorien der heterogen katalysierten Selektivoxidation an Übergangsmetalloxiden vorgestellt werden. Diese werden allgemein durch den Mars-van-Krevelen-Mechanismus beschrieben.^[82] Dieser bereits 1954 von MARS und VAN KREVELEN beschriebene Reaktionsmechanismus ist in Schema 2 dargestellt.



Schema 2: Schematische Darstellung des Mars-van-Krevelen-Mechanismus.

Der Mars-Van-Krevelen-Mechanismus lässt sich in zwei Teilschritte gliedern. Im ersten Teilschritt wird das Substrat R an der Oxidoberfläche adsorbiert, von einem Gittersauerstoff des Katalysators oxidiert und das entstandene Produkt R-O desorbiert. Dies führt zur Bildung einer Sauerstoffleerstelle an der Oberfläche des Katalysators. Im Falle einer ODH-Reaktion führt die Oxidation des Substrats zunächst zur Bildung von Oberflächenhydroxygruppen. Durch Kondensation zweier benachbarter Hydroxygruppen und Desorption von Wasser entsteht die Sauerstoffleerstelle. Im zweiten Teilschritt kann die Sauerstoffleerstelle durch molekularen Sauerstoff aus der Gasphase reoxidiert werden. Neben der Reoxidation durch Gasphasensauerstoff kann die entstandene Sauerstoffleerstelle an der Oberfläche auch durch benachbarten Gittersauerstoff aus dem Bulk des Oxids reoxidiert werden. Somit beschreibt der Mechanismus die Migration von Sauerstoffleerstellen durch den Bulk des Oxids. Da die beiden Teilschritte der Katalysatorreduktion und -reoxidation sowohl zeitlich als auch örtlich voneinander getrennt erfolgen können, ist auch eine Oxidation des Substrats R ohne das Vorhandensein von Gasphasensauerstoff möglich.^[82] Limitierender Faktor für die Oxidation ohne Gasphasensauerstoff ist die Reduzierbarkeit und die Menge an Sauerstoff, die aus dem Kristallgitter des Oxids ausgebaut werden kann.^[83]

Neben dem allgemeinen Mars-Van-Krevelen-Mechanismus wurden von GRASSELLI *et al.* die „sieben Säulen“ der heterogen katalysierten Selektivoxidation an Übergangsmetalloxiden und

Mischoxiden formuliert.^[84] Ziel der „sieben Säulen“ ist es, Struktur-Aktivitäts-Selektivitäts-Beziehungen abzuleiten. Aufgrund der hohen Dynamik im Bulk und an der Katalysatoroberfläche unter Reaktionsbedingungen ist ein vollständiges Verständnis bis heute nicht gegeben. Die von GRASSELLI *et al.* definierten „sieben Säulen“ der heterogen katalysierten Selektivoxidation können durch folgende Stichworte zusammengefasst werden:^[84]

- *Redox*
- *Metal-oxygen bond*
- *Multifunctionality of active sites*
- *Site isolation*
- *Lattice oxygen*
- *Host Structure*
- *Cooperation of phases*

Eine der sieben Säulen ist die Fähigkeit des Metalls, verschiedene Oxidationszustände einzunehmen (*redox*), was sowohl für die Oxidation des Substrats und der damit verbundenen Reduktion des Oxids als auch für die Reoxidation des Oxids durch molekularen Sauerstoff von großer Bedeutung ist. Eine weitere Säule ist das Modell des sogenannten *lattice oxygen*.^[84] Dieses Modell setzt die Existenz von Gittersauerstoff voraus, welcher als eigentliches Oxidationsmittel fungiert. Die Reduktion der Katalysatoroberfläche und die Reoxidation der Oberfläche durch Gittersauerstoff ist schematisch in Abbildung 5 gezeigt.

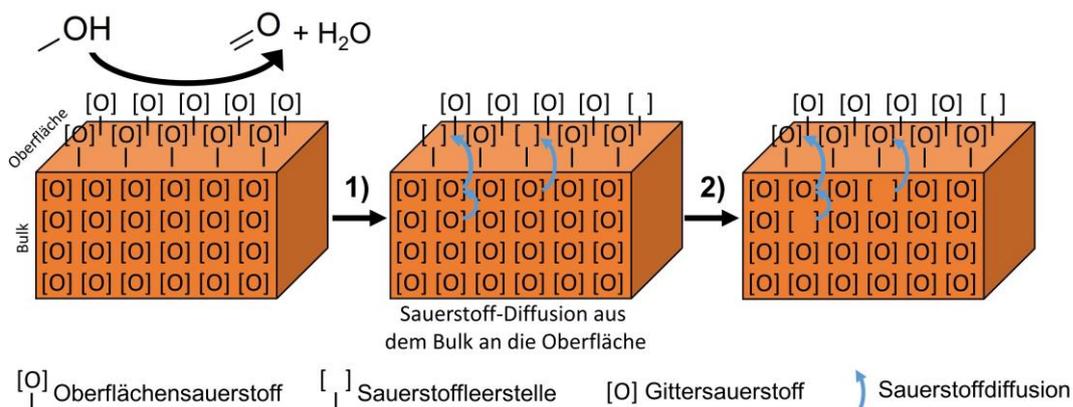


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Bildung einer Sauerstoffleerstelle an der Katalysatoroberfläche durch Oxidation des Substrats (hier: Methanol). Durch Diffusion von Gittersauerstoff aus dem Bulk an die Oberfläche kann diese reoxidiert werden.

Nach Oxidation des Substrats entsteht eine Sauerstoffleerstelle (Anionenleerstelle) an der Oberfläche des Katalysators. Diese Leerstelle kann nun entweder durch benachbarten Gittersauerstoff eines oxidierten Zentrums an der Oberfläche oder aus dem Bulk des Katalysators reoxidiert werden (Abbildung 5). Auf diese Weise können Sauerstoffleerstellen durch den Bulk des Katalysators migrieren, bis sie an einem aktiven Zentrum durch molekularen Sauerstoff reoxidiert werden. Dieses Zentrum, welches molekularen Sauerstoff adsorbiert, dissoziiert und Sauerstoffleerstellen reoxidiert, ist in den meisten Fällen ein anderes aktives Zentrum als das der Substratoxidation. Eine Voraussetzung für die Möglichkeit der Diffusion von Sauerstoffleerstellen durch den Bulk des Oxids und der damit verbundenen Reoxidation am aktiven Zentrum ist eine stabile Grundstruktur (*host structure*) des Oxids.^[84]

Die von GRASSELLI *et al.* postulierte Beteiligung von Bulksauerstoff an den Redox-Prozessen von Selektivoxidationsreaktionen wurde beispielsweise durch Isotopenaustauschexperimente

(engl.: *Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis*, SSITKA) oder andere transiente Methoden wie Pulsexperimente untersucht.^[83,85,86] Für MoVWO_x-Mischoxidkatalysatoren wurde für die Oxidation von Acrolein zur Acrylsäure gezeigt, dass in nur zehn Minuten je nach Reaktionsbedingungen bis zu 25 % des gesamten Sauerstoffs des Mischoxidkatalysators ausgetauscht wurden.^[85] Studien über die Oxidation von Propen an Bismuthmolybdatkatalysatoren zeigen, dass der gesamte Sauerstoff des Mischoxids aktiv an der Oxidationskatalyse teilnimmt.^[87,88] Somit kann der gesamte Bulk des Metalloxidkatalysators als Sauerstoffreservoir angesehen werden. Die Mobilität des Sauerstoffs im Bulk eines oxidischen Katalysators hängt von mehreren Faktoren ab. ANDRUSHKEVICH *et al.* führen die Mobilität von Sauerstoff hauptsächlich auf das Vorhandensein von Gitterdefekten im Kristallgitter des oxidischen Katalysators zurück.^[89] Weitere wichtige Faktoren sind der Reduktionsgrad und die Anzahl an Sauerstoffleerstellen im Bulk.^[90,91]

Neben der Redoxaktivität des Metalls (*redox*), der Beteiligung von Gittersauerstoff (*lattice oxygen*) und der stabilen Struktur (*host structure*) ist nach GRASELLI *et al.* die Stärke der Metall-Sauerstoff-Bindung (*metal-oxygen-bond*) von großer Bedeutung für die katalytische Aktivität und Selektivität des Materials.^[84] Ist die Bindung zu stark, führt dies zu einem inaktiven Katalysator, wohingegen eine sehr schwache M-O-Bindung die Überoxidation und die Bildung von CO_x fördert. Diese Abhängigkeit wird durch den sogenannten Vulkan-Plot beschrieben, welcher schematisch in Abbildung 6 zu sehen ist.

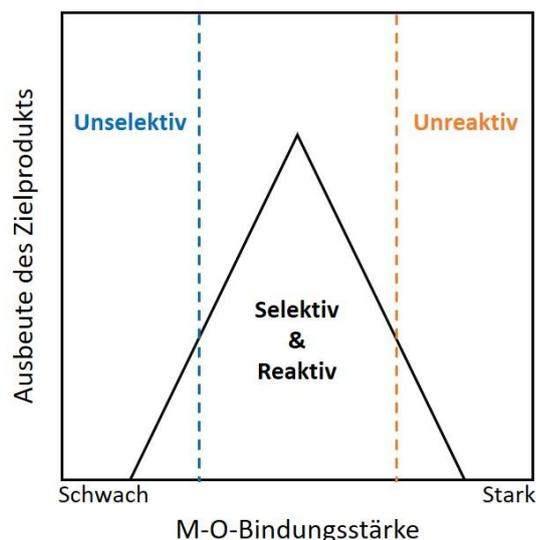


Abbildung 6: Darstellung des Vulkan-Plots: Abhängigkeit der Ausbeute des gewünschten Zielprodukts der Selektivoxidation von der Bindungsstärke des M-O-Bindung. Adaptiert mit Genehmigung von [84]. Copyright 2002 Springer Nature.

Des Weiteren beschreiben GRASELLI *et al.* weitere Eigenschaften der aktiven Zentren, welche zu einer hohen Aktivität und Selektivität in Partialoxidationsreaktionen führen. So sollten die aktiven Zentren multifunktional (*multifunctionality of active sites*) sein, da die Zentren an mehreren Teilschritten des Katalysezyklus teilnehmen. So können die Teilschritte der Adsorption, H-Abstraktion, O-Insertion und Desorption des Produkts alle an einem aktiven Zentrum stattfinden.

Neben der Multifunktionalität muss eine sogenannte *site isolation* der aktiven Zentren gewährleistet sein. Dies bedeutet, dass für selektiv ablaufende Oxidationsprozesse die reaktiven Gittersauerstoffe räumlich getrennt in einer speziellen Anzahl gruppiert vorliegen müssen. Für die selektive Oxidation von Propen wurde beispielsweise postuliert, dass eine solche isolierte

Domäne zwei bis fünf angrenzende reaktive Oberflächensauerstoffe beinhalten darf, damit die Oxidation selektiv zu Acrolein abläuft. Würde die Domäne mehr aktiven Sauerstoff beinhalten, wären die Überoxidation und die Bildung von CO_x die Folge. Wäre die Anzahl an aktiven Sauerstoffen in einer Domäne zu gering, wäre diese inaktiv.^[84] Demnach kann die Selektivität durch den Reduktionsgrad der Oberfläche, sprich dem Verhältnis von reduzierter zu maximal oxidiertem Oberfläche, sowie eine Verdünnung durch katalytisch inaktive Phasen beeinflusst werden. Dieser Zusammenhang ist für die Oxidation von Propen zu Acrolein in Abbildung 7 dargestellt.

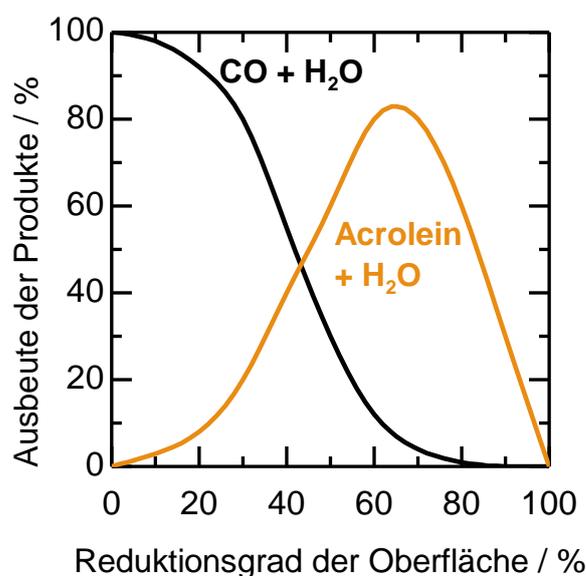


Abbildung 7: Abhängigkeit der Ausbeute an Totaloxidations- und Selektivoxidationsprodukten vom Reduktionsgrad der Oberfläche eines Metalloxidkatalysators zur Erläuterung der Theorie der *site isolation*. Adaptiert mit Genehmigung von [84]. Copyright 2002 Springer Nature.

Als letzte der sieben Säulen nennen GRASSELLI *et al.* das Modell der kooperierenden Phasen (*cooperation of phases*, auch: *remote control*).^[84] Dieses besagt, dass die Schlüsselfunktionen wie Substratoxidation und Sauerstoffreduktion nicht zwingend in einer Grundstruktur stattfinden müssen. Stattdessen können diese auch in getrennten Phasen stattfinden, welche jedoch in direktem Kontakt stehen und ähnliche Gitterkonstanten besitzen müssen. Beispielsweise berichteten GRASSELLI *et al.* bereits in den 1960er Jahren, dass in einem Propen-Ammonoxidationskatalysator erster Generation ($\text{Bi}_9\text{PMo}_{12}\text{O}_{52}/\text{SiO}_2$) die Oxidation des Propens an der $\alpha\text{-Bi}_2\text{MoO}_3\text{O}_{12}$ und die Reoxidation durch Sauerstoff an der $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ -Phase stattfindet. Infolgedessen migriert Sauerstoff von der Donor- ($\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$) auf die Akzeptor-Phase ($\alpha\text{-Bi}_2\text{MoO}_3\text{O}_{12}$) (*spill over*).^[84]

Neben den bereits besprochenen Bulk-Eigenschaften wie einer stabilen Gerüststruktur, die Sauerstoffmobilität ermöglicht, ist die Oberfläche des oxidischen Katalysators entscheidend für die katalytische Aktivität und Selektivität. Wichtige Faktoren sind hierbei die Koordinationsumgebung und somit die elektronische Struktur der Metallzentren sowie die daraus resultierenden Redox- und Säure-Base-Eigenschaften der Oberflächenspezies.^[92] Sauerstoff besitzt eine hohe Elektronegativität und kann mit Übergangsmetallen sowohl ionische als auch kovalente Verbindungen eingehen. Übergangsmetalloxide, in denen das Metall hochoxidiert ist, wie beispielsweise V^{5+} , besitzen zumeist einen kovalenten Charakter und werden als saure Oxide beschrieben.^[93] In Vanadiumoxiden mit geringerem Oxidationszustand des Vanadiums nimmt die V-O-Bindung zunehmend ionischen Charakter an und das Oxid wird basischer. Unter den Reaktionsbedingungen einer Selektivoxidation ist das

Metalloxid ein hochdynamisches System. Es kann unter Umständen mehrere Stunden dauern, bis die Restrukturierung der Oberfläche und beispielsweise Sauerstofftransportprozesse in den Bulk oder aus dem Bulk an die Oberfläche im Gleichgewicht sind und sich der stationäre Zustand eingestellt hat. Dieser stationäre Zustand bezüglich des Reduktionsgrades der Oberfläche und des Bulks ist stark von den Reaktionsbedingungen (Eduktkonzentrationen, Temperatur, Druck) abhängig.^[92,94]

Unter Reaktionsbedingungen besitzt ein Übergangsmetalloxidkatalysator zumeist sowohl Redox- als auch Säure-Base-Eigenschaften. Hierbei werden Metallkationen als Elektronenpaarakzeptor (LEWIS-Säure) und die Gittersauerstoffanionen als Elektronenpaardonator (LEWIS-Base) angesehen.^[93,95] Die Säure-Base-Eigenschaften des Oxids haben großen Einfluss auf die Adsorption und Desorption des Substrats und von Intermediaten, die Aktivierung des Substrats (beispielsweise durch H-Abstraktion) sowie auf die Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener konkurrierender Reaktionswege und somit auf die Selektivität.^[92] Neben LEWIS-Säure-Base-Funktionen können auf der Oberfläche eines oxidischen Katalysators auch BRØNSTEDT-Säure-Funktionen entstehen. Beispielsweise können Oberflächenhydroxygruppen als BRØNSTEDT-Säuren fungieren. Die Säure-Base-Eigenschaften der Oberfläche eines oxidischen Katalysators kann durch Chemisorption von Probenmolekülen wie NH₃ oder Pyridin für saure oder CO₂ oder SO₂ für basische Zentren charakterisiert werden.^[92]

2.3 Oxidative Dehydrierung von Alkoholen

2.3.1 Methanol-ODH

Industrielle Formaldehyd-Herstellung – *FormOx*-Prozess

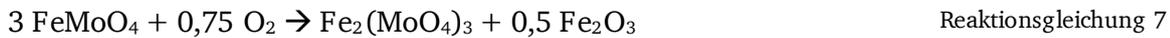
Die oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd wird industriell im sogenannten *FormOx*-Prozess durchgeführt. Hierbei wird Methanol mit Luftsauerstoff an einem Eisenmolybdatkatalysator bei Atmosphärendruck im Temperaturbereich zwischen 280 und 380 °C zu Formaldehyd und Wasser umgesetzt.^[8]



Am Reaktoreingang besteht das Gasgemisch typischerweise aus 8-10 Vol.-% Methanol und 10 Vol.-% Sauerstoff mit Stickstoff als Inertgas. Aufgrund der exothermen Reaktion ($\Delta_R H = -159 \text{ kJ mol}^{-1}$) werden innerhalb des Reaktors im Bereich des Hotspots Temperaturen von 350-400 °C erreicht.^[96] Die Formaldehydausbeute im *FormOx*-Prozess liegt zwischen 88 und 92 %. Als Hauptnebenprodukte sind CO und Dimethylether zu nennen.

Im *FormOx*-Prozess wird ein Eisenmolybdatkatalysator mit einem Überschuss an Molybdäntrioxid eingesetzt (MoO₃/Fe₂(MoO₄)₃). Das Mo/Fe-Verhältnis industrieller Katalysatoren beträgt 2-3.^[77] Somit bildet sich neben der kristallinen Fe₂(MoO₄)₃-Phase mit einer molybdänreichen Oberflächenschicht (MoO_x nahe der Oberfläche) auch α -MoO₃.^[11] Neben einer Steigerung der Aktivität und Selektivität zu Formaldehyd bei erhöhten Molybdänanteilen^[97] dient der Überschuss an MoO₃ auch der Erhöhung der Stabilität des Katalysators. Nach ANDERSSON *et al.* kann die Reaktion des Fe₂(MoO₄)₃ mit Methanol zu Formaldehyd nach Reaktionsgleichung 5 beschrieben werden.^[10] Reaktionsgleichung 6 und Reaktionsgleichung 7 beschreiben die Reoxidation der reduzierten FeMoO₄-Phase in Anwesenheit von überschüssigem MoO₃ und Abwesenheit von MoO₃. Somit dient der

Überschuss an MoO₃ der Regeneration der katalytisch aktiven Fe₂(MoO₄)₃-Phase, wohingegen in Abwesenheit von MoO₃ auch Fe₂O₃ gebildet wird, was eine geringe Selektivität aufweist.^[10] Das überschüssige kristalline MoO₃ in industriellen Katalysatoren dient somit als Mo-Reservoir.



Neben der Bildung von Fe₂O₃ führt auch die Bildung von volatilen Molybdänspezies unter ODH-Bedingungen zur Desaktivierung des *FormOx*-Katalysators. Dieser Vorgang ist schematisch in Abbildung 8 zu sehen. In der Hotspot-Zone des Reaktorrohres (350-400 °C) sublimiert Molybdän in Form von Mo-oxy-methoxy-Spezies (z.B. Mo₂O₅(OCH₃)₂) aus den Katalysatorpellets.^[77] Diese Spezies zerfallen in kälteren Zonen des Reaktors zu MoO₃, welches sich in Form von Nadeln zwischen den Katalysatorpellets niederschlägt. Dieser Prozess führt dazu, dass in der Hotspot-Zone Molybdän aus den Katalysatorpellets abgereichert wird. Ein geringerer Molybdänanteil in der Hotspot-Zone führt wiederum zu einer geringeren Aktivität und Selektivität. Zusätzlich führt die Bildung von MoO₃-Nadeln zwischen den Katalysatorpellets in kälteren Zonen des Reaktors zu Druckverlust.^[77]

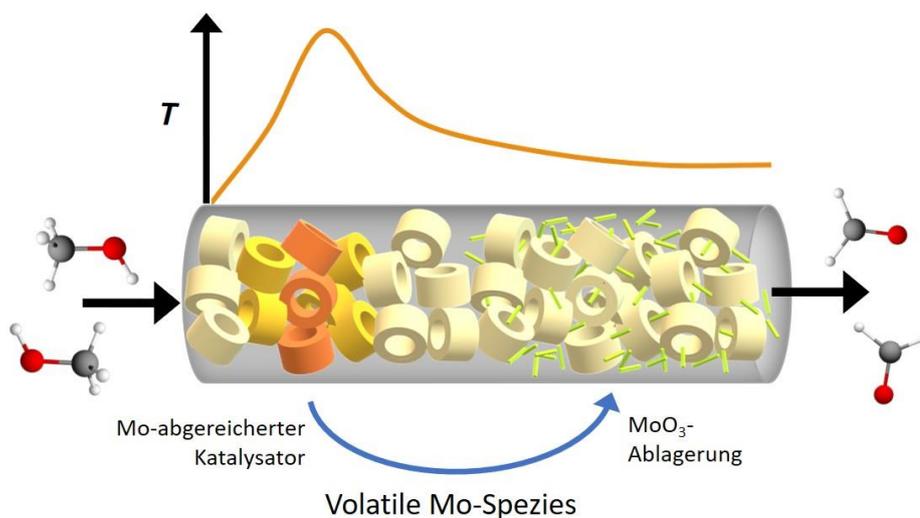
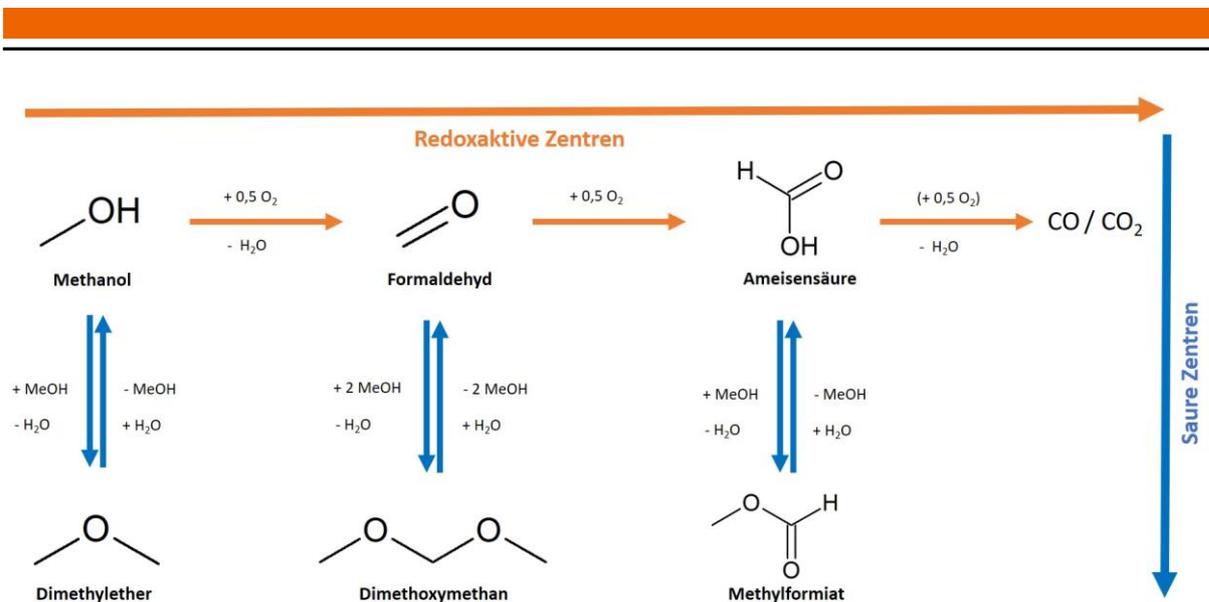


Abbildung 8: Schematische Darstellung eines Reaktorrohres mit Eisenmolybdätpellets und Temperaturprofil zur Veranschaulichung der Problematik des Molybdänaustrags über die Gasphase. Adaptiert mit Genehmigung von [77]. Copyright 2019 Elsevier Ltd.

Reaktionsnetzwerk und –mechanismus der Methanol-ODH an oxidischen Katalysatoren

Sowohl am *FormOx*-Katalysator MoO₃/Fe₂(MoO₄)₃ als auch an Vanadiumoxid- und Molybdänoxidkatalysatoren sowie anderen Metallmolybdaten und –vanadaten finden unter ODH-Bedingungen auch Nebenreaktionen statt. Neben dem Zielprodukt Formaldehyd (FALD) gehören in der Methanol-ODH Dimethylether (DME), Dimethoxymethan (DMM), Methylformiat (MF), CO und CO₂ zu den Nebenprodukten. Das Reaktionsnetzwerk möglicher Reaktionen der Methanol-ODH sowie die Bildung der Nebenprodukte ist in Schema 3 zu sehen.



Schema 3: Darstellung des Reaktionsnetzwerkes möglicher Reaktionen von Methanol mit Sauerstoff. Es lassen sich Reaktionen unterscheiden, die durch redoxaktive Zentren des Katalysators katalysiert werden und Reaktionen, die durch saure Zentren des Katalysators katalysiert werden.

Die Reaktionen zu den entsprechenden Produkten lassen sich in durch redoxaktive Zentren und durch saure Zentren katalysierte Reaktionen einteilen. Zur ersten Gruppe gehört, ausgehend von Methanol, die ODH-Reaktion mit der Bildung von Formaldehyd. Weitere Oxidation führt zur Bildung von Ameisensäure, welche unter Prozessbedingungen zu CO und Wasser zerfällt oder weiter zu CO₂ oxidiert wird. Zu den durch saure Zentren katalysierten Reaktionen gehören die Bildung von Dimethylether durch Kondensation zweier Methanolmoleküle, die Bildung von Dimethoxymethan, auch Methylal genannt, durch Reaktion von Formaldehyd mit zwei Methanol-Molekülen und die Veresterung von Ameisensäure mit Methanol zu Methylformiat.^[79]

Die Bildung möglicher Nebenprodukte in Abhängigkeit der Azidität und der Basizität des Katalysators ist in Abbildung 9 zu sehen. Somit führen stark saure Katalysatoren zur Bildung von DME. Stark basische Katalysatoren weisen ein sehr hohes Redoxpotenzial auf, was zur Überoxidation und zu Bildung hochoxidierter Produkte wie CO_x oder Methylformiat führt.

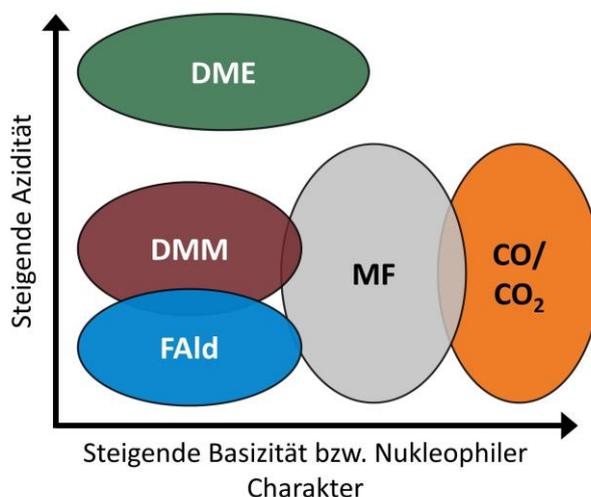
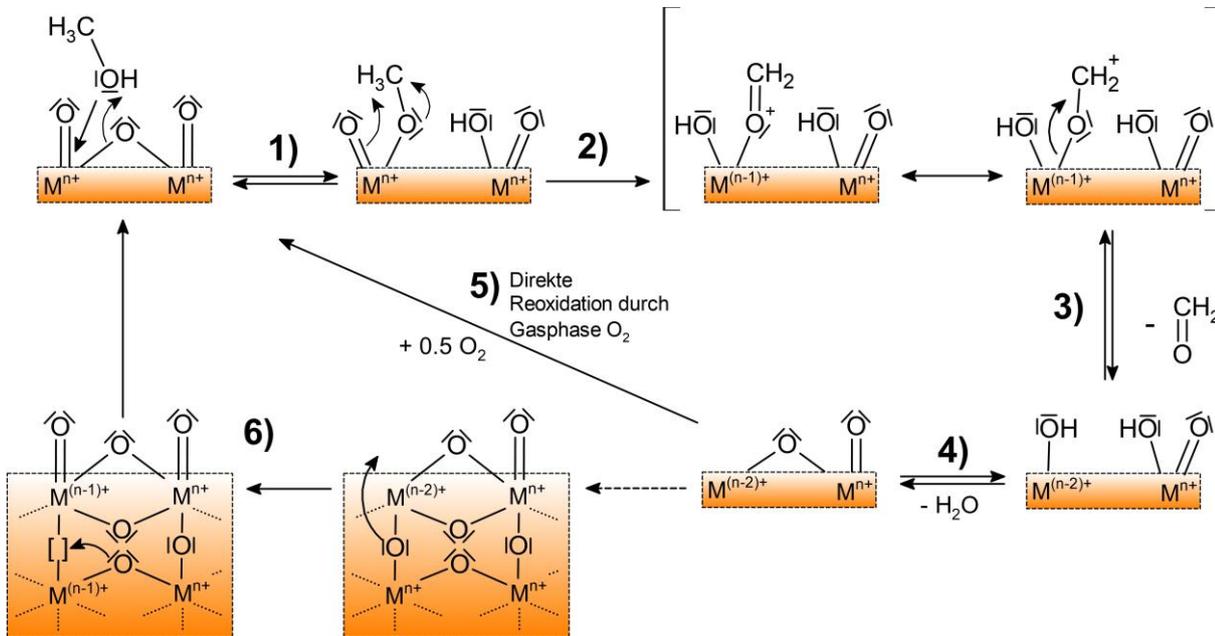


Abbildung 9: Abhängigkeit der Bildung der verschiedenen Produkte von der Azidität und der Basizität des verwendeten Katalysators. Reproduziert von [79] mit Genehmigung von Taylor & Francis.

Der in der Literatur postulierte Mechanismus der Methanol-ODH-Reaktion an oxidischen Katalysatoren wie beispielsweise dem *FormOx*-Katalysator $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ ist in Schema 4 dargestellt.



Schema 4: Mechanismus der Methanol-ODH an oxidischen Übergangsmetallkatalysatoren: **1)** Chemisorption von Methanol und Bildung einer Oberflächenmethoxyspezies. **2)** H-Abstraktion und Bildung von chemisorbiertem Formaldehyd. **3)** Desorption von Formaldehyd und Bildung benachbarter Hydroxygruppen auf der reduzierten Katalysatoroberfläche. **4)** Desorption von Wasser. **5)** Reoxidation der Katalysatoroberfläche durch Gasphasensauerstoff oder **6)** durch Bulk-Gittersauerstoff.^[79,98,99]

Die Methanol-ODH läuft nach einem Mars-van-Krevelen-Mechanismus ab.^[79] Zunächst chemisorbiert Methanol dissoziativ aus der Gasphase auf der Katalysatoroberfläche, was zur Bildung einer Oberflächenmethoxyspezies sowie einer Oberflächenhydroxygruppe führt. Die darauffolgende H-Abstraktion stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar und führt zur Bildung von chemisorbierten Formaldehyd. Die Desorption von Formaldehyd führt zu einer reduzierten Katalysatoroberfläche mit zwei Hydroxygruppen. Nach der Desorption von Wasser durch Kondensation zweier Hydroxygruppen kann die Oberfläche des Katalysators auf zwei Wegen reoxidiert werden. Zum einen führt eine direkte Reoxidation durch Gasphasensauerstoff zur Regeneration des oxidierten Zentrums. Zum anderen kann die Katalysatoroberfläche durch Bulk-Gittersauerstoff reoxidiert werden. In diesem Fall wird im Bulk eine Leerstelle gebildet.^[99]

Katalysatorsysteme in der Methanol-ODH

Neben Eisenmolybdat wurde in der Literatur eine Vielzahl an vanadiumhaltigen Katalysatoren für die ODH von Methanol zu Formaldehyd untersucht. Hierzu gehören geträgerte Vanadiumoxide sowie Bulkoxide, Mischmetallvanadate und Vanadylphosphate.^[100]

Wie bereits in Kapitel 2.2.1 erwähnt, zeigen Vanadiumoxidkatalysatoren mit reduzierbaren bzw. redoxaktiven Trägermaterialien wie TiO_2 oder CeO_2 im Vergleich zu $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ oder VO_x/SiO_2 eine höhere katalytische Aktivität. Die Selektivität dieser geträgerten Vanadiumoxidkatalysatoren kann mit Hilfe des Umsatz-Selektivitäts-Diagramms in Abbildung 10 verglichen werden. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass geträgerte Katalysatoren mit reduzierbaren (SnO_2 , CeO_2) oder basischen Trägermaterialien (ZrO_2) bei erhöhten Umsätzen zur Totaloxidation neigen, was eine geringe Formaldehyd-Selektivität zur Folge hat ($S_{\text{Fald}} < 70\%$ für $X_{\text{MeOH}} > 80\%$).^[100] Katalysatoren mit den Trägermaterialien SiO_2 und Al_2O_3

zeigen ebenfalls geringe Formaldehyd-Selektivität bei hohen Methanol-Umsätzen, was auf die erhöhte Selektivität zu DME zurückzuführen ist. Im Falle von Al_2O_3 wird diese durch den sauren Charakter des Trägermaterials verursacht. Es fällt auf, dass die Selektivitäten bei vergleichbaren Umsätzen für Katalysatoren mit dem Trägermaterial TiO_2 in verschiedenen Veröffentlichungen stark variieren. So fanden ROOZEBOOM *et al.* für einen VO_x/TiO_2 -Katalysator bei einem Umsatz von 88 % eine Formaldehyd-Selektivität von lediglich 28 %, wohingegen MAKEDONSKI *et al.* bei einem Umsatz von 99 % eine Formaldehyd-Selektivität von 94 % berichteten.^[101,102] Die Selektivitäten hängen stark von verschiedenen Faktoren wie der Vanadiumbeladung, der Synthesemethode, der Kristallstruktur des Trägers und den Reaktionsbedingungen wie Temperatur oder Eduktkonzentrationen ab. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die hohe Selektivität des *FormOx*-Katalysators $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ ($U_{\text{MeOH}} = 95 \%$, $S_{\text{FAld}} = 95 \%$, in Abbildung 10 als Stern dargestellt) bei hohen Umsätzen von keinem der untersuchten Materialien erreicht wird. Zusätzlich fehlt es in der Literatur für nahezu alle untersuchten geträgerten Katalysatorsysteme an Informationen bezüglich der Langzeitstabilität.^[100]

Abbildung 10 zeigt zusätzlich die Selektivitäten zu Formaldehyd für einen Eisenvanadatkatalysator (FeVO_4) sowie für einen Fe-V-Mo-Oxid- bzw. Fe-Al-V-Oxid-Katalysator.^[103–106] Diese Katalysatorsysteme weisen bei Umsätzen zwischen 90 und 95 % im Vergleich zum *FormOx*-Katalysator $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ eine etwas geringere Selektivität von ca. 90 % auf. Allerdings zeigen diese Katalysatoren in Langzeitversuchen eine erhöhte Stabilität. Beispielsweise wurden für Fe-V-O-Spinellphasen keine volatilen Metallspezies gefunden.^[106] Aus Abbildung 10 wird ersichtlich, dass die Mischoxidsysteme neben dem industriellen *FormOx*-Katalysator bei hohen Umsätzen an Methanol die höchsten Formaldehyd-Selektivitäten erreichen.

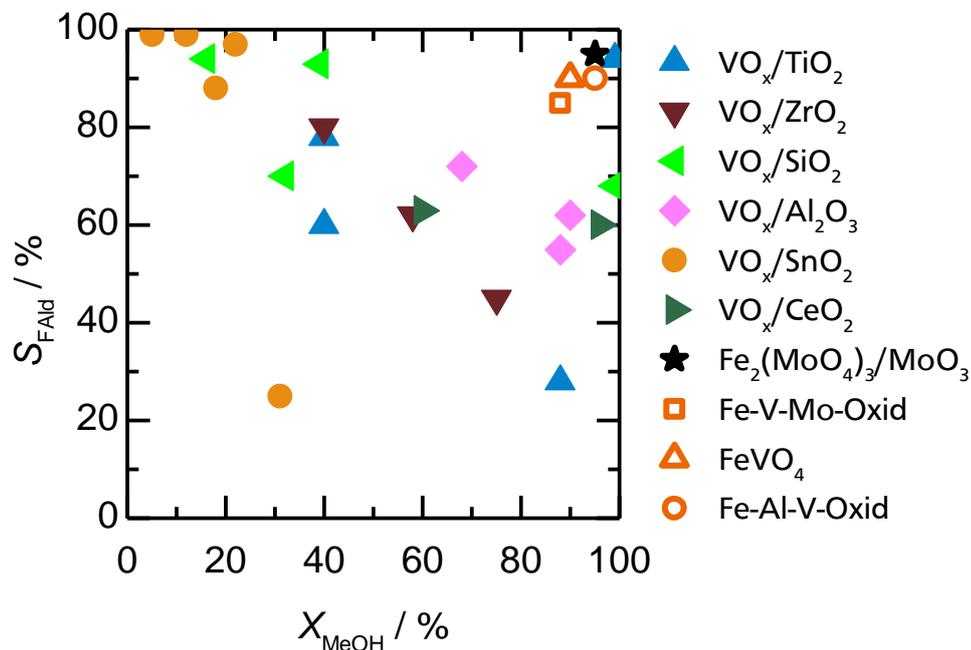


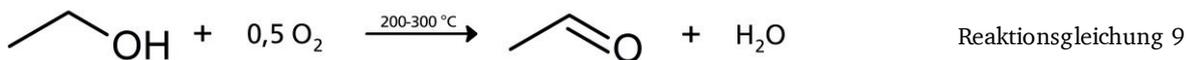
Abbildung 10: Literaturdaten zur Formaldehyd-Selektivität gegen den Umsatz an Methanol für verschiedene geträgerte Vanadiumdioxidkatalysatoren sowie Mischoxide und Vanadate.^[67,101–112]

2.3.2 Ethanol-ODH

Im Gegensatz zur Methanol-ODH findet die ODH von Ethanol zu Acetaldehyd derzeit noch keine Anwendung in der chemischen Industrie. Aktuell wird Acetaldehyd im sogenannten *Wacker-Höchst*-Verfahren großtechnisch hergestellt. In diesem Verfahren wird Ethylen in flüssiger Phase bei 100-130 °C mit Hilfe eines PdCl₂/CuCl₂-Katalysators selektiv zu Acetaldehyd oxidiert.^[7]



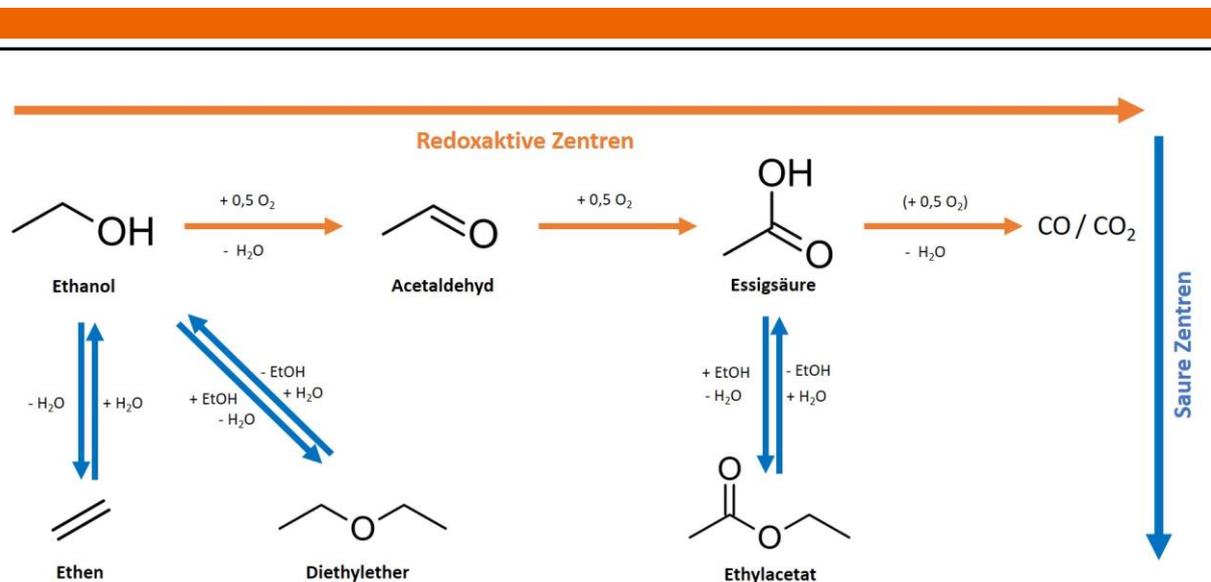
Ein Nachteil dieses Verfahrens ist die Entstehung toxischer, chlorierter Nebenprodukte wie chlorierte Aldehyde, Chlormethan oder Chlorethan, was eine aufwendige Abwasseraufbereitung zur Folge hat. Des Weiteren erschweren niedrige Reaktionstemperaturen im *Wacker-Höchst*-Prozess die effiziente energetische Nutzung der durch die exotherme Reaktion freiwerdenden Reaktionswärme ($\Delta H_R = -244 \text{ kJ mol}^{-1}$), beispielsweise durch Dampferzeugung. Im Gegensatz dazu würde eine Gasphasenumwandlung wie die ODH von Ethanol bei höheren Temperaturen (200-300 °C) eine effizientere Nutzung der Reaktionswärme ermöglichen, was zu einer Verringerung des gesamten Energie- und CO₂-Fußabdrucks des Prozesses führen würde.^[113]



Neben der effizienteren Nutzung der Reaktionswärme ($\Delta H_R = -177 \text{ kJ mol}^{-1}$) ermöglicht die Ethanol-ODH den Wechsel von Ethylen als Substrat zu Ethanol. Im Gegensatz zu Ethylen, was derzeit überwiegend durch Cracken von langkettigen Kohlenwasserstoffen (Steam-Cracker) hergestellt wird und somit auf fossilen Ressourcen beruht, wird Ethanol bereits industriell im großen Maßstab auf Basis erneuerbarer Ressourcen hergestellt.^[114]

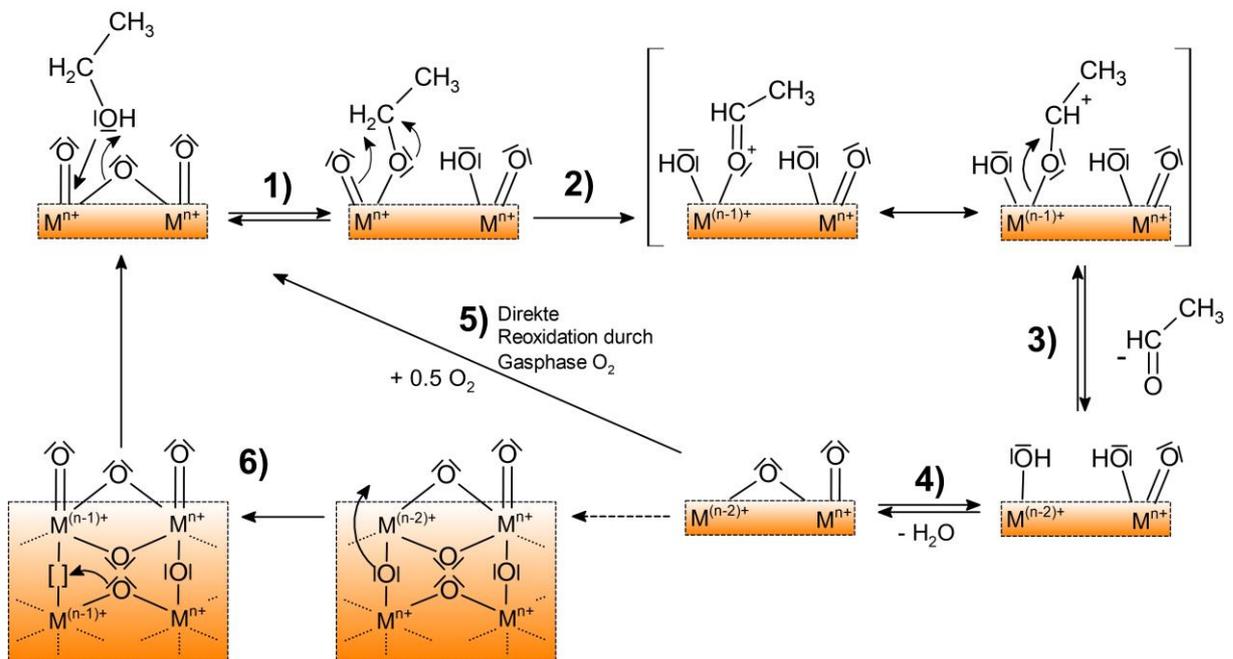
Reaktionsnetzwerk und –mechanismus der Ethanol-ODH an oxidischen Katalysatoren

Neben der Selektivoxidation von Ethanol zu Acetaldehyd sind unter ODH-Bedingungen weitere Nebenreaktionen bekannt. Ein Reaktionsnetzwerk mit möglichen Oxidationspfaden sowie Dehydratisierungen, Veretherungen und Veresterungen ist in Schema 5 dargestellt. Ausgehend von Ethanol kann über die ODH Acetaldehyd entstehen. Eine weitere Oxidation mit Sauerstoffinsertion führt zur Bildung von Essigsäure. Durch Reaktion von Essigsäure mit Ethanol ist die Veresterung zu Ethylacetat möglich. Die Bildung des Esters wird an sauren Zentren eines Katalysators katalysiert. Weitere durch saure Zentren katalysierte Reaktionen sind die Dehydratisierung von Ethanol zu Ethen sowie die Veretherung zu Diethylether.



Schema 5: Schematische Darstellung des Reaktionsnetzwerkes der möglichen Reaktionen von Ethanol mit Sauerstoff. Es lassen sich Reaktionen unterscheiden, die durch redoxaktive Zentren des Katalysators katalysiert werden und Reaktionen, die durch saure Zentren des Katalysators katalysiert werden.

Der in der Literatur beschriebene Reaktionsmechanismus der ODH von Ethanol zu Acetaldehyd an oxidischen Katalysatoren ähnelt dem in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Mechanismus der Methanol-ODH. Der postulierte Mechanismus der Ethanol-ODH an einem Metalloxidkatalysator ist in Schema 6 dargestellt.



Schema 6: Mechanismus der Ethanol-ODH an oxidischen Übergangsmetallkatalysatoren: **1)** Chemisorption von Ethanol und Bildung einer Oberflächenethoxy Spezies. **2)** H-Abstraktion und Bildung von chemisorbiertem Acetaldehyd. **3)** Desorption von Acetaldehyd und Bildung benachbarter Hydroxygruppen auf der reduzierten Katalysatoroberfläche. **4)** Desorption von Wasser. **5)** Reoxidation der Katalysatoroberfläche durch Gasphasensauerstoff oder **6)** durch Bulk-Gittersauerstoff.^[47,99,115]

Zunächst findet eine dissoziative Chemisorption des Ethanols an einer M-O-M-Bindung (bzw. M-O-T bei geträgerten Systemen) statt, was zur Bildung einer Ethoxy-Spezies und einer Oberflächenhydroxygruppe führt. Anschließend folgt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der H-Abstraktion durch eine benachbarte M=O-Gruppe, was die Bildung von chemisorbiertem

Acetaldehyd und einer weiteren Oberflächenhydroxygruppe zur Folge hat. Durch Desorption des Aldehyds wird das gewünschte Produkt erhalten. Benachbarte Hydroxygruppen können kondensieren, was zur Desorption von Wasser führt. Die Reoxidation der Katalysatoroberfläche kann zum einen durch Gasphasensauerstoff und zum anderen durch Gittersauerstoff aus dem Bulk des oxidischen Katalysators erfolgen. In diesem Fall wird im Bulk eine Leerstelle gebildet.^[47,99,115]

Katalysatorsysteme in der Ethanol-ODH

Verschiedene Katalysatorsysteme wurden für die ODH von Ethanol untersucht.^[116,117] Die Hauptklassen der untersuchten Katalysatoren sind geträgerte Metalloxide, hauptsächlich geträgertes VO_x ^[113,115,118–127], Mischmetalloxide^[128,129], geträgerte Metallkatalysatoren^[130–133] oder Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis.^[134,135]

Geträgerte Vanadiumoxidkatalysatoren zeigen eine hohe Aktivität in der ODH von Ethanol. Aktivität und Selektivität hängen wie in der Methanol-ODH stark von der Art des Trägermaterials ab, wobei die Aktivität mit zunehmender Metall-Träger-Wechselwirkung in der Reihenfolge $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{VO}_x/\text{CeO}_2 < \text{VO}_x/\text{ZrO}_2 < \text{VO}_x/\text{TiO}_2$ zunimmt.^[47,113] Eine hohe Acetaldehyd-Selektivität und eine vielversprechende Ausbeute von etwa 90 % konnten mit einem VO_x/TiO_2 Katalysator erreicht werden (Versuchsbedingungen: 3 Vol.-% Ethanol, 10 Vol.-% O_2 , 2,7 bar).^[119] In Abbildung 11 ist ein Umsatz-Selektivitäts-Diagramm für eine Vielzahl an Katalysatorsystemen aus der Literatur zu sehen. Wie bereits für die Methanol-ODH beobachtet, fällt auch für die Ethanol-ODH auf, dass beispielsweise für VO_x/TiO_2 verschiedene Autoren sehr unterschiedliche Selektivitäten zu Acetaldehyd publizieren. Dies ist neben unterschiedlichen Präparationsmethoden auch auf sehr unterschiedliche Versuchsbedingungen zurückzuführen. Wie für die Methanol-ODH sind für geträgerte Metalloxidkatalysatoren auch für die Ethanol-ODH nur wenige Daten über die Langzeitstabilität der Katalysatoren unter industriell interessanten Bedingungen (hohe Umsätze, hohe Substratkonzentration) veröffentlicht.

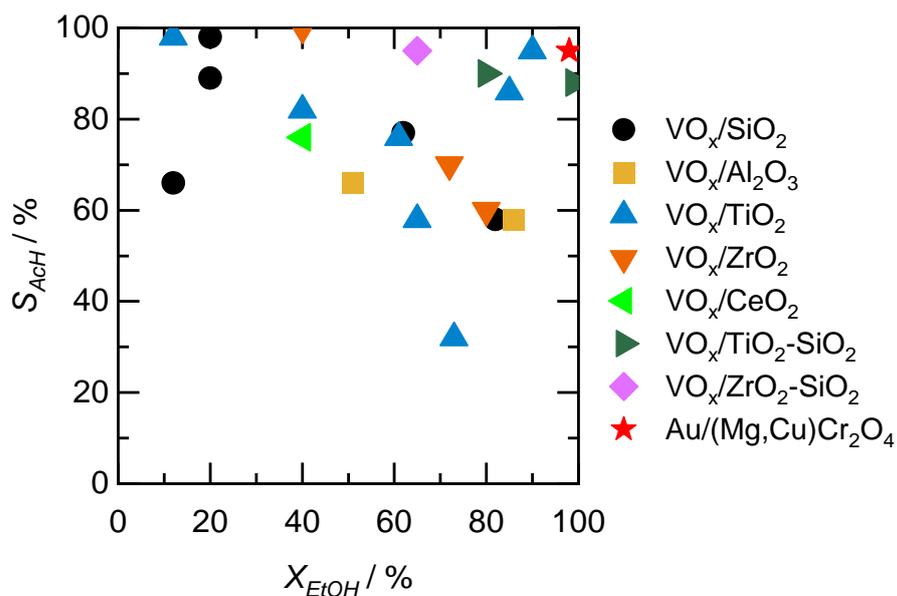


Abbildung 11: Literaturdaten zur Acetaldehyd-Selektivität in Abhängigkeit des Umsatzes an Ethanol für verschiedene geträgerte Katalysatorsysteme.^[113,116–121,125,133,136]

Neben geträgerten Metalloxiden werden auch geträgerte Metalle, insbesondere Cu, Ag und Au, als Katalysatoren für die Ethanol-Dehydrierung untersucht. Zum Beispiel verwendeten LIU *et al.* Gold-Nanopartikel auf einem (Mg,Cu)Cr₂O₄-Spinell als Ethanol-ODH-Katalysator mit einer Acetaldehyd-Ausbeute von 95 % (Feed-Zusammensetzung: 1,5 Vol.-% Ethanol, 4,5 Vol.-% O₂).^[133]

Nur wenige Studien verwendeten Mischmetalloxide als Ethanol-ODH-Katalysatoren. MoVO_x-Katalysatoren, die industriell für die Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure eingesetzt werden, zeigen auch vielversprechende Ergebnisse bei der selektiven Oxidation von Ethanol. Mittels Dotierung von MoVO_x-Mischoxiden mit Tellur führten SOBOLEV *et al.* temperaturprogrammierte Reaktionen mit 2 Vol.-% Ethanol und 18 Vol.-% Sauerstoff auf einem MoV_{0,3}Te_{0,2}O_x-Katalysator durch und erreichten eine nahezu quantitative Ausbeute an Acetaldehyd bei 220 °C.^[129] Stationäre Versuche und Informationen über die Langzeitstabilität in der Ethanol-ODH sind für dieses Katalysatorsystem bisher nicht veröffentlicht.

Interessanterweise sind bisher kaum Studien zur katalytischen Aktivität des *FormOx*-Katalysators Fe₂(MoO₄)₃ in der Ethanol-ODH veröffentlicht.^[137-140] Diese Veröffentlichungen verfolgten zum Teil andere Forschungsfragen (z.B. Anwendung als Ethanol-Sensor^[137] oder Herstellung von Diethoxyethan^[139]) oder führten die Versuche unter industriell wenig relevanten Bedingungen mit niedrigen Umsätzen durch.^[138]

2.4 Poröse Carbide und deren Oxidation

Neben den klassischen Herstellungsmethoden von Übergangsmetalloxiden und Mischoxiden wie Co-Fällung können diese auch durch Oxidation von Übergangsmetallcarbiden synthetisiert werden. Im Folgenden soll zunächst auf die Synthese, Struktur und katalytischen Eigenschaften von porösen Übergangsmetallcarbiden, insbesondere Vanadiumcarbid, eingegangen werden und anschließend die möglichen Vorteile der Synthese von Oxiden aus Carbiden erläutert werden.

2.4.1 Poröse Übergangsmetallcarbide

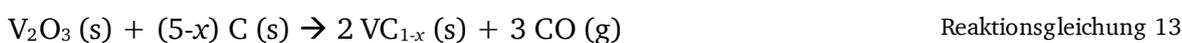
Die Carbide der frühen Übergangsmetalle (Gruppe 3-6) vereinigen die physikalischen Eigenschaften von drei unterschiedlichen Stoffklassen: Kovalente Feststoffe, ionische Feststoffe und Metalle. So weisen Übergangsmetallcarbide beispielsweise eine hohe Härte (kovalent), einen hohen Schmelzpunkt (ionisch) und exzellente elektrische und thermische Leitfähigkeit (metallisch) auf, was die kommerziellen Anwendung als Schleif- und Schneidwerkzeuge oder Hartstoffbeschichtungen ermöglicht.^[141]

LEVY *et al.* veröffentlichten im Jahre 1973 einen Artikel, in dem die Ähnlichkeit der elektronischen Eigenschaften von Wolframcarbidoberflächen zu Platinoberflächen beschrieben wird. Dieser Artikel rückte Übergangsmetallcarbide auch in den Fokus der Katalysatorforschung mit dem Ziel, seltene und teure Katalysatoren aus Elementen der Platinmetalle (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), durch Übergangsmetallcarbide zu ersetzen.^[142] Untersucht wurden beispielsweise Wolfram-, Vanadium- oder Molybdän-carbid als Katalysatoren für Dehydrierungsreaktionen oder Hydrogenolysereaktionen.^[141] Molybdän- und Vanadiumcarbide zeigen in der Dehydrierung von Butan eine Aktivität in der Größenordnung eines kommerziellen Pt-Sn/Al₂O₃-Katalysators.^[143-145] Vanadiumcarbid zeigt hierbei eine hohe Selektivität zu den Dehydrierungsprodukten Buten und Butadien, wohingegen Molybdän-carbid ebenfalls die Hydrogenolyse zu C₁-C₃-Produkten katalysiert.^[144] Aufgrund der hohen Stabilität in

reduzierender Umgebung und den metallischen Eigenschaften sind Übergangsmetallcarbide auch vielversprechende Materialien zur Katalyse von Selektivreduktionen wie der Hydrodesoxygenierung biomassebasierter Oxygenaten zu Olefinen (z.B. Anisol zu Benzol).^[146] Für weiterführende Informationen zu katalytischen Anwendungen von Übergangsmetallcarbiden sei auf die Übersichtsartikel von IL'CHENKO *et al.*^[147], NEYLON *et al.*^[144], DIDZIULIS *et al.*^[148] und CHEN *et al.*^[141,149] verwiesen.

Klassischerweise werden Übergangsmetallcarbide als Bulk-Materialien aus den Elementen oder den Metalloxiden mit einer Kohlenstoffquelle bei hohen Temperaturen (1000-2000 °C) hergestellt.^[150] Um die Aktivität von Übergangsmetallcarbiden für katalytische Anwendungen zu erhöhen, wurden verschiedene Ansätze entwickelt, um Übergangsmetallcarbide mit erhöhten spezifischen Oberflächen herzustellen. Eine Herausforderung der Synthese poröser Übergangsmetallcarbide sind die hohen Synthesetemperaturen von > 1000 °C, welche für eine phasenreine Synthese aus Metall- und Kohlenstoffpräkursoren benötigt werden. Dies schränkt zum einen die Anzahl an nutzbaren Templaten, welche als Porenbildner benötigt werden, ein und begünstigt zum anderen das Sintern der Partikel der Präkursormaterialien.^[146] Eine Möglichkeit, poröse Metallcarbide herzustellen, ist die temperaturprogrammierte Reduktion der entsprechenden Metalloxide. Die oxidischen Präkursoren (V₂O₅, MoO₃) werden in einer Atmosphäre aus Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff (Methan/H₂, Butan/H₂) mit Hilfe eines Temperaturprogramms zunächst reduziert und anschließend bei Temperaturen zwischen 950 und 1250 °C durch die Kohlenwasserstoffe aus der Gasphase carbidiert.^[143,145,151]

Des Weiteren können Metallcarbide durch thermische Behandlung von physikalischen Mischungen aus Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltigen Verbindungen und Metallpräkursoren unter Inertgasatmosphäre hergestellt werden. Hochoberflächige Kohlenstoffe wie Aktivkohlen^[152] oder Ruße^[153-155] dienen in diesem Fall sowohl als Kohlenstoffquelle als auch als Templat zur Herstellung poröser Carbide. Im Falle der Synthese des Vanadiumcarbids dient meist V₂O₅ oder NH₄VO₃ als Vanadiumquelle. Die verschiedenen Teilreaktionen der Synthese von Vanadiumcarbide aus NH₄VO₃ und Kohlenstoff sind in Reaktionsgleichung 10 bis Reaktionsgleichung 14 gezeigt.



Ab 150 °C zerfällt NH₄VO₃ in V₂O₅, H₂O und NH₃. Zwischen 150 und 300 °C wird V₂O₅ durch Kohlenstoff unter Bildung von CO zunächst zu VO₂ und ab 600 °C zu V₂O₃ reduziert.^[153] Oberhalb von 1000 °C reagiert Vanadium(III)oxid mit Kohlenstoff zu Vanadiumcarbide. Hierbei wird zunächst ein unterstöchiometrisches VC_{1-x} mit x=0,66-0,88 gebildet.^[153] Oberhalb von 1100 °C bildet sich V₈C₇. Beide Vanadiumcarbide, VC_{1-x} und V₈C₇, können als substöchiometrische Carbide mit Kohlenstoffleerstellen betrachtet werden.^[153]

Die Kristallstruktur von Übergangsmetallcarbiden hängt stark vom Kohlenstoffanteil in der M_xC_y -Verbindung ab. Das Phasendiagramm für das Vanadium-Kohlenstoff-System ist in Abbildung 12 zu sehen.^[156]

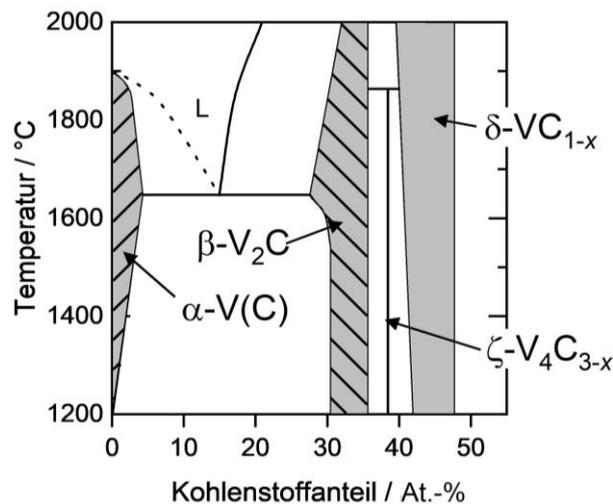


Abbildung 12: Phasendiagramm des Vanadium-Kohlenstoff-Systems. Reproduziert mit Genehmigung von [156]. Copyright 1997 Elsevier Science Ltd.

Kohlenstoffanteile zwischen 42 und 48 At.-% führen zur Bildung des Monocarbids $\delta\text{-VC}_{1-x}$ (41,5 – 47,1 At.-%), welches in einer ungeordneten, kubischen NaCl-Struktur kristallisiert. Hierbei sind die Oktaederlücken des flächenzentrierten, kubischen Untergitters der Vanadiumatome nur teilweise mit Kohlenstoffen gefüllt. Die stöchiometrische Zusammensetzung $\text{VC}_{1,0}$ kann unter Gleichgewichtsbedingungen nicht erreicht werden.^[157] Nahe der Obergrenze des Kohlenstoffanteils (46,2-47,1 At.-%) bildet sich die geordnete, kubische Superstruktur V_8C_7 (Raumgruppe: $P4_332$).^[157,158] Eine weitere geordnete Superstruktur V_6C_5 bildet sich bei Kohlenstoffanteilen zwischen 39,8 und 47,0 At.-% und kristallisiert in einem trigonalem Kristallsystem ($P3_1$).^[157,159] Der Übergang von ungeordneten in geordnete Phasen hat große Auswirkungen auf physikalische Eigenschaften wie beispielsweise den elektrischen Widerstand. Dieser ist für ungeordnete VC_{1-x} -Carbide höher als für die höher geordneten Strukturen.^[157] Des Weiteren existieren bei geringeren Kohlenstoffanteilen die Strukturen $\zeta\text{-V}_4\text{C}_{3-x}$ in trigonaler ($R\bar{3}m$) und $\beta\text{-V}_2\text{C}$ in hexagonaler Kristallstruktur ($P6_3/mmc$).^[160-162]

Neben der Nutzung poröser Kohlenstoffe als Kohlenstoffquelle und Templat existieren weitere Methoden zur Herstellung poröser Metallcarbide. Durch Sprühtrocknen von vanadium- und kohlenstoffhaltigen Lösungen (VO_2O_4 /Saccharose in Wasser^[163] oder V_2O_5 in organischer Säure^[164]) werden Präkursoren hergestellt, die durch thermische Behandlung oberhalb 1000 °C zu Vanadiumcarbide-Nanopartikeln mit Oberflächen zwischen 35 und 50 m^2g^{-1} umgesetzt werden.^[163] Vanadiumcarbide-Nanopartikel mit ähnlichen Oberflächen können auch durch Solvothermalverfahren aus V_2O_5 , einer kohlenstoffhaltigen Verbindung (z.B. Aceton^[165]) und Magnesiumpulver als Reduktionsmittel bei Temperaturen zwischen 600 und 800 °C hergestellt werden.^[165,166] Weitere Synthesemethoden poröser Carbide nutzen mesoporöse Silika-Harttemplate^[167,168] oder metallorganische Gerüstverbindungen (engl.: *metal organic framework*, MOF)^[169] als strukturgebende Template zur Carbidsynthese.

2.4.2 MXene – Zweidimensionale Übergangsmetallcarbide

MXene beschreiben eine Stoffklasse, welche im Jahre 2011 von NAGUIB *et al.* entdeckt wurde. Hierbei handelt es sich um zweidimensionale Übergangsmetallcarbide und –nitride mit der allgemeinen Summenformel $M_{n+1}X_n$ mit $n=1-3$.^[170] Der Platzhalter M steht für ein frühes Übergangsmetall wie Titan, Niob, Vanadium oder Chrom und X steht für Kohlenstoff oder Stickstoff. MXene kristallisieren in hexagonaler $P6_3/mmc$ -Symmetrie. Die M-Schichten sind dicht gepackt und die X-Atome füllen die Oktaeder-Lücken.^[171] Abbildung 13 zeigt die Strukturen der MXene mit den Strukturformeln M_2X , M_3X_2 und M_4X_3 . Gezeigt sind jeweils drei Schichten.

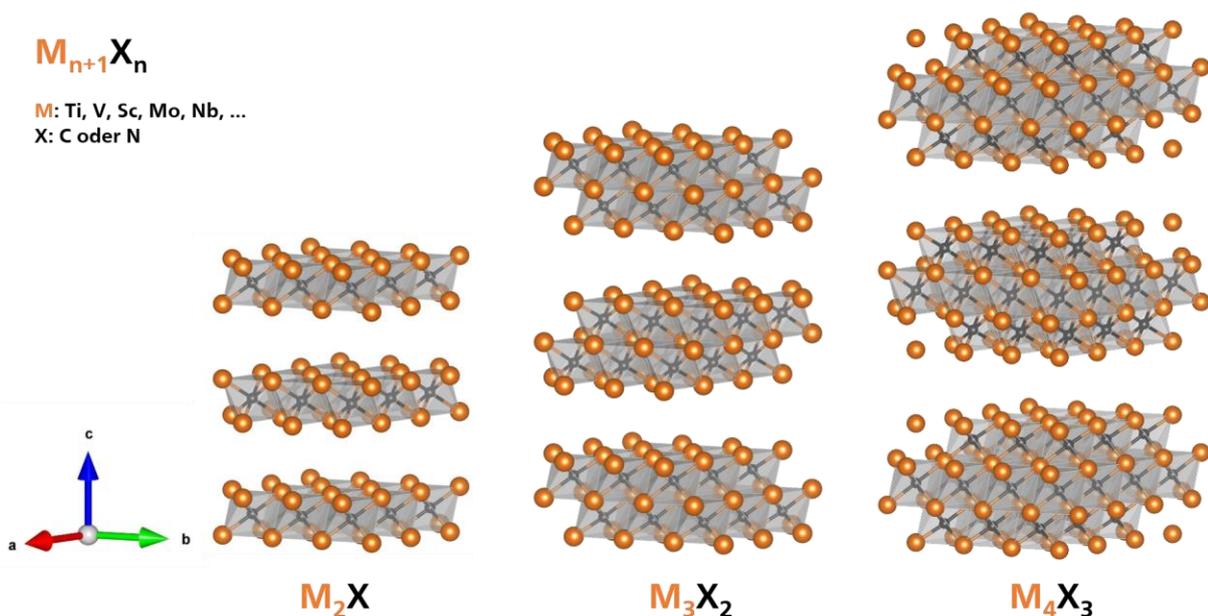
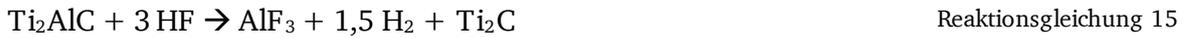


Abbildung 13: Strukturen der MXene mit den Strukturformeln M_2X , M_3X_2 und M_4X_3 . Gezeigt sind jeweils drei Schichten.

MXene werden aus den korrespondierenden MAX-Phasen hergestellt, welche wiederum aus den Elementen synthetisiert werden können. MAX-Phasen besitzen zwischen den MX-Schichten weitere Schichten eines A-Metalls, welches ein Element der 3. oder 4. Hauptgruppe, in den meisten Fällen Aluminium ist.^[171] Die starken M-X-Bindungen innerhalb einer MAX-Phase besitzen gemischten kovalenten, metallischen und ionischen Charakter, wohingegen die M-A-Bindungen metallischen Charakter besitzen und deutlich schwächer sind. Aufgrund der schwächeren Bindung zwischen M- und A-Atomen ist es möglich, diese Bindungen selektiv zu brechen und die A-Schicht aus der MAX-Phase herauszulösen. In der Literatur wurden unterschiedliche Ansätze untersucht, um dies zu erreichen. Durch Behandlung der MAX-Phase mit wässriger Flußsäure ist es möglich, die A-Schicht selektiv aus der MAX-Phase herauszuätzen. Auf diesem Wege wird ein zweidimensionales MXen erhalten.^[170] Die Bezeichnung MXen verdeutlicht, dass die A-Schicht aus der Ausgangsverbindung, der MAX-Phase, entfernt wurde. Die Endung „en“ wird aufgrund der 2D-Struktur der MXene angehängt und ist an das 2D-Material Graphen angelehnt.^[171] Neben dem Ätzen der A-Schicht mit wässriger Flußsäure hat sich eine weitere Methode zum selektiven Entfernen der A-Schicht etabliert. GHIDIU *et al.* konnten durch Behandlung von Ti_3AlC_2 mit Salzsäure und Lithiumfluorid das Ti_3C_2 -MXen herstellen.^[172] Dieser Prozess, bei dem HF in geringen Mengen *in situ* gebildet wird, stellt eine neue Methode zur Herstellung von MXenen aus MAX-Phasen dar.

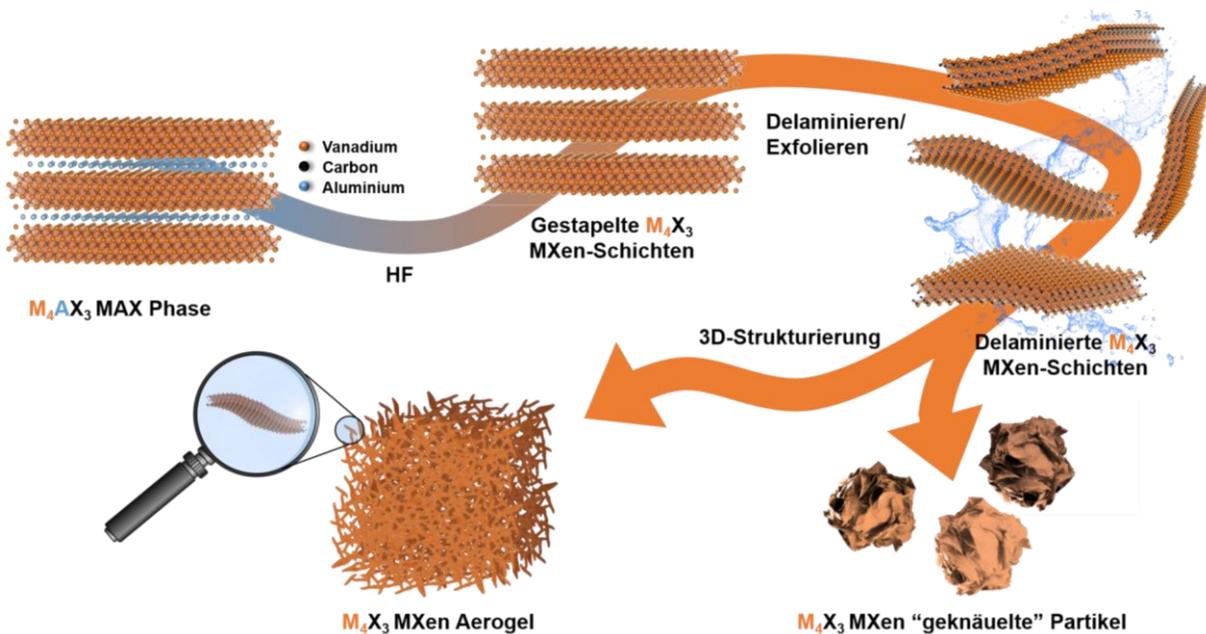
Das Lösen der A-Schicht aus der MAX-Phase zur Herstellung des MXens mit Flusssäure (Reaktionsgleichung 15) führt außerdem zur Oberflächenfunktionalisierung des resultierenden MXens. Zu den Oberflächengruppen gehören –F, –OH und =O. Reaktionsgleichung 16 und Reaktionsgleichung 17 beschreiben die Entstehung der Fluor- und Hydroxyfunktionalisierung während des Ätzvorgangs mit HF.^[173] In der Literatur wird die Summenformel von MXenen daher häufig in der Form $M_{n+1}X_nT_x$ angegeben, wobei der Zusatz T für die genannten Terminierungsgruppen steht.



Nach dem Ätzprozess wird somit ein oberflächenfunktionalisiertes MXen erhalten, in dem die zweidimensionalen Schichten aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen und Van-der-Waals-Kräften zwischen den Schichten gestapelt angeordnet sind.^[174] Diese Struktur der gestapelten MXen-Schichten wird in der Literatur multi-layer MXen genannt. Um die spezifische Oberfläche und die Zugänglichkeit der MXen-Oberfläche zu erhöhen, wurden verschiedene Techniken untersucht, welche darauf abzielen, die zweidimensionalen MXen-Schichten in einer makroskopischen dreidimensionalen Struktur mit erhöhter Oberfläche anzuordnen.^[174] Hierzu wurden die gestapelten MXen-Schichten mit Hilfe von Delaminierungsmitteln wie beispielsweise Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Tetramethylammoniumhydroxid (TMAOH) und Ultraschall in wässriger Lösung delaminiert. Das Delaminierungsmittel lagert sich zwischen den einzelnen Schichten ein, schwächt die Bindung zwischen den MXen-Lagen und erhöht den Abstand zwischen den Schichten. Durch Ultraschall können die Van-der-Waals-Bindungen zwischen den einzelnen Schichten aufgebrochen werden, was zu einer stabilen Dispersion von einzelnen MXen-Schichten in Wasser führt.^[174] Bei Entfernen des Wassers durch Verdampfen, beispielsweise am Rotationsverdampfer, tendieren die delaminierten MXen-Schichten zur erneuten Anordnung in gestapelter Form als multi-layer MXen, was zu niedrigen Oberflächen des MXens führt.^[174] Daher wurden verschiedene Techniken entwickelt, welche die Strukturierung der MXen-Schichten ermöglichen.

Eine Gruppe von 3D-Strukturierungen sind sogenannte dreidimensionale, nanostrukturierte Partikel. Durch Zugabe einer Säure wie HCl zu einer Dispersion von delaminierten MXen-Schichten können diese in sogenannte *crumbled particles* („geknäuelte“ Partikel) überführt werden.^[175–177] Diese Partikel weisen eine offene, mesoporöse Struktur auf.^[175] Das Ausfallen von MXenen in Form von „geknäuelten“ Partikeln aus sauren Lösungen lässt sich durch die Instabilität der MXen-Dispersion in pH-Werten unterhalb ihres isoelektrischen Punktes erklären. In der stabilen Dispersion ist die Oberfläche der MXen-Schichten aufgrund der F-, OH- oder O-Terminierungen negativ geladen. Dies führt dazu, dass zwischen den einzelnen Schichten abstoßende Kräfte wirken, die größer sind als die attraktiven Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Durch Verringerung des pH-Wertes bildet sich eine elektrische Doppelschicht auf den Oberflächen der einzelnen Schichten, was zu einer Verringerung der negativen Oberflächenladungen führt. Aufgrund der Van-der-Waals-Attraktion aggregieren die Schichten, was schließlich zu einer vollständigen Ausflockung führt.^[175] Eine weitere Möglichkeit, das erneute Stapeln der delaminierten MXen-Schichten zu verhindern, ist das Entfernen des Wassers durch Sprühtrocknung.^[178,179]

Neben nanostrukturierten Partikeln besteht die Möglichkeit, die delaminierten MXen-Schichten in einem dreidimensionalen, porösen Netzwerk anzuordnen. Hierzu wird das Wasser beispielsweise mittels Gefrier Trocknung entfernt. Im einfachsten Fall wird die stabile Dispersion der delaminierten MXen-Schichten eingefroren. Die Eiskristalle zwischen den MXen-Schichten dienen als Templat und verhindern ein erneutes Aggregieren der Schichten in Stapelform. Durch Gefrier Trocknung wird das Wasser mittels Sublimation entfernt und es entsteht eine poröse, ungeordnete, dreidimensionale Makrostruktur.^[180,181] Andere Verfahren nutzen zusätzlich Strukturierungsmittel wie Ethylendiamin^[182], Polyimid^[183] oder Thioharnstoffdioxid/Ammoniak^[184], welche eine Ausrichtung der MXen-Schichten verursachen. Mittels Gefrier Trocknung können so auch anisotrope oder geordnete 3D-Makrostrukturen hergestellt werden.^[174] Der Vorgang der Synthese von multi-layer MXenen aus der MAX-Phase, sowie das Delaminieren und die Strukturierung zu einem Aerogel oder „geknäuelter Partikel“ sind in Schema 7 zu sehen.



Schema 7: Syntheschema strukturierter MXene. Ausgehend von der MAX-Phase wird durch Ätzen mit HF ein multi-layer MXen hergestellt. Dieses wird durch Behandlung mit einem Delaminierungsmittel und Ultraschall in eine wässrige Dispersion einzelner MXen-Schichten überführt. Die dispergierten MXen-Schichten lassen sich in einer makroskopischen 3D-Struktur wie beispielsweise die eines Aerogels oder „geknäuelter“ Partikel anordnen.

Anwendung finden MXene in der Forschung aktuell insbesondere in der Elektrochemie, als Photokatalysatoren oder zur elektromagnetischen Interferenz-Abschirmung (engl.: *Electromagnetic Interference Shielding*, EMI).^[185,186] MXene werden als Katalysatoren für die Wasserstoff-Entstehungsreaktion (engl.: *Hydrogen Evolution Reaction*, HER) oder der Sauerstoff-Reduktionsreaktion (engl.: *Oxygen Reduction Reaction*, ORR) eingesetzt.^[187] Außerdem dienen MXene als vielversprechende Elektrodenmaterialien in Superkondensatoren^[188,189] oder Batterien.^[190–193] Für detaillierte Informationen zu den Anwendungen von MXenen als Photokatalysatoren, Elektrokatalysatoren, in Energiespeichern und als Materialien für EMI sei auf die Übersichtsartikel von CHIRICA *et al.*^[194], MORALES-GARCÍA *et al.*^[19] und LI *et al.*^[187] verwiesen.

Trotz vielversprechender Eigenschaften wie hoher spezifischer Oberflächen oder des Vorhandenseins katalytisch aktiver Metalle wie Vanadium oder Molybdän, existieren bisher nur

wenige Studien über MXene als Katalysatoren oder Katalysatorpräkursoren für heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen. Im Rahmen von heterogen katalysierten Reaktionen wurden MXene meist als Trägermaterialien untersucht, zum Beispiel in der CO-Oxidation^[20–24], in der Umwandlung von Methan in Methanol^[195] oder in der Dehydrierung niedermolekularer Alkane.^[196] Einige MXene wie $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, Mo_2CT_x und V_2CT_x wurden als Katalysatoren in verschiedenen Reaktionen eingesetzt, darunter die direkte Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol^[197], die Wasser-Gas-Shift-Reaktion^[198] und die Methantrockenreformierung.^[199,200]

2.4.3 Oxidation von Carbiden

Bei erhöhten Temperaturen unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre werden Übergangsmetallcarbide zu oxidischen Verbindungen oxidiert. Die Oxidation von Vanadiumcarbid durch Luft beginnt in einem Temperaturbereich zwischen 350 und 400 °C.^[166,201,202] Zunächst wurde die Bildung von Vanadiumoxycarbiden und bei höheren Temperaturen oder längeren Oxidationszeiten die Bildung von V_2O_5 beobachtet.^[202] MEUNIER *et al.* untersuchten ein hochoberflächiges Vanadiumcarbid ($30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) für die Selektivoxidation von *n*-Butan.^[152] Bereits nach der Synthese konnte mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: *High Resolution Transmission Electron Microscopy*, HRTEM) bei Raumtemperatur eine sauerstoffhaltige, amorphe Schicht an den Rändern der V_8C_7 -Partikel nachgewiesen werden. Dies spricht für eine Oxidation der Oberfläche des Carbids auch bei Raumtemperatur, was einer Passivierung entspricht. Das Vanadiumcarbid zeigte bei einem Sauerstoff/Butan-Gemisch von 1/1 eine stabile katalytische Aktivität und wies keine Änderungen in der Kristallstruktur auf. Unter mageren Reaktionsbedingungen ($\text{O}_2/\text{Butan} = 6$) bei 420 °C wurde das Vanadiumcarbid jedoch *in situ* zu verschiedenen Vanadiumoxiden (VO_2 , V_6O_{13} , V_3O_7 , V_2O_5) sowie Vanadiumoxycarbiden oxidiert. Dieser Carbid-abgeleitete, oxidische Katalysator zeigte eine höhere Selektivität zum gewünschten Produkt Maleinsäureanhydrid als beispielsweise VO_2 oder V_2O_5 , was auf die Bildung der Oxycarbid-Phasen zurückgeführt wurde.^[152] Dieses Beispiel zeigt, dass Übergangsmetallcarbide wie Vanadiumcarbid interessante Präkursoren zur Herstellung von oxidischen Katalysatoren mit besonderen katalytischen Eigenschaften sein können.

In neueren Untersuchungen wurden Übergangsmetalloxide mit besonderen Defekteigenschaften und Sauerstoffleerstellen durch Oxidation von Carbiden hergestellt. BUDAK *et al.* nutzten milde Oxidationsbedingungen in CO_2 -Atmosphäre zur Oxidation von Niobcarbid zur Herstellung von Nb_2O_5 . Dieses Nb_2O_5 wies ein Defizit an Sauerstoff auf, was zu Strukturdefekten führte.^[13] Diese besondere Struktur führte zu einer verbesserten elektrochemischen Performance in der Anwendung als Anodenmaterial in Li-Ionen-Batterien.^[13] Auch die Herstellung von Mischoxiden durch die Nutzung von gemischten Übergangsmetallcarbiden wurde bereits untersucht. So führt die Oxidation eines Titan-Niobcarbids durch Luft oder CO_2 zu dem Titan-Nioboxid $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, welches ebenfalls als Elektrodenmaterial für Li-Ionen-Batterien Anwendung fand.^[203] Auch die Synthese von Übergangsmetalloxid/Kohlenstoff-Hybridmaterialien konnte durch die partielle Oxidation von Carbid/Kohlenstoff-Präkursoren erreicht werden.^[203,204] Hierbei wurde zusätzlich durch Variation der Oxidationsbedingungen die Kristallstruktur (z.B. VO_2 , amorphes V_2O_5 oder kristallines V_2O_5)^[204] oder die Defektstruktur des resultierenden Oxids im Hybridmaterial beeinflusst.

Diese Untersuchungen zeigen, dass durch die Wahl des carbidischen Präkursors und der Oxidationsbedingungen wie der Temperatur oder der Atmosphäre (Luft, CO_2 , Reaktionsgemisch (Organik/Sauerstoff)) Übergangsmetalloxide mit besonderen Eigenschaften

bezüglich der Kristallstruktur, Kristalldefekte oder Sauerstoffleerstellen hergestellt werden können. Die genannten Eigenschaften haben wiederum großen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften eines oxidischen, heterogenen Katalysators, weshalb Carbid-abgeleitete Oxide hochinteressanten Materialien für die Anwendung als Selektivoxidationskatalysatoren sein können.

Oxidation von MXenen

Neben den porösen Übergangsmetallcarbiden können auch die zweidimensionalen MXene genutzt werden, um Übergangsmetalloxide mit besonderen Eigenschaften zu synthetisieren. So konnten bereits nanostrukturierte Übergangsmetalloxide oder beispielsweise Oxid/Kohlenstoff-Kompositmaterialien aus MXenen hergestellt werden.^[15] NAGUIB *et al.* beschreiben die Synthese von TiO₂-Nanokristallen (Anastas) auf dünnen Schichten von graphitischem Kohlenstoff durch Flash-Oxidation des Ti₃C₂T_x-MXens bei 1150 °C an Luft.^[205] Dieses Material zeigte vielversprechende Ergebnisse als Anodenmaterial in Li-Ionen-Batterien. GHASSEMI *et al.* berichten ebenfalls von der Bildung nanokristalliner Anastas-Partikel auf Kohlenstoff durch Flash-Oxidation von Ti₂C₃T_x. Zusätzlich konnte durch die Variation der Oxidationsbedingungen die Kristallstruktur (Rutil oder Anastas), die Kristallitgröße und die Morphologie der TiO₂-Nanopartikel variiert werden.^[206] Neben der Anwendung als Anodenmaterialien in Li- und Na-Ionen-Batterien^[207,208] werden diese MXen-abgeleiteten TiO₂/C-Hybridmaterialien auch in der photokatalytischen Wasserspaltung,^[209] Mikrowellenabsorption und N₂-Photofixierung untersucht.^[15]

Neben dem Ti₂C₃T_x wurden bereits weitere MXene wie Nb₂CT_x, Mo₂CT_x oder V₂CT_x genutzt, um MXen-abgeleitete Übergangsmetalloxide herzustellen.^[15,210,211] Durch Kalzinieren des V₂CT_x-MXens an Luft wurde V₂O₅ mit einer einzigartigen 2D-Struktur und Porosität hergestellt. Die Morphologie und Porosität konnten durch die Kalzinierungsbedingungen gesteuert werden.^[210] Hierbei wurde die akkordeonartige Struktur des multi-layer MXens nach der Kalzinierung konserviert, wobei sich innerhalb der MXen-Schichten Poren ausbildeten.

Zusätzlich zur Anwendung MXen-abgeleiteter Oxide in der Elektrochemie nutzten THAKUR *et al.* ein Vanadiumoxid/-carbide-Hybridmaterial als Katalysator für die Trockenreformierung von Methan, welches aus einem V₂CT_x-MXen hergestellt wurde.^[200] Unter Reaktionsbedingungen der Methan-Trockenreformierung (800 °C, 40 Vol.-% CH₄, 40 Vol.-% CO₂, 20 Vol.-% N₂) wurde das V₂CT_x-MXen *in situ* partiell oxidiert, was zur Bildung von V₂O₃-V₈C₇/m-V₂CT_x führte. Dieses Oxid/Carbid-Hybridmaterial geträgert auf dem V₂CT_x-MXen zeigte eine vierfach höhere Aktivität im Vergleich zu kommerziellem Vanadiumcarbide und vergleichbare Werte zu Ni-basierten Katalysatoren. Zusätzlich wurden hohe Selektivitäten zu CO und H₂ und eine vielversprechende Stabilität des Katalysators beobachtet.^[200] Als Ursache für die hohe katalytische Aktivität wurde die besondere Struktur des Oxid/Carbid-Hybridmaterials herangeführt, welche aus der *in situ*-Umwandlung des V₂CT_x resultierte. Unter Reaktionsbedingungen wurde das MXen partiell durch CO₂ oxidiert, was zur Bildung von V₂O₃ geträgert auf dem multi-layer V₂CT_x führte. Das gebildete V₂O₃ wurde wiederum durch CH₄ zu V₈C₇ carbidiert, was die Bildung des V₂O₃-V₈C₇/V₂CT_x-Hybridmaterials verursachte. Das MXen diente somit sowohl als Trägermaterial als auch als Präkursor zur Bildung der aktiven V₂O₃-V₈C₇-Nanopartikel.^[200]

Des Weiteren nutzen ZHOU *et al.* das Ti₂C₃T_x-MXen als Präkursor zur Herstellung eines Katalysators für die ODH von Ethan zu Ethen. Hierzu wurde das Ti₂C₃T_x *in situ* unter Ethan-ODH-Bedingungen (500 °C, 10 Vol.-% Ethan, 5 Vol.-% O₂) partiell oxidiert.^[14] Dies führte zur Bildung eines defektreichen TiO₂, welches eine vierfach höhere Ethan-ODH-Aktivität zeigte als

konventionelles TiO_2 . Es wird angenommen, dass die Ti- und Sauerstoffleerstellen in dem MXen-abgeleiteten Oxid die Energiebarriere zur Aktivierung des Ethans verringern und zusätzlich die Reoxidationsrate des Katalysators durch Sauerstoff erhöhen.^[14]

Somit sind MXen-abgeleitete Oxide neben den Anwendungen in der Elektrochemie auch hochinteressante Materialien für die heterogene Gasphasenkatalyse. Durch die Verwendung von MXenen mit redoxaktiven Metallen wie Vanadium oder Molybdän als Präkursoren könnten Oxide mit einzigartigen Nanostrukturen (Nanoblumen, Nanobänder, poröse Schichtstrukturen)^[15] und Defekteigenschaften für katalytische Anwendungen hergestellt werden.

3 Ziel und Umfang der Arbeit

Im Rahmen der Rohstoffwende innerhalb der chemischen Industrie können nachhaltig produzierte Alkohole wie Methanol und Ethanol wichtige Plattformen zur Produktion weiterer Zwischenprodukte wie Ester, Ether, Säuren und Aldehyde sein. Die oxidative Dehydrierung von Methanol und Ethanol liefert die korrespondierenden Alkohole, welche wiederum Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Harzen, Kunststoffen, Farbstoffen (Formaldehyd) sowie Ester und Pyridin-Derivaten (Acetaldehyd) darstellen. Die Etablierung der Methanol-ODH im *FormOx*-Prozess mit hohen Ausbeuten an Formaldehyd zeigt das große Potential von Übergangsmetalloxiden bzw. Mischoxiden als Katalysatoren für die Alkohol-ODH. Da bisher keine Studien zur Verwendung des *FormOx*-Katalysators Eisenmolybdat in der ODH von Ethanol zu Acetaldehyd unter industriell interessanten Reaktionsbedingungen veröffentlicht sind, wird innerhalb dieser Arbeit die katalytische Aktivität und Selektivität von Eisenmolybdat in der Ethanol-ODH untersucht. Gleichzeitig dient das Material als Referenzkatalysator für die Methanol-ODH-Versuche, um eine Bewertung weiterer neuartiger Katalysatorsysteme zu ermöglichen. Das in dieser Arbeit genutzte Eisenmolybdat wurde von Franziska Heck aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Barbara Albert am Eduard-Zintl-Institut der TU Darmstadt hergestellt.

Der Stand der Technik zeigt auch, dass die Oxidation von MXen zu Übergangsmetalloxiden mit besonderen Defektstrukturen und Nanostrukturen führt. Das Potential dieser MXen-abgeleiteten Übergangsmetalloxide als Katalysatoren für heterogen katalysierte Selektivoxidationen ist bisher unerforscht. Innerhalb dieser Arbeit werden daher die katalytischen Eigenschaften von MXen-abgeleiteten Vanadiumoxiden mit besonderen Defekt- und Nanostrukturen innerhalb der ODH von Methanol und Ethanol evaluiert. Hierzu werden ausgehend von dem multi-layer $V_4C_3T_x$ -MXen, welches von Dr. Christopher Shuck und Prof. Yury Gogotsi von der Drexel University in Philadelphia synthetisiert wurde, zwei Syntheserouten untersucht, um die spezifische Oberfläche des MXens zu erhöhen. Zum einen wird die multi-layer Struktur aufgebrochen und die einzelnen MXen-Schichten werden auf pyrogener Kieselsäure geträgert. Zum anderen wird aus den delaminierten MXen-Schichten ein MXen-Aerogel mit erhöhter spezifischer Oberfläche hergestellt. Die synthetisierten Materialien werden partiell oxidiert und in oxidische Katalysatoren überführt. Neben der Untersuchung der Aktivität, Selektivität und Stabilität dieser MXen-abgeleiteten Vanadiumoxide in der ODH von Methanol und Ethanol steht die Charakterisierung der Materialien im Fokus dieser Arbeit. Die Charakterisierung des MXen-Aerogels und des Aerogel-abgeleiteten Oxids erfolgte in Zusammenarbeit mit den Forschungsgruppen von Prof. Dr. B. Layla Mehdi (University of Liverpool), Prof. Dr. Barbara Albert und Prof. Dr. Christian Hess (Eduard-Zintl-Institut der TU Darmstadt). Zusätzlich werden die katalytischen Eigenschaften des multi-layer MXens untersucht, um den Einfluss der zusätzlichen Syntheseschritte (Trägern, Aerogelsynthese) zu studieren.

Des Weiteren wird ein zweiter Ansatz zur Herstellung Carbid-abgeleiteter Oxide verfolgt. Mittels eines Templatverfahrens werden poröse Vanadiumcarbide aus einem Industrieruß und einem Vanadiumpräkursor hergestellt. Diese porösen Vanadiumcarbide werden unter ODH-Reaktionsbedingungen (partiell) oxidiert, was zur Ausbildung von Vanadiumcarbid/-oxid-Hybriden führt. Diese werden in der ODH von Methanol und Ethanol auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht und charakterisiert.

Neben der Synthese, Charakterisierung und dem Test in den ODH-Reaktionen soll ein tiefgründigeres Verständnis über Struktur/Aktivitäts-Beziehungen erhalten werden. Hierzu

wird das katalytisch aktivste Material ausgewählt und in stationären und transienten Experimenten mit Referenzmaterialien verglichen. Durch temperaturprogrammierte Oberflächenreaktionen sollen Informationen über die Desorptionseigenschaften der Zielprodukte (Aldehyde) erhalten werden. Mittels temperaturprogrammierter Reduktion mit Methanol und Pulsexperimenten sollen die Reduzierbarkeit der Katalysatoren sowie die Beteiligung von Bulk-Sauerstoff an der Reaktion und die Auswirkungen auf die Aktivität und Selektivität untersucht werden.

4 Experimentelle Methoden

Alle verwendeten Chemikalien wurden, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung in der Herstellerspezifikation verwendet. Die verwendeten Chemikalien und Gase sowie deren Hersteller und Reinheit sind im Anhang in Tabelle 21 und Tabelle 22 zu sehen.

4.1 Präparation der Katalysatorsysteme

4.1.1 Synthese der Referenzkatalysatoren

Synthese des Eisenmolybdat

Die Synthese des Eisenmolybdatkatalysators wurde von Franziska Heck aus der Forschungsgruppe von Prof. Dr. Barbara Albert durchgeführt. Das stöchiometrische $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ wurde mittels eines Co-Fällungs-Syntheseverfahrens hergestellt.^[97] Eisennitrat-Nonahydrat (14,9 mmol, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) und Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat (22,3 mmol, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) wurden getrennt in entionisiertem Wasser (100 bzw. 200 ml) gelöst. Anschließend wurde die wässrige Eisennitratlösung unter kräftigem Rühren tropfenweise zu der Molybdatlösung gegeben, was zur sofortigen Bildung eines Niederschlags führte. Um den Fällungsprozess abzuschließen, wurde die Lösung weitere 3 h bei 100 °C gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit entionisiertem Wasser und Ethanol gewaschen und über Nacht bei 100 °C an Luft getrocknet. Schließlich wurde das Pulver für 10 h bei 500 °C an Luft in einem Korundtiegel in einem Rohrofen (Carbolite Gero CWF1200) kalziniert.

Synthese des $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$

Die Synthese des $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ -Katalysators wurde von Leon Schumacher aus der Forschungsgruppe von Prof. Dr. Christian Hess durchgeführt. Zur Synthese des SBA-15 wurden 4,0 g Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) mit 120 ml 2 M HCl und 30 ml entionisiertem Wasser in einer Polypropylenflasche vermischt und bei 35 °C bis zur vollständigen Lösung gerührt. Anschließend wurden 8,5 g Tetraethylorthosilikat (TEOS), das als Präkursor für SiO_2 diente, unter Rühren zugegeben und für weitere 20 h bei 35 °C gerührt. Die Flasche wurde für 24 h in einem Ofen auf 85 °C erhitzt. Anschließend wurde die Suspension durch eine Glasfritte filtriert und das Pulver bei 550 °C für 12 h in Luft mit einer Heizrate von 1,5 °C min^{-1} kalziniert.

Das SBA-15 wurde mittels *Incipient Wetness Impregnation*-Verfahren mit 1 V nm^{-2} beladen. Vanadium(V)-Oxytriisopropoxid wurde hierzu in einem Handschuhkasten in wasserfreiem 2-Propanol gelöst und die Lösung in mehreren Imprägnierschritten in einem Mörser auf den Träger gegeben, vermengt und getrocknet (60 °C, Vakuumofen). Anschließend wurde das gelbe Pulver an Luft bei 600 °C für 12 h mit einer Heizrate von 1,5 °C min^{-1} kalziniert.

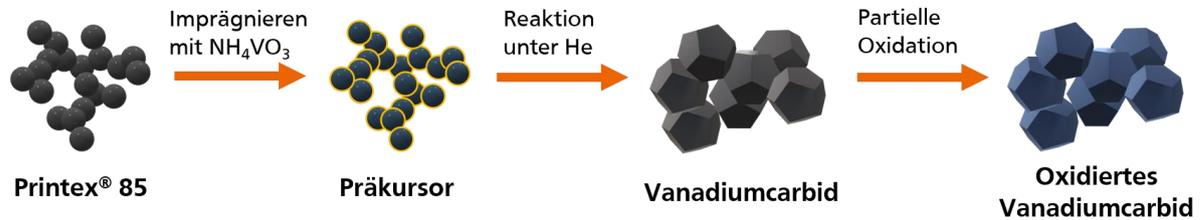
V_2O_5 und VO_2

V_2O_5 (Acros Organics) und VO_2 (Thermo Scientific Alfa Aesar) wurden wie gekauft für die Charakterisierung und die katalytischen Messungen verwendet.

4.1.2 Synthese der porösen Vanadiumcarbide und Carbid-abgeleiteten Oxide

Synthese von porösem Vanadiumcarbid mittels Templat-Verfahren

Zur Herstellung poröser Vanadiumcarbide wurde ein Templatverfahren gewählt, wobei Printex® 85, ein Industrieruß, sowohl als Templat als auch als Kohlenstoffquelle dient. Die Herstellung des porösen Vanadiumcarbids mittels Templatverfahren ist in Schema 8 zu sehen.



Schema 8: Schematische Darstellung des Templatverfahrens zur Herstellung oxidierter, poröser Vanadiumcarbide. Der Ruß Printex® 85 wird mit NH_4VO_3 imprägniert und anschließend unter Helium zu Vanadiumcarbid umgesetzt. Das poröse Carbid wird mit Hilfe von Sauerstoff oder unter ODH-Bedingungen partiell oxidiert.

Zur Herstellung des Präkursors wurde Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) unter Erhitzen in entionisiertem Wasser gelöst, wobei eine gelbe Lösung entstand. Anschließend wurde Ruß im Massenverhältnis Ruß/Ammoniummetavanadat 28:72 zu der Lösung hinzugegeben, abgekühlt und 1 h gerührt. Nachdem die Suspension eine Temperatur von $40\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht hatte, wurde das Wasser am Rotationsverdampfer entfernt. Daraufhin wurde der schwarze Feststoff über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Der Präkursor wurde im Rohrofen (Carbolite Gero) bei einem Heliumstrom von 20 NL h^{-1} mit einer Heizrate von $120\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf die gewünschte Synthesetemperatur ($900, 1000, 1100, 1300\text{ }^\circ\text{C}$) erhitzt und diese Temperatur für 1 h gehalten. Nach Abkühlen unter Inertgas wurden so entsprechend der jeweiligen Synthesetemperatur die Proben CB900, CB1000, CB1100 und CB1300 erhalten.

Zusätzlich wurde ein Präkursor nach dem *Incipient Wetness Impregnation*-Verfahren hergestellt. Dazu wurden $1,904\text{ g}$ Ammoniummetavanadat in 10 ml entionisiertes Wasser gegeben und zum Sieden erhitzt. Anschließend wurden sukzessiv $3,54\text{ g}$ Oxalsäure-Dihydrat ($\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$) zu der siedenden Lösung gegeben, sodass sich das Ammoniummetavanadat vollständig löste. Die blaue Lösung wurde in fünf Imprägnierschritten zu $0,74\text{ g}$ Ruß getropft und im Achatmörser homogenisiert. Zwischen den einzelnen Schritten wurde das Wasser im Vakuumtrockenschrank bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Der erhaltene Präkursor wurde im Rohrofen (Carbolite Gero) bei einem Heliumstrom von 20 NL h^{-1} mit einer Heizrate von $120\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ auf $1100\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und diese Temperatur für eine Stunde gehalten. Nach Abkühlen unter Inertgas wurde so die Probe CB1100-IWI erhalten.

Synthese des multi-layer $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ -MXen

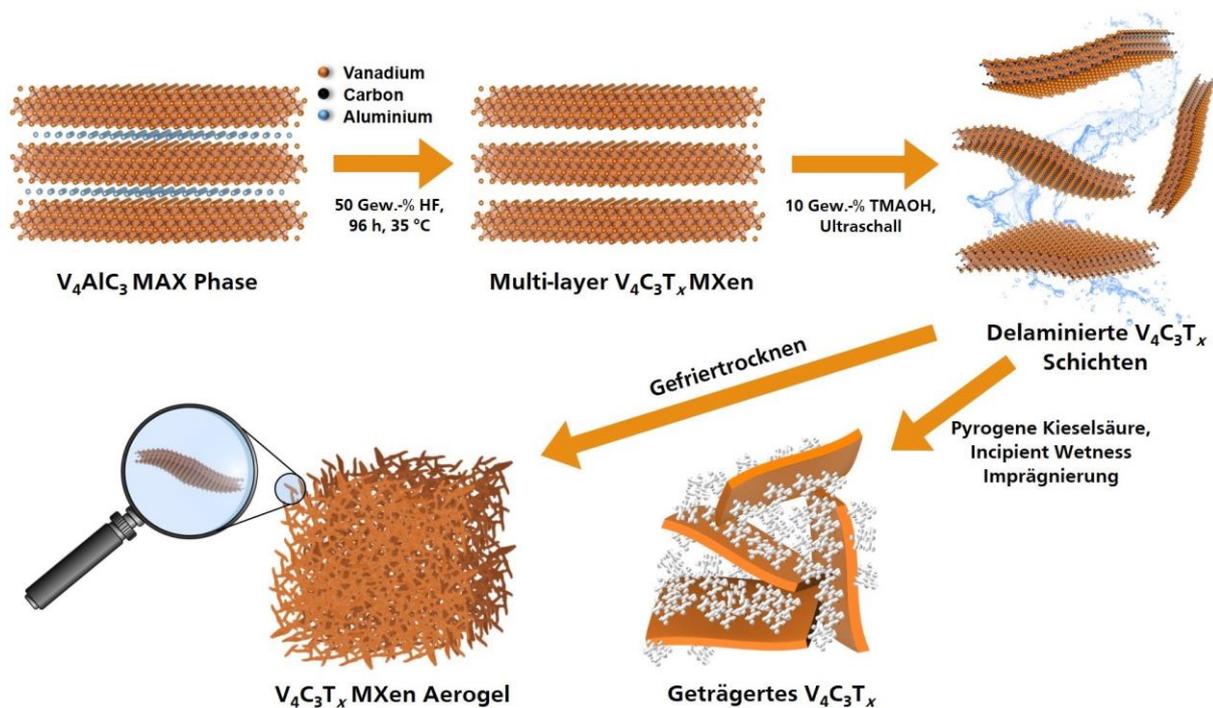
Die Synthese der V_4AlC_3 MAX-Phase und die nachfolgende Synthese des multi-layer $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ -MXen wurde in Kooperation mit der Drexel University, Philadelphia von Dr. Christopher Shuck aus der Forschungsgruppe von Prof. Dr. Yury Gogotsi durchgeführt.

Für die Synthese der V_4AlC_3 MAX-Phase wurde Vanadium-, Aluminium- und Graphitpulver mit einem Stoffmengenverhältnis von 4:1,5:3 V:Al:C gemischt und in eine Polypropylenflasche gegeben. Zu dieser Mischung wurden Zirkoniumoxidkugeln mit einem Durchmesser von 5 mm hinzugefügt. Die Pulver wurden für 18 h bei 60 Umdrehungen pro Minute in der Kugelmühle gemahlen. Anschließend wurde die Pulvermischung in einen Korundtiegel gegeben und in

einen Hochtemperaturofen (Carbolite Gero) gestellt. Nach Spülen des Ofens mit Argon (200 ml min^{-1} (STP)) für 1 h wurde das Gemisch unter Argon mit einer Heizrate von $3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ auf $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und diese Temperatur für 2 h gehalten. Nach Abkühlen unter Argon-Atmosphäre wurde der gesinterte Pressling mit einem Mörser und einem Stößel zerkleinert und anschließend für 24 h in 9 M HCl eingelegt, um die restlichen Metalle und Intermetalle aufzulösen. Zuletzt wurde das Pulver auf $< 40 \mu\text{m}$ gesiebt.

Zur Synthese des multi-layer $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ -MXen wurde die V_4AlC_3 -MAX-Phase langsam zu 50 Gew.-% Flusssäure (Acros Organics, 48-51 Gew.-%) gegeben, wobei ein Verhältnis von 1 g MAX zu 20 ml HF verwendet wurde. Das Gemisch wurde für 96 h bei 300 Umdrehungen pro Minute und $35 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend in Zentrifugenröhrchen aus Polypropylen umgefüllt. Die Ätzlösung wurde mit entionisiertem Wasser versetzt und anschließend zentrifugiert (10 min , 3500 U min^{-1}). Der saure Überstand wurde abdekantiert, entionisiertes Wasser zugegeben und das Sediment geschüttelt, bis es vollständig dispergiert war. Dieser Waschvorgang wurde wiederholt, bis ein pH-Wert von > 6 erreicht wurde.

Das auf diesem Wege synthetisierte multi-layer MXen dient als Ausgangsmaterial für das $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ -Aerogel und das geträgerte $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$. Schema 9 zeigt vereinfacht die Synthese des multi-layer $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ -MXens und die weitere Synthese des MXen-Aerogels und des geträgerten MXens ausgehend von der V_4AlC_3 MAX-Phase.



Schema 9: Schematische Darstellung der Syntheseroute des $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ -Aerogels und des geträgerten $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$. Ausgehend von der V_4AlC_3 MAX-Phase wird durch selektives Ätzen mit HF das multi-layer $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ -MXen hergestellt. Durch Behandlung mit Tetramethylammoniumhydroxid (TMAOH) als Delaminierungsmittel und Ultraschall werden in wässriger Lösung delaminierte $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ -Schichten synthetisiert. Durch Gefriertrocknen der Suspension wird das $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ -Aerogel erhalten. *Incipient wetness* Imprägnierung von pyrogener Kieselsäure mit der Dispersion von delaminierten MXen-Schichten führt zu dem geträgerten $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$. Hierbei fungiert die Kieselsäure nicht als klassischer Träger, sondern eher als Abstandhalter zwischen den MXen-Schichten, um das Stapeln der Schichten zu einem multi-layer MXen während des Trocknens zu verhindern.

Synthese des $V_4C_3T_x$ -MXen-Aerogels

Zur Synthese des $V_4C_3T_x$ -MXen-Aerogels wurden 4 g des multi-layer $V_4C_3T_x$ in 60 ml einer 10 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxidlösung (TMAOH) gegeben und für 18 h bei 30 °C mit 300 U min⁻¹ gerührt. Die schwarze Suspension wurde in Zentrifugenröhrchen überführt und mit 11000 U min⁻¹ zentrifugiert, bis der Überstand klar war. Der klare Überstand wurde abdekantiert, entionisiertes Wasser hinzugegeben und das Sediment durch Schütteln redispergiert. Die entstandene Dispersion wurde erneut mit 11000 U min⁻¹ zentrifugiert und der klare Überstand abdekantiert. Der beschriebene Waschvorgang wurde wiederholt, bis der klare Überstand einen pH-Wert von 7-8 erreichte. Anschließend wurde der Rückstand in entionisiertem Wasser redispergiert, in 5 ml Vials umgefüllt und im Vial-Tweeter (Hielscher, UP200St) mit Ultraschall behandelt. Die Suspension wurde nun bei 3500 U min⁻¹ zentrifugiert und der dunkle Überstand, welcher delaminiertes $V_4C_3T_x$ enthielt, gesammelt. Der Rückstand wurde in entionisiertem Wasser redispergiert und erneut bei 3500 U min⁻¹ zentrifugiert und der dunkle Überstand gesammelt. Dieser Schritt wurde wiederholt, bis der Überstand klar war. Die gesammelte Suspension, welche das delaminierte $V_4C_3T_x$ enthielt, wurde erneut für 10 min bei 3500 U min⁻¹ zentrifugiert, um sicherzustellen, dass verbleibendes multi-layer MXen und MAX-Phase entfernt wurde. Der dunkle Überstand wurde in Rundkolben überführt und für 72 h am Gefriertrockner (Christ Alpha 1-2 LD) getrocknet.

Synthese des geträgerten $V_4C_3T_x$

Die Herstellung des auf pyrogener Kieselsäure geträgerten $V_4C_3T_x$ erfolgte mittels *incipient wetness impregnation*. Hierzu wurde die im vorherigen Abschnitt beschriebene Dispersion delaminierter $V_4C_3T_x$ -Schichten genutzt und diese erneut mittels Ultraschall (Hielscher, UP200St) dispergiert und durch Verdampfen des Lösemittels gravimetrisch die Konzentration an MXen bestimmt. Zur Imprägnierung wurde die gewünschte Menge an $V_4C_3T_x$ -Dispersion anschließend in vier Imprägnierungsschritten auf die pyrogene Kieselsäure gegeben und die Probe zwischen den einzelnen Schritten im Achatmörser homogenisiert und für jeweils 30 min im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C getrocknet, sodass ein Massenanteil an MXen am Endprodukt von 10 Gew.-% resultierte.

4.2 Charakterisierungsmethoden

Induktiv gekoppeltes Plasma – optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES)

Zur Probenvorbereitung wurden zwischen 3 und 10 mg der zu untersuchenden Probe über mehrere Tage in 14 ml Königswasser gelöst. Die Lösung wurde anschließend im Messzylinder mit entionisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Die ICP-OES-Analyse erfolgte am Zentrum für Konstruktionswerkstoffe (MPA-IfW) an einem OPTIMA 2000DV (Perkin Elmer) Spektrometer.

Raman-Spektroskopie

Die Raman-Messungen der Proben $Fe_2(MoO_4)_3$, $VO_x/SBA-15$, $V_4C_3T_x$ -Aerogel und ISA Aerogel-abgeleitetes Oxid wurden von Leon Schumacher am Eduard-Zintl-Institut der TU Darmstadt durchgeführt. Diese wurden bei einer Anregungswellenlänge von 514,5 nm mit einem Argon-Ionen-Gaslaser (Melles Griot) durchgeführt. Das Licht wurde auf die Probe fokussiert, durch eine optische Faser gesammelt und durch ein Transmissionsspektrometer (Kaiser Optical, HL5R) dispergiert. Die gestreute Raman-Strahlung wurde anschließend mit einem elektronisch gekühlten CCD-Detektor (-40 °C, 1024×256 Pixel) erfasst. Die spektrale Auflösung betrug 5 cm⁻¹ mit einer Wellenlängenstabilität von besser als 0,5 cm⁻¹. Es wurde eine Laserleistung von

5 mW am Ort der Probe eingesetzt. Die Datenanalyse der Raman-Spektren umfasste die Entfernung der kosmischen Strahlung und eine automatische neue Dunkelkorrektur.

Alle anderen Proben wurden mit dem Ramanmikroskop Senterra I der Firma Bruker Co. (Billerica, Massachusetts, USA) untersucht. Als Ramanlaser wurde ein ND:YAG Festkörperlaser mit einer Leistung von 0,5 mW und einer Wellenlänge von 532 nm verwendet. Jedes Spektrum wurde mit einer Integrationszeit von 2 s und 30 Koadditionen mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} im Wellenlängenbereich von 50-4000 cm^{-1} aufgenommen. Pro Probe wurden zwischen 5 und 10 Spektren aufgenommen.

Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die XRD-Messungen der Ruß-abgeleiteten Carbide wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. Marcus Rose am Ernst-Berl-Institut der TU Darmstadt an einem Bruker D2 Phaser 2nd Generation durchgeführt. Es wurde Cu $K_{1\alpha}$ -Strahlung (0,15406 nm) und ein LYNXEYE XE-T-Detektor von Bruker verwendet.

Alle weiteren Proben wurden von Dr. Katrin Hofmann am Eduard-Zintl-Institut der TU Darmstadt vermessen. Hierbei kam ein Stadi P (Stoe & Cie GmbH) Diffraktometer zum Einsatz. Gemessen wurden die Proben mit Cu $K_{1\alpha}$ -Strahlung (0,154060 nm), einem Ge[111]-Monochromator und einem MYTHEN1K (Dectris Ltd) Detektor.

Physisorptionsmessung

N_2 -Physisorption wurde in einem volumetrischen Messgerät des Typs Quadrasorb evo (Quantachrome) durchgeführt. Hierzu wurden zwischen 30 und 500 mg der zu untersuchenden Proben in ein Probenröhrchen eingewogen und für 18 h bei 200 °C im Vakuum entgast. Die Messungen erfolgten bei -196 °C. Ar-Physisorptionsmessung der Proben $V_4C_3T_x$ -Aerogel und des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids erfolgten an dem volumetrischen Messgerät 3Flex (Micromeritics Instruments Corp.) bei -189,3 °C. Die Ermittlung der Spezifischen Oberfläche erfolgte über die Software VersaWin (Quantachrome) nach der Multi-Point Brunauer-Emmett-Teller-Methode (MBET-Methode).

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurde von Herrn Karl Kopp im Eduard-Zintl-Institut der TU Darmstadt durchgeführt. Hierzu wurde ein SSX 100 ESCA-Spektrometer (Surface Science Laboratories Inc.) mit einer monochromatischen Al K_{α} -Röntgenquelle (1486,6 eV) bei 9 kV und 10 mA verwendet. Die Spotgröße betrug etwa $1 \text{ mm} \times 0,25 \text{ mm}$. Der Basisdruck in der Analysechamber betrug $< 10^{-8}$ Torr. Übersichtsspektren (acht Messungen) wurden zwischen 0 und 1100 eV mit einer Auflösung von 0,5 eV aufgenommen, während detaillierte Spektren (30 Messungen) mit einer Auflösung von 0,05 eV aufgenommen wurden. Um die Aufladung der Probe zu berücksichtigen, wurde der C 1s-Peak des allgegenwärtigen Kohlenstoffs bei 284,4 eV zur Korrektur der Bindungsenergieverschiebungen in den Spektren verwendet. Die Atomkonzentrationen wurden anhand der relativen Empfindlichkeitsfaktoren (*relative sensitivity factors*, RSF) berechnet, die in Tabelle 4 zusammengefasst sind.

Tabelle 4: Relative Empfindlichkeitsfaktoren (RSF) zur Quantifizierung der elementaren Oberflächenzusammensetzung mittels XPS.

	C 1s	O 1s	N 1s	F 1s	V 2p	Fe 2p _{3/2}	Mo 3d
RSF	1,00	2,50	1,68	1,33	5,48	7,96	9,79

Mößbauerspektroskopie

Die Mößbauerspektren des Eisenmolybdatkatalysators wurden von Humera Siddiqui am Eduard-Zintl-Institut der TUDarmstadt bei 294 K in Transmission aufgenommen. Hierzu wurde eine speziell angefertigte Messapparatur mit einer $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ -Strahlenquelle und einem Proportionalzähler verwendet. Die Kalibrierung der Geschwindigkeit erfolgte mit einer α -Fe-Folie. Das Fitting der Spektren erfolgte mit dem Programm *Recoil* mittels Lorentzscher Linienformanalyse.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Rasterelektronenmikroskopie wurde an einem Rasterelektronenmikroskop des Typs XL30 FEG der Firma Phillips mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV durchgeführt. Hierzu wurde eine Spatelspitze der zu untersuchenden Probe auf einem Probenhalter mit selbstklebendem Graphitfilm aufgebracht.

Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM)

Die HRTEM-Aufnahmen der Proben $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ -MXen-Aerogel und ISA Aerogel-abgeleitetes Oxid wurden von Dr. Weiqun Li am Department of Mechanical, Materials and Aerospace Engineering, University of Liverpool, Großbritannien aufgenommen. Hierzu wurde die Probe auf ein Kupfergitter mit Kohlefilm von TedPella INC. aufgetragen. Die HRTEM-Bilder wurden mit einem LaB6 JEOL JEM2100+ Transmissionselektronenmikroskop bei 200 kV aufgenommen.

Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)

Die EELS-Messungen der Proben $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ -MXen-Aerogel und ISA Aerogel-abgeleitetes Oxid wurden von Dr. Weiqun Li am Department of Mechanical, Materials and Aerospace Engineering, University of Liverpool, Großbritannien durchgeführt. Hierzu wurde ein JEOL 2100F Cs-korrigiertes Rastertransmissionselektronenmikroskop bei 200 kV verwendet. Die Erfassung des EELS-Spektrums der Vanadium-L-Kante erfolgte mit einem Gatan-Imaging-Filter der GIF Quantum[®] SE-Serie mit einer Energiedispersion von 0,1 eV/Kanal.

4.3 Beschreibung der Kinetikapparaturen

Beschreibung der Kinetikapparatur I

Die stationären Versuche sowie die temperaturprogrammierten Oberflächenreaktionen (engl.: *temperature programmed surface reaction*, TPSR) wurden an der Kinetikapparatur I durchgeführt. Diese lässt sich in vier Module einteilen: Sättigermodul, Gasversorgungsmodul, Reaktormodul und Analytik. Ein vereinfachtes Fließbild der genutzten Apparatur ist in Abbildung 14 zu sehen.

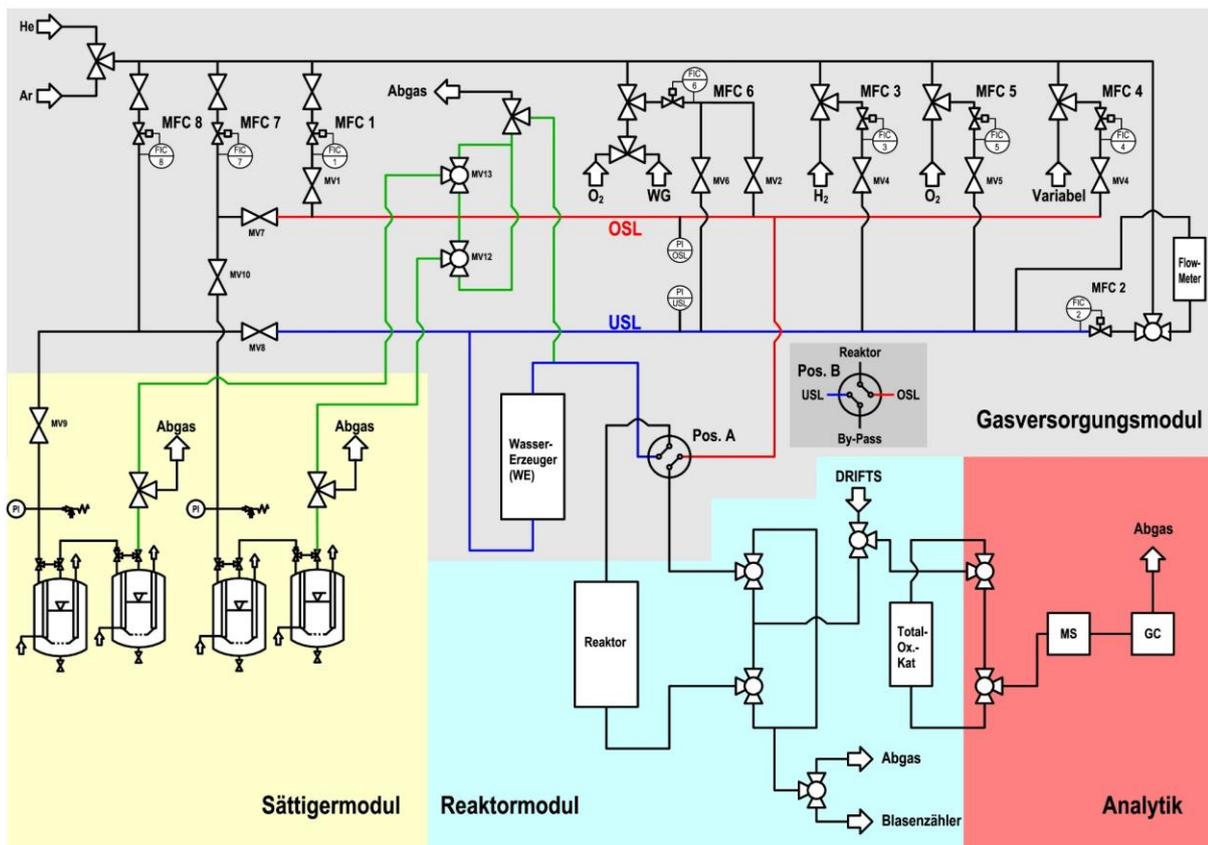


Abbildung 14: Vereinfachtes Fließbild der Kinetikapparatur I mit den Untereinheiten Sättigermodul, Gasversorgungsmodul, Reaktormodul und Analytik.

Das Sättigermodul beinhaltet zwei Sättigerpaare für die Dosierung bei Raumtemperatur flüssiger Komponenten in die Gasphase. Jedes Sättigerpaar besteht aus zwei hintereinandergeschalteten, temperierten dreiwändigen Glasgefäßen. Über Massendurchflussregler (engl.: *mass flow controller*, MFC) (MFC 7 und 8) wird trockenes Inertgas (Helium oder Argon) in die Sättiger geleitet und die Flüssigkeit, welche sich im Inneren der Sättiger auf einer Glasfritte befindet, durchspült. Über zwei Thermostate (Arbeitsbereich: 20 - 100 °C) und zwei Kryostate (Arbeitsbereich: -20 - 100 °C) kann in jedem Sättiger die Temperatur exakt geregelt werden. Im zweiten Sättiger eines Paares wird die Zieltemperatur eingestellt, um den gewünschten Anteil der flüssigen Komponente in der Gasphase zu erreichen. Im ersten Sättiger wird die Temperatur 1,5 °C höher eingestellt als die Zieltemperatur im zweiten Sättiger. Dies führt zunächst zu einer Übersättigung des Gasstroms nach dem ersten Sättiger und zu einer Abreicherung der zu dosierenden Komponente im zweiten Sättiger. Auf diese Weise wird eine konstante Dosierung der flüssigen Komponente in der Gasphase ermöglicht. Über verschiedene 3-Wege-Hähne kann der Gasstrom aus den Sättigern entweder direkt ins Abgas oder in Richtung Gasversorgungsmodul auf die obere Sammelleitung (OSL)

oder die untere Sammelleitung (USL) geleitet werden. Zwischen und nach den Sättigern sind alle Leitungen auf 150 °C beheizt, um ein Auskondensieren der bei Raumtemperatur flüssigen Komponenten zu verhindern.

Das Gasversorgungsmodul ermöglicht das Dosieren und Mischen verschiedener Gase. Insgesamt sind acht MFCs verbaut. Alle MFCs können dazu genutzt werden, Inert-Gas zu fördern. MFC 3 kann zusätzlich zur Dosierung von Wasserstoff, die MFCs 5 und 6 zur Dosierung von Sauerstoff und MFC 4 zur Dosierung von Kalibriergasen über einen externen Anschluss verwendet werden. Die Anlage verfügt über zwei Sammelleitungen (OSL und USL), wobei über ein elektrisches 4-Wege-Ventil gesteuert werden kann, welche der Leitungen auf den Reaktor und welche in die By-Pass-Leitung geleitet wird. In der USL ist zusätzlich ein Wassererzeuger verbaut, welcher auf 280 °C temperiert ist und einen Platin-Katalysator (0,5 Gew.-% Pt/Al₂O₃, Shimadzu) beinhaltet. Dieser kann genutzt werden, um aus Wasserstoff und Sauerstoff Wasser zu erzeugen und dieses gasförmig zu dosieren.

Im Reaktormodul befindet sich der Quarzglasreaktor mit einer Länge von 20 cm und einem Innendurchmesser von 4 mm (1 mm Wandstärke). Dieser wird in einen Edelstahlblock eingebaut, welcher mit Hilfe von Heizpatronen auf Temperaturen bis ca. 550 °C beheizt werden kann. Zusätzlich zum Reaktor befindet sich im Reaktormodul der Anlage ein weiterer Totaloxidationskatalysator (0,5 Gew.-% Pt/Al₂O₃, Shimadzu), welcher zum Kalibrieren der Anlage genutzt werden kann.

Zur Analytik stehen ein Online-Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) (GAM400, InProcess Instruments) und ein Online-Gaschromatograph (Shimadzu GC-2010) mit Wärmeleitfähigkeits- (WLD) und Flammenionisationsdetektor (FID) zur Verfügung. Die Probenahme des Massenspektrometers erfolgt über ein zweistufiges Gaseinlasssystem. Das zu analysierende Gasgemisch wird durch ein T-Stück geleitet, wobei ein Teil des Stroms durch eine deaktivierte Quarzkapillare (1 m Länge, Durchmesser 250 µm) in die erste Druckstufe des QMS (ca. 1,5 mbar) gelangt. Über eine Blende wird das Gas in den Rezipienten (ca. 10⁻⁷ mbar) geleitet und dort in der Ionenquelle ionisiert. Die Analyse erfolgt mit Hilfe eines Quadrupolmassenfilters und eines Sekundärelektronenvervielfachers (SEV). Die Steuerung, Datenaufzeichnung und -auswertung erfolgt über die Software Quadstar 32-bit von InProcess Instruments.

Der Online-Gaschromatograph verfügt über ein 6-Port-Ventil mit Probenschleife sowie zwei Öfen mit jeweils einer Trennsäule (Stabilwax-DA und Shincarbon ST, Restek), welche über ein 4-Wege-Ventil verschaltet sind. Zur Probenahme wird die Probenschleife für 0,5 min mit dem zu analysierenden Gasgemisch durchströmt. Anschließend wird das 6-Port-Ventil geschaltet und die Probenschleife in Richtung der ersten Säule (Stabilwax-DA) entleert. Diese Ventilschaltung ist in Abbildung 15a zu sehen. Permanentgase (O₂, CO, CO₂) sowie die Komponenten Ethen und DME können die erste Säule nahezu in Totzeit passieren und gelangen über das 4-Wegeventil auf die zweite Säule (Shincarbon ST). Alkohole, Aldehyde, Ester und Säuren besitzen in der Stabilwax-DA längere Retentionszeiten. Der Schaltzeitpunkt *t* des 4-Wege-Ventils beträgt 1,85 min. Die Ventilstellung sowie die Gasflüsse nach dem Schaltzeitpunkt *t* sind in Abbildung 15b zu sehen. Die Permanentgase haben in den ersten 1,85 min das 4-Wege-Ventil passiert und erreichen die zweite Säule, werden dort aufgetrennt und mittels WLD detektiert. Alle übrigen Komponenten werden nach dem Schaltzeitpunkt *t* direkt auf den FID geleitet und dort detektiert. Die Temperaturprogramme der Öfen, die Gasflussprogramme sowie sonstige Einstellungsparameter des Gaschromatographen sind im Anhang in Tabelle 23 bis Tabelle 26 zusammengefasst. Im Anhang in Abbildung 99 befindet sich zusätzlich ein

Beispielchromatogramm eines Gasgemisches sowie in Tabelle 27 alle Retentionszeiten der kalibrierten Substanzen.

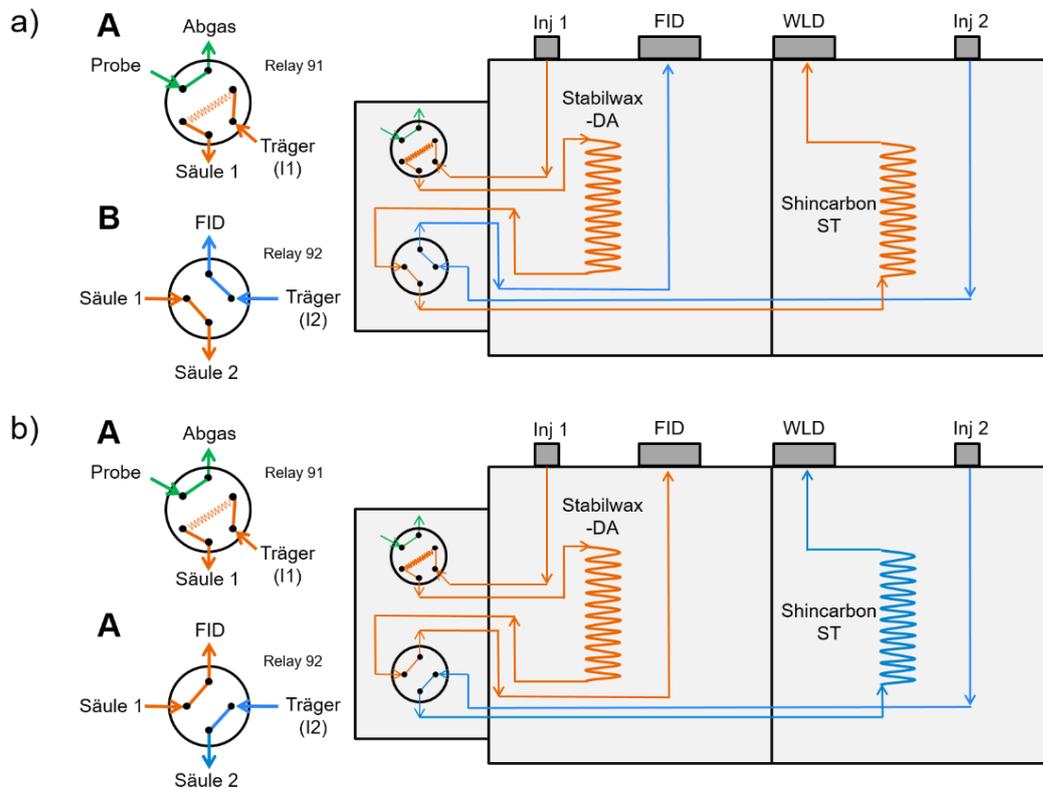


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Ventilschaltungen und Gasströme im Gaschromatographen **a)** vor dem Schaltzeitpunkt t und **b)** nach dem Schaltzeitpunkt t .

Beschreibung der Kinetikapparatur II

Die Kinetikapparatur II wurde zur Durchführung der Pulsexperimente verwendet. Der Grundaufbau der Anlage ähnelt dem der Kinetikapparatur I. Ein vereinfachtes Fließbild der gesamten Apparatur ist im Anhang in Abbildung 100 zu sehen. Zusätzlich zu einem Sättigermodul zur Dosierung flüssiger Komponenten in die Gasphase, einem Reaktormodul (U-Rohr-Quarzglasreaktor, Innendurchmesser 4 mm, 1 mm Wandstärke) und einem Quadrupol-Massenspektrometer (GAM400, InProcess Instruments) verfügt diese Apparatur über ein weitaus komplexeres Gasversorgungsmodul, was die Durchführung von SSITKA- und Pulsexperimenten ermöglicht. Abbildung 16 zeigt einen vereinfachten Ausschnitt des Fließbildes der Apparatur, welcher die wichtigsten Komponenten zur Durchführung von Pulsexperimenten zeigt. Die Anlage verfügt über ein 6-Port-Ventil mit Probenschleife (Probenschleifenvolumen: 1 ml). Über die MFCs 1 (Helium und Alkohol) und 9 (Helium) wird in der Pulssammelleitung die gewünschte Alkoholkonzentration eingestellt, welche bei Ventilschaltung A durch die Probenschleife ins Abgas geführt wird. Gleichzeitig fördert MFC 2 Helium durch die Sammelleitung und MFC 3 Helium durch die Pulsspülleitung in Richtung Reaktor. Wird nun das 6-Port-Ventil geschaltet, wird durch den Volumenstrom der Pulsspülleitung (MFC 3) der Probeninhalt der Probenschleife in Richtung Sammelleitung und Reaktor entleert, was zu einem definierten Alkohol-Puls bei gleichbleibendem Gesamtvolumenstrom in Richtung Reaktor führt.

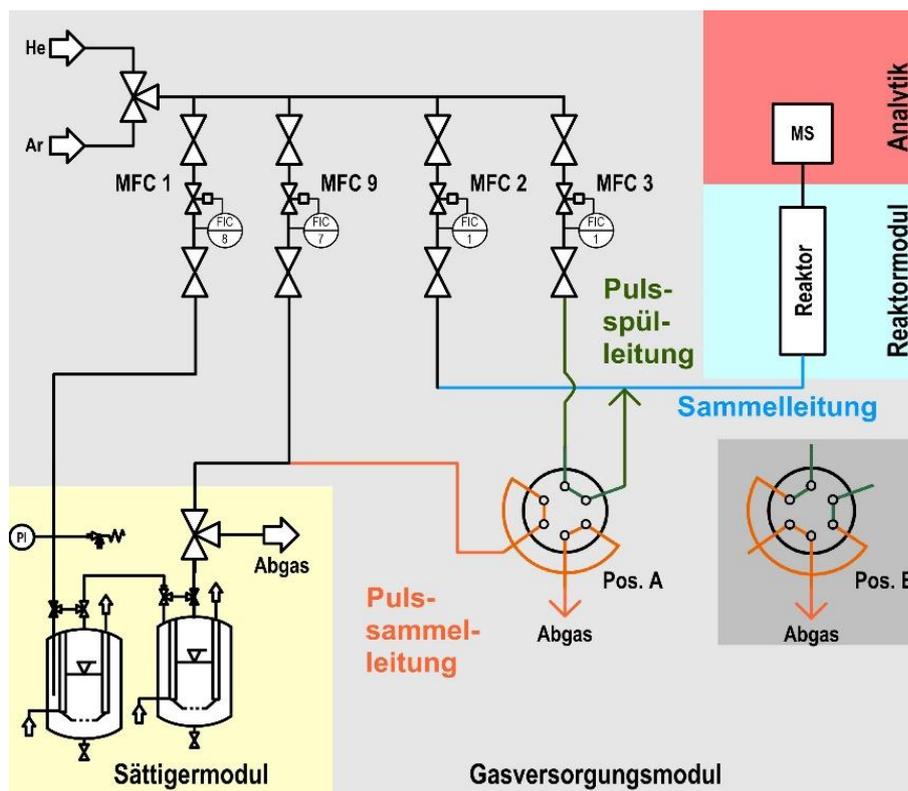


Abbildung 16: Vereinfachter Ausschnitt aus dem Fließbild der genutzten Kinetikapparatur II zur Veranschaulichung der Durchführung der Pulsexperimente.

Datenerfassung und Kalibrieren der Analytik

Folgende Komponenten wurden für Methanol-ODH-Experimente an den QMS der Kinetikapparaturen I und II kalibriert: He, H₂, O₂, H₂O, CO, CO₂, Formaldehyd, Methanol, Dimethylether, Methylformiat und Dimethoxymethan. Da beispielsweise die Substanzen Methanol und Formaldehyd auf sehr ähnlichen Masse-zu-Ladung-Verhältnissen (m/Z -Verhältnissen) fragmentieren und eine Zuordnung und Kalibrierung über einzelne Massen nicht möglich ist, wurde der sogenannte *multiple component detection* Modus (MCD-Modus) der Software Quadstar 32-bit verwendet. In diesem Modus werden die Peakhöhen von zuvor in einer Kalibriermatrix definierten m/Z -Verhältnissen gemessen. Mittels Kalibrierens der einzelnen Komponenten in Helium wird für jede Komponente und jedes m/Z -Verhältnis ein Kalibrierfaktor CF erstellt und in der Kalibriermatrix hinterlegt. Hierbei dient Helium immer als Referenz und erhält auf $m/Z = 4$ den Kalibrierfaktor 1. Die für Methanol-ODH-Messungen verwendete Kalibriermatrix mit den Kalibrierfaktoren ist im Anhang in Tabelle 30 und Tabelle 31 zu sehen. Ein vollständiger Messdurchlauf über alle 16 definierten m/Z -Verhältnisse liefert ein überbestimmtes Gleichungssystem, welches durch die Software Quadstar mit Hilfe des Givens-Verfahrens gelöst wird. Hierbei wird eine Methode der Minimierung der Fehlerquadrate angewandt. Als Resultat werden die Volumenanteile der in der Matrix hinterlegten und kalibrierten Komponenten erhalten.

Die Datenerfassung während der Ethanol-ODH-Experimente mittels QMS erfolgte analog. Die für Ethanol-ODH-Experimente verwendete Kalibriermatrix ist im Anhang in Tabelle 32 und Tabelle 33 gezeigt und enthält die Komponenten He, H₂, O₂, H₂O, CO, CO₂, Acetaldehyd, Ethanol, Essigsäure, Ethylacetat und Ethen.

Die Datenerfassung des Gas-Chromatographen erfolgte durch die Software Labsolutions Realtime Analysis. Für jede zu kalibrierende Komponente (O₂, CO, CO₂, Ethen, Acetaldehyd, Ethanol, Ethylacetat, Essigsäure) wurde eine Einpunktkalibrierung durchgeführt.

Zum Kalibrieren der QMS und des GC wurden für die Komponenten H₂, O₂, CO, CO₂, Ethen und DME Prüfgase verwendet, deren Konzentrationen im Anhang in Tabelle 22 zu sehen sind. Über den Kalibrieranschluss der Anlagen wurde das Prüfgas angeschlossen und 20 ml min⁻¹ (STP) mittels MFC 4 auf die Analytik dosiert. Nach Erreichen eines stationären Zustandes (keine Änderungen in den Ionenströmen oder in der Fläche der Signale im Chromatogramm) wurden die Kalibrierfaktoren für die jeweilige Komponente bestimmt. Wasser wurde durch Dosieren über den Wassererzeuger kalibriert. Hierzu wurden zunächst beispielsweise 5 Vol.-% H₂ in Helium bei einem Gesamtvolumenstrom von 20 ml min⁻¹ (STP) auf die Analytik dosiert. Nach Erreichen des stationären Zustandes wurde der genaue H₂-Anteil notiert und anschließend Sauerstoff zudosiert, bis der gesamte Wasserstoff im Wassererzeuger zu Wasser umgesetzt wurde. Nach Erreichen der Stationarität des Ionenstroms auf $m/Z = 18$ wurden die Kalibrierfaktoren für Wasser bestimmt, wobei der Volumenanteil an Wasser dem des zuvor bestimmten H₂ entspricht. Die Kalibrierung der organischen Komponenten erfolgte mittels Totaloxidation. Hierzu wurde zunächst die zu kalibrierende Substanz in Helium mit einem Überschuss an O₂ und einem Gesamtvolumenstrom von 20 ml min⁻¹ (STP) über einen Totaloxidationskatalysator (0,5 Gew.-% Pt auf Al₂O₃, Shimadzu) geleitet und zu CO₂ und H₂O umgesetzt. Durch Rückrechnen wurde die dosierte Menge der organischen Komponente erhalten. Anschließend wurde der Sauerstoff durch Helium ersetzt und die Kalibrierfaktoren der zu kalibrierenden Substanz bestimmt.

4.4 Durchführung stationärer und instationärer katalytischer Tests

4.4.1 Stationäre Messungen

Für stationäre Messungen wurden 3-100 mg Katalysator eingewogen und mit Quarzwolle im Quarzglas-Reaktor fixiert. Nach Einbauen des Reaktors in die Kinetikapparatur I wurde das Reaktionsgemisch zunächst über den Bypass zur Analytik geleitet und die exakte Feed-Zusammensetzung bestimmt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch durch Schalten des elektrischen 4-Wege-Ventils auf den Reaktor geleitet und über den Heizblock die gewünschte Temperatur eingestellt (Heizrata: 10 °C min^{-1}).

Alle stationären Versuche wurden mit einem Gesamtvolumenstrom von 20 ml min^{-1} (STP) über die obere Sammelleitung (OSL) durchgeführt. Für Ethanol-ODH-Messungen wurden über die MFCs und die Sättigertemperaturen 5 Vol.-% Ethanol und 10 Vol.-% O_2 eingestellt. Für Methanol-ODH-Messungen wurden 10 Vol.-% Methanol und 10 Vol.-% O_2 eingestellt. Der Unterschied in den Substrat/ O_2 -Verhältnissen ist auf die Historie der Ethanol-ODH-Forschung innerhalb der Forschungsgruppe von Prof. Dr. Etzold zurückzuführen. Um eine Vergleichbarkeit mit bisherigen Ergebnissen zu gewährleisten, wurde für die Ethanol-ODH eine Ethanol-Konzentration von 5 Vol.-% genutzt. Für die neuen Untersuchungen innerhalb der Methanol-ODH wurden mit 10 Vol.-% Methanol Bedingungen gewählt, die näher an den in der Industrie angewandten Bedingungen liegen. Die jeweiligen Einstellungen der MFCs und Sättigertemperaturen sind im Anhang in Tabelle 34 zusammengefasst.

4.4.2 Temperaturprogrammierte Oberflächenreaktionen (TPSR)

Methanol-TPSR

Zur Messung einer temperaturprogrammierten Oberflächenreaktion wurden 15 mg Katalysator mit Quarzglaswolle im Reaktor fixiert und in den Reaktorblock der Kinetikapparatur I eingebaut. Der Ablauf eines TPSR-Experiments ist in Abbildung 17 dargestellt. Zunächst wurde der Katalysator bei 300 °C für 5 h unter ODH-Bedingungen (10 Vol.-% MeOH, 10 Vol.-% O_2 , Gesamtvolumenstrom 20 ml min^{-1} (STP)) eingefahren. Anschließend wurde das 4-Wege-Ventil geschaltet und der Reaktorblock unter 20 ml min^{-1} (STP) He (USL) auf 100 °C abgekühlt. Methanol-Adsorption erfolgte bei 100 °C für 10 min mit 10 Vol.-% MeOH. Anschließend wurde der Reaktor und das QMS für 3 h mit 20 ml min^{-1} He gespült. Die TPSR erfolgte ebenfalls bei einem Heliumstrom von 20 ml min^{-1} . Der Reaktorblock wurde mit einer definierten Heizrate ($7,5, 10, 15$ oder 20 °C min^{-1}) bis auf 360 °C erhitzt und die desorbierten Produkte mittels kalibrierten QMS analysiert. Anschließend wurde erneut bei 300 °C auf ODH-Bedingungen geschaltet, um einen möglichen Einfluss der erhöhten Temperatur (360 °C) auf die katalytische Aktivität auszuschließen.

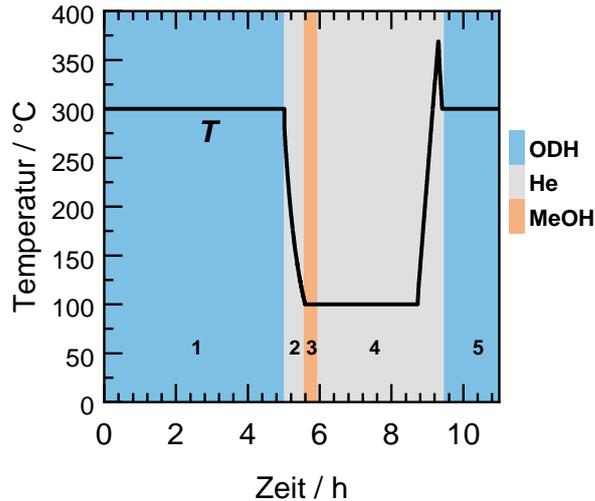


Abbildung 17: Temperaturprogramm der einzelnen Abschnitte eines TPSR-Experiments: **1)** ODH-Bedingungen bei 300 °C (10 Vol.-% Methanol, 10 Vol.-% O₂ bzw. 10 Vol.-% Ethanol, 10 Vol.-% O₂), **2)** Abkühlen auf 100 °C unter He, **3)** Adsorption des Alkohols bei 100 °C (10 Vol.-% Methanol bzw. 10 Vol.-% Ethanol), **4)** Spülen unter He bei 100 °C und TPSR bis 360 °C mit verschiedenen Heizraten und **5)** erneutes Schalten auf ODH-Bedingungen bei 300 °C.

Ethanol-TPSR

Die Ethanol-TPSR erfolgte analog zur beschriebenen Methanol-TPSR mit dem Unterschied, dass die Katalysator-Einwaage 10 mg betrug und der Katalysator bei 280 °C eingefahren wurde. Das Einfahren unter Ethanol-ODH-Bedingungen erfolgte mit 10 Vol.-% Ethanol und 10 Vol.-% O₂.

4.4.3 Puls-Experimente

Methanol-Pulsexperimente

Zur Durchführung eines Methanol-Pulsexperimentes wurden 15 mg Katalysator mit Quarzglaswolle im U-Rohr-Reaktor fixiert und in den Reaktorblock der Kinetikapparatur II eingebaut. Der Katalysator wurde zunächst unter stationären Bedingungen bei 300 °C für 5 h eingefahren (10 Vol.-% MeOH, 10 Vol.-% O₂, Gesamtvolumenstrom 20 ml min⁻¹ (STP)). Anschließend wurde der Katalysator für 1 h bei 300 °C mit synthetischer Luft oxidiert. Nun wurden der Katalysator und das QMS mit 20 ml min⁻¹ (STP) He gespült, bis der Volumenanteil an Helium > 99,98 Vol.-% war (mindestens 1 h).

Über den MFC 1 und das Sättigerpaar 1 sowie den MFC 9 wurde nun in der Pulssammelleitung eine Methanol-Konzentration von 10 Vol.-% eingestellt. Über MFC 3 wurden 10 ml min⁻¹ (STP) Helium durch die Pulsspülleitung auf die Sammelleitung gegeben. Über MFC 2 wurden weitere 10 ml min⁻¹ (STP) He auf die Sammelleitung dosiert, sodass ein Gesamtvolumenstrom von 20 ml min⁻¹ (STP) resultierte. Durch Schalten des Pulsventils wurde der Inhalt der Probenschleife in Richtung der Sammelleitung entleert. Der Gesamtvolumenstrom betrug stets 20 ml min⁻¹ (STP). Über das Anlagensteuerungsprogramm LabView lässt sich das Pulsventil ansteuern und in definierten Abständen schalten. Auf diese Weise wurden in jedem Versuch 50 Methanol-Reduktionspulse durchgeführt, wobei der Pulsabstand zwischen 1, 2 und 3 min variiert wurde. Die Längen der Ventilstellungen des Pulsventils für die jeweilige Pulsdauer sind in Tabelle 5 zu sehen. Die Einstellungen der MFCs und Sättiger während der Methanol-Pulsexperimente sind im Anhang in Tabelle 35 zusammengefasst.

Tabelle 5: Dauer der Ventilstellungen während der Pulsabstandsvariation (A = Pulsleitung füllen, B = Pulsleitung entleeren).

Pulsabstand / s	Ventilstellung A / s	Ventilstellung B / s
60	30	30
120	90	30
180	150	30

Ethanol-Pulsexperimente

Die Durchführung der Ethanol-Pulsexperimente erfolgte analog zu den beschriebenen Methanol-Pulsexperimenten mit dem Unterschied, dass die Katalysator-Einwaage 10 mg betrug und als Temperatur für das Einfahren unter ODH-Bedingungen und für die Pulsexperimente 280 °C gewählt wurde.

4.4.4 Thermogravimetrische Untersuchungen

Temperaturprogrammierte Reduktion mit Methanol

Die temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) mit Methanol wurde in einer STA 409 PC Luxx Thermowaage von NETSCH mit 10 Vol.-% Methanol durchgeführt. Zusätzlich zur Aufzeichnung des Massensignals wurde das Abgas mittels eines Online-Massenspektrometers (Omnistar, Pfeiffer Vacuum GmbH) analysiert. Hierzu wurden die Ionenströme der für H₂, H₂O, CO, CO₂ Methanol, Formaldehyd, DME, Methylformiat, und Dimethoxymethan charakteristischen Fragmente mit den Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen 2, 18, 28, 29, 31, 32, 44, 45, 60 und 75 aufgezeichnet.

Zur Messung einer Methanol-TPR wurden 5-10 mg der Probe in einem Korundtiegel eingewogen und in die Thermowaage eingebaut. Über ein externes Sättigermodul (Sättigertemperaturen: 23 und 25 °C, 11 ml min⁻¹ (STP) He) sowie zwei interne MFCs der Waage (2 ml min⁻¹ (STP) He und 6 ml min⁻¹ (STP) He) wurde ein Gesamtvolumenstrom von 20 ml min⁻¹ (STP) mit einem Volumenanteil an Methanol von 10 Vol.-% eingestellt. Zunächst wurde die Waage bei Raumtemperatur für 5 h mit dem Gasgemisch gespült, bis die aufgezeichneten Ionenströme keine Änderungen mehr zeigten. Anschließend wurde der Ofen der Thermowaage mit einer Heizrate von 5 °C min⁻¹ bis 500 °C geheizt und diese Temperatur für 1 h gehalten. Zuletzt wurde die Probe mit 10 °C min⁻¹ auf Raumtemperatur abgekühlt.

Isotherme Reduktion von V₂O₅ bei 300 °C

Die Reduktion von V₂O₅ bei 300 °C mit Methanol wurde ebenfalls in der Thermowaage STA 409 PC Luxx mit gekoppeltem Online-Massenspektrometer (Omnistar, Pfeiffer Vacuum GmbH) von NETSCH durchgeführt. Hierzu wurden 50 mg der Probe in einen Korundtiegel eingewogen und in die Waage eingebaut. Nach Spülen der Waage bei Raumtemperatur für 5 h mit dem Gasgemisch (10 Vol.-% Methanol in He, 20 ml min⁻¹ (STP)) wurde der Ofen mit einer Heizrate von 5 °C min⁻¹ auf 300 °C erhitzt und diese Temperatur für 10 h gehalten. Anschließend wurde die Probe mit 10 °C min⁻¹ auf Raumtemperatur abgekühlt.

Temperaturprogrammierte Desorption

Die temperaturprogrammierte Desorption (TPD) des Präkursors zur Herstellung der porösen Vanadiumcarbide wurde ebenfalls in der Thermowaage STA 409 PC Luxx mit gekoppelten Online-Massenspektrometer (Omnistar, Pfeiffer Vacuum GmbH) von NETSCH durchgeführt. Hierzu wurden 50 mg der Probe in einem Korundtiegel eingewogen und in die Waage eingebaut. Die TPD erfolgte mit 20 ml min^{-1} (STP) He und einer Heizrate von 5 °C min^{-1} bis 1000 °C . Diese Temperatur wurde für 1 h gehalten und anschließend mit 10 °C min^{-1} auf Raumtemperatur abgekühlt.

Temperaturprogrammierte Oxidation

Die temperaturprogrammierten Oxidationen (TPO) wurden in einer STA 449 Jupiter (NETSCH GmbH) durchgeführt. Hierzu wurden 5-20 mg der Probe in einem Korundtiegel eingewogen und in die Waage eingebaut. Die TPOs wurden mit synthetischer Luft und einem Volumenstrom von 50 ml min^{-1} (STP) durchgeführt. Die Probe wurde zunächst für 30 min bei 80 °C getrocknet, anschließend mit einer Heizrate von $2,5 \text{ °C min}^{-1}$ auf 650 °C erhitzt und diese Temperatur für 1 h gehalten. Anschließend wurde die Probe mit 10 °C min^{-1} auf Raumtemperatur abgekühlt.

4.5 Grundlagen der Auswertung

4.5.1 Berechnung von Umsatz und Selektivität in stationären Experimenten

Aus den mittels QMS gemessenen Volumenanteilen φ_i der einzelnen Komponenten wurden der Umsatz X_i und die Selektivitäten S_k berechnet. Da die Reaktionen der Partial- und Totaloxidationen nicht volumenkonstant verlaufen, wurde Helium als interner Standard zur Berechnung des Volumenkorrekturfaktors F verwendet. Dieser beschreibt das Verhältnis aus dem Gesamtvolumenstrom am Reaktorausgang \dot{V}_{ges}^{aus} zum Gesamtvolumenstrom am Reaktoreingang \dot{V}_{ges}^{ein} und kann durch die Beziehung $\dot{V}_{He} = \dot{V}_{ges} \cdot \varphi_{He}$ nach Gleichung 1 aus den Volumenanteilen an Helium am Reaktoreingang φ_{He}^{ein} und Reaktorausgang φ_{He}^{aus} berechnet werden.

$$F = \frac{\dot{V}_{ges}^{aus}}{\dot{V}_{ges}^{ein}} = \frac{\dot{V}_{He}^{aus}}{\dot{V}_{He}^{ein}} \cdot \frac{\varphi_{He}^{aus}}{\varphi_{He}^{ein}} = \frac{\varphi_{He}^{aus}}{\varphi_{He}^{ein}} \quad \text{Gleichung 1}$$

Zur Berechnung des Umsatzes X_i der Komponente i (Methanol oder Ethanol) wurde in jedem Experiment der Volumenanteil am Reaktoreingang φ_i^{ein} mittels Bypass-Messung bestimmt. Der Umsatz an Methanol bzw. Ethanol berechnet sich nach Gleichung 2 und Gleichung 3.

$$X_{MeOH} = 1 - \frac{F \cdot \varphi_{MeOH}^{aus}}{\varphi_{MeOH}^{ein}} \quad \text{Gleichung 2}$$

$$X_{EtOH} = 1 - \frac{F \cdot \varphi_{EtOH}^{aus}}{\varphi_{EtOH}^{ein}} \quad \text{Gleichung 3}$$

Die Selektivitäten S_k der Reaktionsprodukte k berechnen sich nach Gleichung 4 und Gleichung 5:

$$S_k = \frac{|v_{MeOH}|}{v_k} \cdot \frac{F \cdot \varphi_k^{aus} - \varphi_k^{ein}}{\varphi_{MeOH}^{ein} - F \cdot \varphi_{MeOH}^{aus}} \quad \text{Gleichung 4}$$

$$S_k = \frac{|v_{EtOH}|}{v_k} \cdot \frac{F \cdot \varphi_k^{aus} - \varphi_k^{ein}}{\varphi_{EtOH}^{ein} - F \cdot \varphi_{EtOH}^{aus}} \quad \text{Gleichung 5}$$

Die stöchiometrischen Faktoren v_k der Produkte k sind für die Methanol- und die Ethanol-ODH in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Stöchiometrische Koeffizienten v_k der Reaktionsprodukte der Methanol- und Ethanol-ODH.

Methanol-ODH		Ethanol-ODH	
Komponente	v_k	Komponente	v_k
MeOH	-1	EtOH	-1
CO/CO ₂	1	CO/CO ₂	2
FAld	1	AcH	1
DME	0,5	AcOH	1
MF	0,5	Ethen	1
DMM	1/3	EtOAc	0,5

Zusätzlich wurden für die Katalysatoren Produktivitäten zum Reaktionsprodukt k berechnet, welche sich zum einen auf die Katalysatormasse m_{kat} ($\dot{n}_{k,m}$), die Stoffmenge der Aktivkomponente (z.B. Vanadium) im Katalysator ($\dot{n}_{k,n}$) oder auf die spezifische Oberfläche SSA des Katalysators beziehen ($\dot{n}_{k,SSA}$). Die genannten Produktivitäten berechnen sich nach den folgenden Formeln:

$$\dot{n}_{k,m} = \frac{p_0 \cdot \dot{V}_{0,Ges} \cdot \varphi_{EtOH/MeOH,0} \cdot Y_k}{T_0 \cdot R \cdot m_{kat}} \quad \text{Gleichung 6}$$

$$\dot{n}_{k,nV} = \frac{p_0 \cdot \dot{V}_{0,Ges} \cdot \varphi_{EtOH/MeOH,0} \cdot Y_k}{T_0 \cdot R \cdot n_V} \quad \text{Gleichung 7}$$

$$\dot{n}_{k,SSA} = \frac{p_0 \cdot \dot{V}_{0,Ges} \cdot \varphi_{EtOH/MeOH,0} \cdot Y_k}{T_0 \cdot R \cdot SSA} \quad \text{Gleichung 8}$$

p_0 : Standard-Druck (101325 Pa)

T_0 : Standard-Temperatur (273,15 K)

$\dot{V}_{ges,0}$: Gesamtvolumenstrom am Reaktoreingang unter Standardbedingungen (20 ml min⁻¹ (STP))

$\varphi_{EtOH/MeOH,0}$: Volumenanteil an Methanol bzw. Ethanol am Reaktoreingang

Y_k : Ausbeute der Komponente k (Formaldehyd/Acetaldehyd)

R : Gaskonstante (8,4135 J mol⁻¹ K⁻¹)

4.5.2 Berechnung des Weisz-Prater-Kriteriums

Um den Einfluss von Porendiffusionslimitierung auf die kinetischen Messungen auszuschließen, wurde das WEISZ-PRATER-Kriterium konsultiert. Dieses besagt, dass keine Porendiffusionslimitierung vorliegt, wenn das WEISZ-PRATER-Modul $\psi \ll 1$ ist. Das WEISZ-PRATER-Modul ψ kann durch Gleichung 9 berechnet werden.

$$\psi = l_c^2 \cdot \frac{n+1}{2} \cdot \frac{r_{beob} \cdot \rho_{Kat}}{D_{eff} \cdot c_0} \ll 1 \quad \text{Gleichung 9}$$

$$D_{eff} = D_{He,Alkohol} \cdot \frac{\varepsilon}{\tau} \approx D_{He,Alkohol} \cdot 0.1 \quad \text{Gleichung 10}$$

Hierbei beschreibt l_c die charakteristische Länge, n die Reaktionsordnung, r_{beob} die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit, ρ_{Kat} die Dichte des Katalysators, D_{eff} den effektiven Diffusionskoeffizienten und c_0 die Ausgangskonzentration des Alkohols. Der effektive Diffusionskoeffizient wurde näherungsweise aus den binären Diffusionskoeffizienten für Helium und den Alkohol $D_{He,Alkohol}$ nach Gleichung 10 berechnet. $D_{He,Alkohol}$ wiederum wurde nach HIRSCHFELDER abgeschätzt.^[212]

4.5.3 Auswertung der Alkohol-TPD-Experimente

Bestimmung der Aktivierungsenergie der Aldehyd-Desorption

Die Aktivierungsenergie der Desorption von Formaldehyd bzw. Acetaldehyd wurde nach der REDHEAD-Gleichung berechnet.^[213] Die REDHEAD-Gleichung unter der Annahme einer Reaktionskinetik 1. Ordnung bezüglich der Aldehyd-Bildung ist in Gleichung 11 zu sehen. Linearisierung von Gleichung 11 ergibt Gleichung 12.

$$\frac{E_a}{R \cdot T_{desorb}^2} = \frac{k}{\beta} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T_{desorb}}\right) \quad \text{Gleichung 11}$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{R \cdot T_{desorb}^2}\right) = \ln\left(\frac{k}{E_a}\right) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_{desorb}} \quad \text{Gleichung 12}$$

E_a : Aktivierungsenergie der Aldehyd-Desorption in J mol^{-1}

R : Gaskonstante ($8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T_{desorb} : Temperatur des Maximums der Aldehyd-Desorption in K

k : Geschwindigkeitskonstante der Aldehyd-Desorption in s^{-1}

β : Heizrate in K s^{-1}

Durch Variation der Heizrate β kann aus der Auftragung von $\ln\left(\frac{\beta}{R \cdot T_{desorb}^2}\right)$ gegen $\frac{1}{T_{desorb}}$ mittels linearer Regression die Aktivierungsenergie E_a der Aldehyd-Desorption bestimmt werden. Hierzu wird die Steigung m der linearen Regression und Gleichung 13 verwendet.

$$E_a = -m \cdot R \quad \text{Gleichung 13}$$

4.5.4 Auswertung der Pulseexperimente

Zur Auswertung der Pulseexperimente wurden aus den gemessenen Volumenanteilen φ_i die Stoffmengenströme $\dot{n}_i(t)$ nach Gleichung 14 berechnet.

$$\dot{n}_i(t) = \frac{p_0 \cdot \dot{V}_{i,0}(t)}{R \cdot T_0} = \frac{p_0 \cdot \dot{V}_{ges,0} \cdot \varphi_i(t)}{R \cdot T_0} \quad \text{Gleichung 14}$$

Für jeden einzelnen Puls wurde das Integral in Gleichung 15 genutzt um die Stoffmenge jeder Komponente i für jeden einzelnen Puls zu berechnen.

$$n_i = \int_{t_1}^{t_2} \dot{n}_i(t) dt \quad \text{Gleichung 15}$$

Die Zeitintervalle t_1 bis t_2 entsprachen somit den jeweiligen Pulsabständen (60, 120 oder 180 s).

Zusätzlich zu den Stoffmengen wurden die Umsätze X_i an Methanol bzw. Ethanol sowie die Selektivitäten S_k zu den Reaktionsprodukten k während der Pulseexperimente berechnet. Hierzu wurden Gleichung 16 und Gleichung 17 verwendet.

$$X_i = 1 - \frac{n_i^{aus}}{n_i^{ein}} \quad \text{Gleichung 16}$$

$$S_{k,i} = \frac{|\nu_i|}{\nu_k} \cdot \frac{n_k^{aus} - n_k^{ein}}{n_i^{ein} - n_i^{aus}} \quad \text{Gleichung 17}$$

Die stöchiometrischen Koeffizienten ν der Edukte i (Methanol und Ethanol) sowie der Produkte k sind in Tabelle 6 zu sehen.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Referenzmaterialien

Um die Aktivität und Selektivität von neuen Katalysatorsystemen besser einordnen zu können, wurden verschiedene Modellkatalysatoren als Referenzmaterialien synthetisiert, charakterisiert und auf ihre katalytischen Eigenschaften in der oxidativen Dehydrierung von Methanol und Ethanol untersucht. Hierzu zählt ein $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Katalysator, welcher als Modellkatalysator für den im industriellen *FormOx*-Prozess eingesetzten Eisenmolybdatkatalysator diente. Des Weiteren wurden V_2O_5 und VO_2 als Referenzmaterialien eingesetzt. Diese Bulk-Vanadiumoxide sollen als Referenzen zur Ableitung von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen der neuartigen Katalysatorsysteme dienen. Zusätzlich wurde ein in der Literatur häufig untersuchter geträgerter Vanadiumoxidkatalysator ($\text{VO}_x/\text{SBA-15}$) verwendet.

5.1.1 Eisenmolybdat

Synthese und Charakterisierung

Im industriellen *FormOx*-Prozess zur selektiven Methanol-Oxidation zu Formaldehyd wird ein Eisenmolybdatkatalysator ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$) mit einem Überschuss an MoO_3 und einem Mo/Fe-Verhältnis von 2-3 verwendet.^[10,11,77,97] Der Überschuss an MoO_3 im industriellen Katalysator dient, wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, als Molybdänreservoir, was eine längere Standzeit des Katalysators ermöglicht.^[10,11,77,97]

Um auch auf kurzen Zeitskalen die Desaktivierungseffekte während der Methanol- und Ethanol-ODH studieren zu können, wurde auf einen Überschuss an MoO_3 verzichtet und stattdessen ein Modellkatalysator mit einem stöchiometrischen Mo/Fe-Verhältnis von 1,5 hergestellt. Dieser Katalysator mit der Summenformel $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ wurde von Franziska Heck aus der Forschungsgruppe von Prof. Dr. Barbara Albert mittels Co-Fällung nach SOARES *et al.* synthetisiert und gemeinsam mit den Arbeitsgruppen von Prof. Dr. Christian Hess und Prof. Dr. Ulrike I. Kramm charakterisiert.^[97]

Die Kristallstruktur des synthetisierten Eisenmolybdatkatalysators wurde mittels XRD-Messungen analysiert. Das Röntgenpulverdiffraktogramm ist in Abbildung 18a zu sehen. Mittels Rietfeld-Verfeinerung konnte die Kristallstruktur von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ bestätigt werden.^[78] Es wurden keine weiteren Phasen gefunden, welche auf Verunreinigungen wie beispielsweise Fe_2O_3 hinweisen.

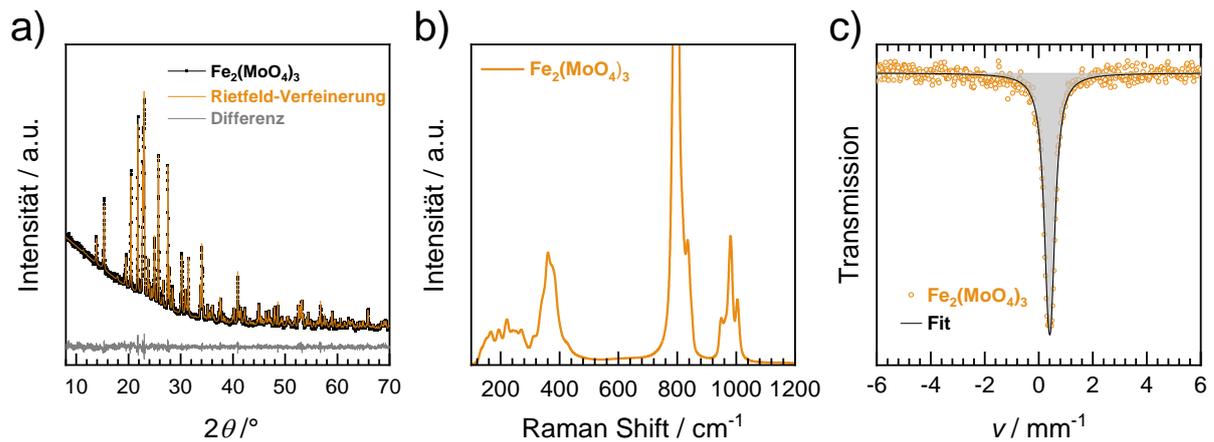


Abbildung 18: Charakterisierung des synthetisierten Eisenmolybdatkatalysators: **a)** Röntgenpulverdiffraktogramm mit Rietfeld-Verfeinerung für $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($P2_1$) [78], **b)** Raman-Spektrum (514,5 nm) und **c)** Raumtemperatur-Mößbauer-Spektrum.

Abbildung 18b zeigt das Raman-Spektrum des Katalysators, welches bei einer Anregungswellenlänge von 514,5 nm aufgenommen wurde. Die Raman-Banden können in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten der Struktur des $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ zugeordnet werden.^[214,215] Hierbei wird das Bandentriplett zwischen 930 und 1010 cm^{-1} durch symmetrische MoO_4^- und die Banden zwischen 785 und 825 cm^{-1} durch antisymmetrische MoO_4^- -Streckschwingungen verursacht.^[215] Die Banden um 350 cm^{-1} lassen sich MoO_4^- -Deformationsschwingungen und die Signale zwischen 117 und 258 cm^{-1} Gitterschwingungen zuordnen.^[215]

Zusätzlich wurde der Katalysator mittels Raumtemperatur-Mößbauerspektroskopie untersucht. Das Mößbauer-Spektrum ist in Abbildung 18c dargestellt. Die ermittelten Mößbauer-Hyperfeinparameter sowie Literaturwerte für $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ sind in Tabelle 7 zusammengefasst und deuten darauf hin, dass das Eisen in der Oxidationsstufe +3 (high spin) vorliegt, was mit den Literaturdaten für phasenreines $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ übereinstimmt.^[97,216]

Tabelle 7: Zusammenfassung der Mößbauer-Hyperfeinparameter des Eisenmolybdatkatalysators sowie Literaturwerte für phasenreines $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

	Isomer-Shift / mm s^{-1}	Quadrupol-Splitting / mm s^{-1}	FWHM / mm s^{-1}
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	0,42	0,15	0,40
Literaturwerte ^[97,216]	0,42-0,44 0,42	0,18	0,27

Die elementare Zusammensetzung des Materials wurde mit Hilfe von ICP-OES sowie REM-EDS analysiert. Das mittels ICP-OES bestimmte Mo/Fe-Verhältnis sowie die daraus berechnete Stöchiometrie ist in Tabelle 8 gezeigt. Da sich der Sauerstoffgehalt nicht mittels ICP-OES bestimmen lässt, wurde dieser aus der fehlenden Restmasse berechnet. Tabelle 8 zeigt zusätzlich die mittels REM/EDS bestimmten elementaren Anteile an Molybdän, Eisen und Sauerstoff, das Mo/Fe-Verhältnis sowie die daraus berechnete Stöchiometrie der Verbindung. Im Rahmen der Fehler beider Messmethoden bestätigen diese die angestrebte, theoretische elementare Zusammensetzung des $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Tabelle 8: Elementare Zusammensetzung des Eisenmolybdatkatalysators bestimmt mittels ICP-OES und REM/EDS.

Probe	ICP-OES		REM-EDS				
	Mo/Fe	Stöchiometrie	Mo / At.-%	Fe / At.-%	O / At.-%	Mo/Fe	Stöchiometrie
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	1,53	$\text{Fe}_{2,00}\text{Mo}_{3,06}\text{O}_{12,09}$	17,0	11,4	71,7	1,50	$\text{Fe}_{2,00}\text{Mo}_{2,99}\text{O}_{12,59}$

Die Morphologie, Textur und die spezifische Oberfläche des Katalysators wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie sowie mittels Physisorptionsmessungen untersucht. REM-Aufnahmen des Katalysators sind in Abbildung 19 zu sehen. Das Material besteht aus rauen Partikeln mit einem Durchmesser im Bereich von 2-8 μm . Die Berechnung der spezifischen Oberfläche nach der MBET-Methode ergab 2,9 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Die Sorptionsisotherme ist im Anhang in Abbildung 102 zu sehen.

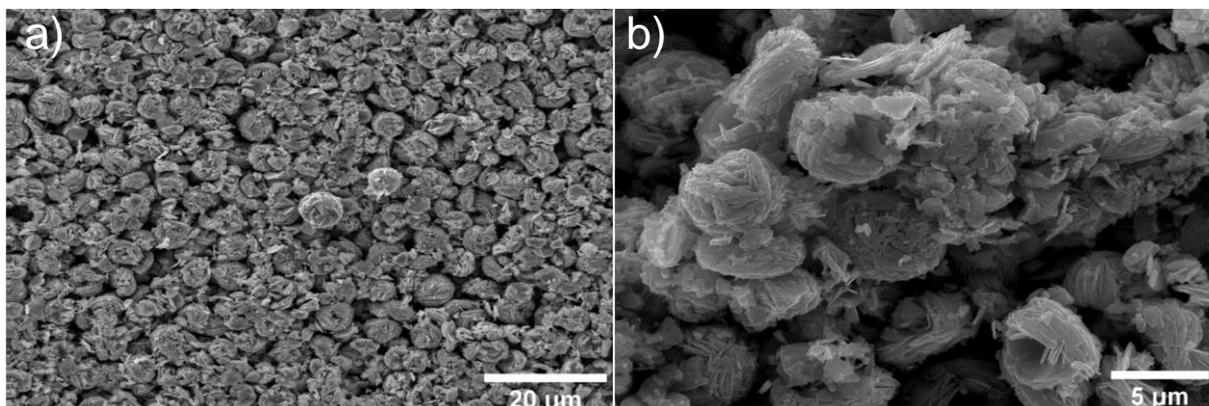


Abbildung 19: REM-Aufnahmen des Eisenmolybdatkatalysators: a) Übersichtsbild und b) Aufnahme in höherer Vergrößerung.

Die elementare Zusammensetzung der Oberfläche des $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Katalysators wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Die XPS-Spektren sind im Anhang in Abbildung 103 zu sehen. Die mittels XPS ermittelte Oberflächenzusammensetzung des $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Katalysators sowie das daraus berechnete Mo/Fe-Verhältnis sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Elementare Oberflächenzusammensetzung des Eisenmolybdatkatalysators, bestimmt mittels XPS.

Probe	Mo / At.-%	Fe / At.-%	O / At.-%	Mo/Fe
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	15,8	4,5	61,4	3,51

Der hergestellte Eisenmolybdatkatalysator zeigt an der Oberfläche ein Mo/Fe-Verhältnis von 3,51, was signifikant höher ist als der theoretische und mittels Bulk-Methoden bestätigte Wert von 1,5. Dies spricht für eine Anreicherung von Molybdän an der Katalysatoroberfläche. Die Ausbildung dieser molybdänreichen Schicht auf der Oberfläche des Katalysators ist ein literaturbekanntes Phänomen und gilt als förderlich zur Bildung eines aktiven und selektiven Eisenmolybdat-ODH-Katalysators.^[80,81]

Methanol- und Ethanol-ODH am Eisenmolybdatkatalysator

Zur Untersuchung der katalytischen Eigenschaften des Eisenmolybdat-Referenzkatalysators wurden Temperaturvariationen in der Methanol-ODH durchgeführt. Hierzu wurden der Umsatz an Methanol und die Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten Formaldehyd (Fald), Dimethylether (DME), Dimethoxymethan (DMM), Methylformiat (MF) sowie CO_x bezüglich Methanols in einem stationären Experiment an 100 mg $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ untersucht. Nach 2 h bei einer Reaktionstemperatur von 320 °C wurde die Temperatur schrittweise um je 20 °C verringert und die Temperaturen jeweils für 2 h gehalten. Der zeitliche Verlauf des Umsatzes an Methanol, der Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten und der Reaktionstemperatur sind in Abbildung 20a dargestellt. Abbildung 20b zeigt den Umsatz an Methanol sowie die Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten in Abhängigkeit zur Reaktionstemperatur (nach jeweils 2 h bei der jeweiligen Temperatur), wobei die geschlossenen Kreise die

Temperaturerniedrigung und die offenen Quadrate die anschließende erneute Temperaturerhöhung beschreiben.

Bei 320 °C zeigt der Katalysator bei einem Umsatz von 87,6 % eine Formaldehyd-Selektivität von 96,7%. Bei 320 °C beträgt die massenbezogene Produktivität des Katalysators $12,6 \text{ mmol}_{\text{FAld}} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{Kat}}^{-1}$, was vergleichbar mit Literaturwerten für die Methanol-ODH an Eisenmolybdatkatalysatoren ist.^[80] Neben Formaldehyd werden bei 320 °C geringe Mengen DME (4,5 %) und Spuren an CO_x detektiert. Bei Verringerung der Reaktionstemperatur und somit des Umsatzes an Methanol ist eine Verringerung der Formaldehyd-Selektivität zu beobachten, wohingegen die Selektivitäten zu DME und DMM steigen. Bei 240 °C und einem Umsatz an Methanol von 16,1 % beträgt die Formaldehyd-Selektivität nur noch 78,3 % und die Selektivitäten zu DME und DMM sind auf 10,7 % bzw. 12,8 % gestiegen. Dieser Effekt wird in der Literatur unter anderem mit der langsameren Desorption von Formaldehyd bei niedrigeren Temperaturen erklärt. In der Folge werden die Reaktionswege zu dem Nebenprodukt DMM wahrscheinlicher.^[79]

Im zeitlichen Verlauf des Umsatzes in Abbildung 20a ist anhand des sinkenden Umsatzes bei nahezu allen Temperaturstufen eine leichte Desaktivierung des Katalysators zu erkennen. Diese könnte durch den literaturbekannten Desaktivierungsmechanismus über den Austrag von Molybdän über die Gasphase verursacht werden.

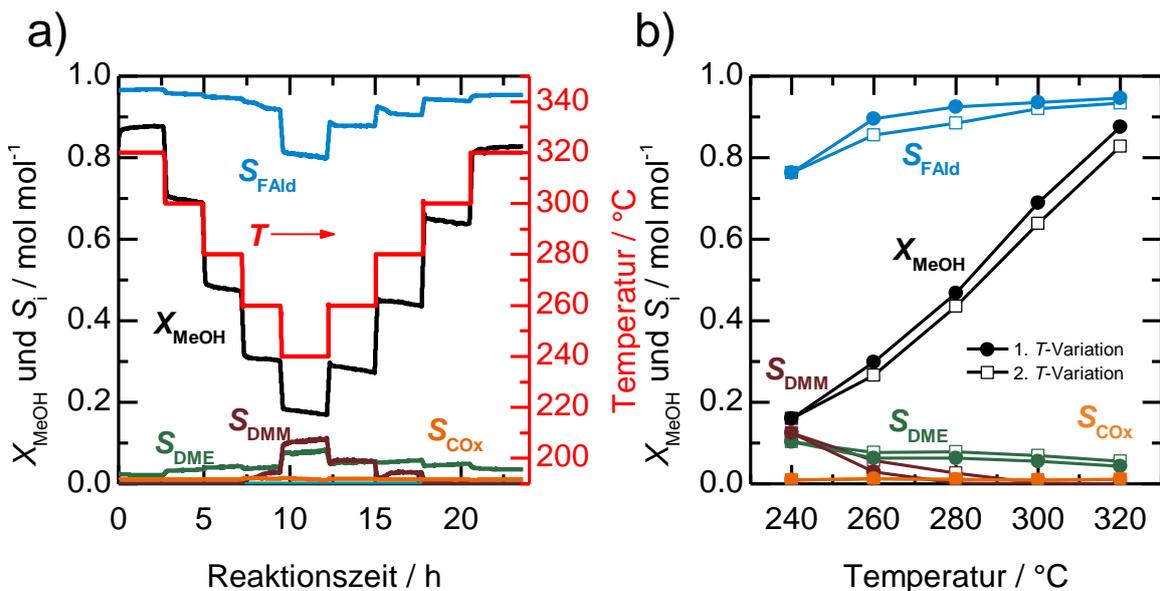


Abbildung 20: Methanol-ODH an $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$: **a)** Zeitlicher Verlauf des Umsatzes an Methanol (MeOH) und der Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten Formaldehyd (FAld), Dimethylether (DME), Dimethoxymethan (DMM) und CO_x während einer Temperaturvariation und **b)** Werte des Umsatzes an Methanol und Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten, nachdem jede Temperatur für 2 h gehalten wurde (geschlossene Kreise: Erste Variation (Temperaturerniedrigung), offene Quadrate: Zweite Variation (Temperaturerhöhung)). (10 Vol.-% MeOH, 10 Vol.-% O_2 , Rest: He; Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP), $m_{\text{Kat}} = 100 \text{ mg}$, Analytik: MS).

Neben der Methanol-ODH wurde der Eisenmolybdat-Referenzkatalysator auch in der ODH von Ethanol zu Acetaldehyd eingesetzt. Bisher sind nur wenige Studien zur katalytischen Aktivität des *FormOx*-Katalysators $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ in der Ethanol-ODH veröffentlicht.^[137–140] Diese Veröffentlichungen verfolgten zum Teil andere Forschungsfragen (z.B. Anwendung als Ethanol-Sensor^[137] oder Herstellung von Diethoxyethan^[139]) oder führten die Versuche bei industriell wenig relevanten Bedingungen mit niedrigen Umsätzen durch.^[138] Daher dienen die folgenden

Ethanol-ODH-Untersuchungen am Eisenmolybdatkatalysator zum einen der Erstellung einer Referenz zum Vergleich neuer Katalysatorsysteme, zum anderen könnte Eisenmolybdat selbst ein interessantes Katalysatorsystem für die Ethanol-ODH sein.

Die Temperatur wurde im Bereich zwischen 200 und 300 °C in 20 °C-Stufen variiert. Der zeitliche Verlauf des Umsatzes an Ethanol sowie die Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten Acetaldehyd (AcH), Essigsäure (AcOH), Ethylacetat (EtOAc), Ethen und CO_x bezüglich Ethanol sind in Abbildung 21a gezeigt. Abbildung 21b zeigt den Umsatz an Ethanol sowie die Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten in Abhängigkeit zur Reaktionstemperatur (nach jeweils 2 h). Im Gegensatz zur Methanol-ODH zeigt der Katalysator in der ODH von Ethanol bei 200 °C einen Umsatz von 16,4 % und die Acetaldehyd-Selektivität liegt bei 100 %. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur steigt der Umsatz an Ethanol wie erwartet an. Erst oberhalb eines Umsatzgrades von ca. 80 % werden Spuren der Nebenprodukte Ethylen und CO detektiert. Bei 280 °C und einem Umsatz von 93,5 % beträgt die Acetaldehyd-Selektivität noch immer 96,5 %, was einer Acetaldehyd-Ausbeute von über 90 % entspricht. Bei 280 °C beträgt die massenbezogene Produktivität 6,7 mmol_{AcH} s⁻¹ kg_{Kat}⁻¹. Ein Vergleich zu Literaturdaten ist aufgrund der bereits erwähnten schlechten Datenlage nicht möglich. Bei einer Reaktionstemperatur von 320 °C und nahezu Vollumsatz an Ethanol sinkt die Acetaldehyd-Selektivität auf 90,8 % und die Selektivitäten zu den Totaloxidationsprodukten CO_x und zu Ethylen steigen auf 5,7 % bzw. 3,0 %. Zusätzlich werden geringe Mengen an Essigsäure detektiert. In Abbildung 21b ist keine nennenswerte Hysterese zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass der Katalysator im betrachteten Zeit- und Temperaturfenster in der ODH von Ethanol stabil ist.

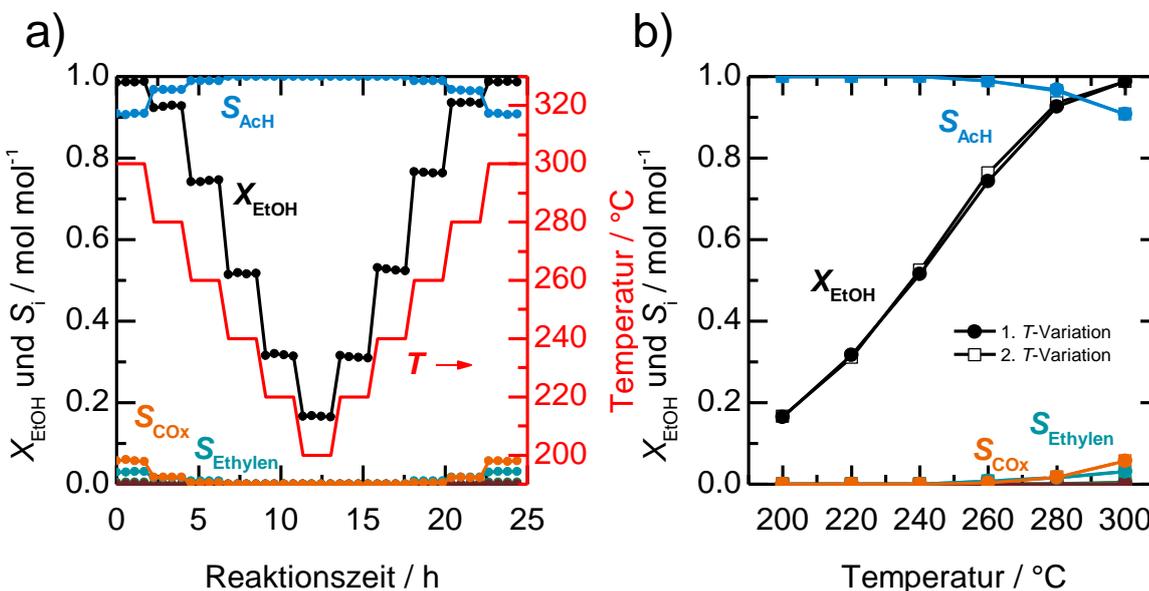


Abbildung 21: Ethanol-ODH an Fe₂(MoO₄)₃: **a)** Zeitlicher Verlauf des Umsatzes an Ethanol (EtOH) und der Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten Acetaldehyd (AcH), Ethylen und CO_x während einer Temperaturvariation und **b)** Werte des Umsatzes an Ethanol und Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten, nachdem jede Temperatur für 2 h gehalten wurde (geschlossene Kreise: Erste Variation (Temperaturerniedrigung), offene Quadrate: Zweite Variation (Temperaturerhöhung)). (5 Vol.-% Ethanol, 10 Vol.-% O₂, Rest: He; Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP), $m_{\text{Kat}} = 100$ mg, Analytik: GC).

Post mortem Charakterisierung des Eisenmolybdatkatalysators

Nachdem der Eisenmolybdatkatalysator der Temperaturvariation in der Ethanol-ODH unterzogen wurde, wurde dieser erneut charakterisiert, um mögliche Strukturänderungen zu detektieren. Das Material wird nach Anwendung als ODH-Katalysator mit dem Zusatz „NR“ („Nach Reaktion“) versehen. Die Charakterisierung mittels XRD, Raman- und Mößbauerspektroskopie zeigt keine strukturellen Änderungen nach der Reaktion (Abbildung 101 im Anhang). Auch die spezifische Oberfläche zeigt mit $2,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ nach der Reaktion keine signifikante Änderung zum Ausgangswert von $2,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die Sorptionsisotherme sind im Anhang in Abbildung 102 gezeigt. Die elementare Zusammensetzung des Materials nach der Reaktion wurde mittels ICP-OES und REM-EDS bestimmt und weist keine nennenswerten Unterschiede im Verhältnis von Mo zu Eisen im Vergleich zum frischen Katalysator auf. Die bestimmten elementaren Bulk-Zusammensetzungen sind in Tabelle 8 zu sehen.

Tabelle 10: Elementare Zusammensetzung des Eisenmolybdatkatalysators, bestimmt mittels ICP-OES und REM/EDS vor und nach Anwendung als Katalysator in der Ethanol-ODH.

Probe	ICP-OES		REM-EDS				
	Mo/Fe	Stöchiometrie	Mo / At.-%	Fe / At.-%	O / At.-%	Mo/Fe	Stöchiometrie
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	1,53	$\text{Fe}_{2,00}\text{Mo}_{3,06}\text{O}_{12,09}$	17,0	11,4	71,7	1,50	$\text{Fe}_{2,00}\text{Mo}_{2,99}\text{O}_{12,59}$
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ NR	1,55	$\text{Fe}_{2,00}\text{Mo}_{3,09}\text{O}_{13,04}$	14,6	9,5	75,9	1,53	$\text{Fe}_{2,00}\text{Mo}_{3,07}\text{O}_{15,96}$

Die elementare Oberflächenzusammensetzung des $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ nach der Reaktion wurde mittels XPS bestimmt. Die XPS-Spektren sind im Anhang in Abbildung 103 zu sehen. Tabelle 11 fasst die mittels XPS bestimmte Oberflächenzusammensetzung sowie das daraus berechnete Mo/Fe-Verhältnis für den Eisenmolybdatkatalysator vor und nach der Reaktion zusammen. Es ist der Trend zu erkennen, dass das Mo/Fe-Verhältnis nach der Reaktion von 3,51 auf 3,24 gesunken ist. Dieser Trend konnte innerhalb einer anderen Arbeit auch für weitere Eisenmolybdatkatalysatoren für die Ethanol-ODH gefunden werden.^[217] Dies lässt darauf schließen, dass auch in der Ethanol-ODH Molybdän über die Gasphase aus dem Katalysator ausgetragen wird. In der Folge wird Molybdän von der ursprünglich molybdänreichen Oberfläche abgereichert und die Aktivität des Katalysators nimmt ab. Innerhalb der kurzen Dauer der Temperaturvariationen konnte für die Methanol-ODH eine Desaktivierung festgestellt werden, wohingegen der Katalysator in der Ethanol-ODH stabil zu sein schien.

Tabelle 11: Elementare Oberflächenzusammensetzung des Eisenmolybdatkatalysators vor und nach Anwendung als Katalysator in der Ethanol-ODH, bestimmt mittels XPS.

Probe	Mo / At.-%	Fe / At.-%	O / At.-%	Mo/Fe
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	15,8	4,5	61,4	3,51
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ NR	13,6	4,2	60,1	3,24

Die beobachtete geringere Stabilität des Katalysators in der Methanol-ODH (vgl. Abbildung 20a) im Vergleich zur Ethanol-ODH könnte durch die unterschiedlichen Versuchsbedingungen erklärt werden. Das Methanol-ODH-Experiment wurde bei höheren Temperaturen ($240\text{-}320 \text{ }^\circ\text{C}$) und bei einer höheren Alkohol-Startkonzentration (10 Vol.-%) durchgeführt. Sowohl höhere Temperaturen als auch höhere Alkoholkonzentrationen können den Austrag von Molybdän begünstigen.^[77,218]

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass im Bulk des Eisenmolybdatkatalysators und an dessen Textur keine Veränderungen nach dem Ethanol-ODH-Versuch festzustellen waren. Auch

Verunreinigungen wie Fe_2O_3 konnten nicht detektiert werden. An der Oberfläche konnte jedoch eine Anreicherung an Molybdän festgestellt werden, was ein Hinweis auf einen möglichen Molybdän-Austrag über die Gasphase sein kann.

5.1.2 Vanadium(V)oxid

Charakterisierung

Bevor das V_2O_5 als Referenzmaterial in der ODH von Methanol und Ethanol getestet wurde, wurde die Probe mittels XRD und Raman-Spektroskopie charakterisiert. Das Röntgenpulverdiffraktogramm ist in Abbildung 22a zu sehen. Zusätzlich ist in blau das Literaturdiffraktogramm für V_2O_5 in der Raumgruppe *Pmmn* aus der ICSD-Datenbank gezeigt.^[69] Alle detektierten Reflexe können dem V_2O_5 in der Raumgruppe *Pmmn* zugeordnet werden. Es sind keine weiteren Fremdreﬂexe vorhanden. Abbildung 22b zeigt das Raman-Spektrum (532 nm) der V_2O_5 -Probe. Das Raman-Spektrum zeigt die für V_2O_5 typischen Raman-Banden. Die Bande bei 995 cm^{-1} wird durch die V=O-Valenzschwingung der Vanadyl-Bindung verursacht.^[71] Die Banden bei 699 und 479 cm^{-1} können der asymmetrischen Valenzschwingung und Deformationsschwingung der V-O-V-Bindung zugeordnet werden.^[71] Die Banden bei 526 und 306 cm^{-1} werden durch die Valenz- bzw. Deformationsschwingung der V-O₃-Bindungen verursacht und die Banden bei 405 und 283 cm^{-1} können V=O-Deformationsschwingungen zugeordnet werden.^[219] Die Peaks bei 145 und 193 cm^{-1} sind auf Gitterschwingungen innerhalb der Schichtstruktur des V_2O_5 zurückzuführen.^[219]

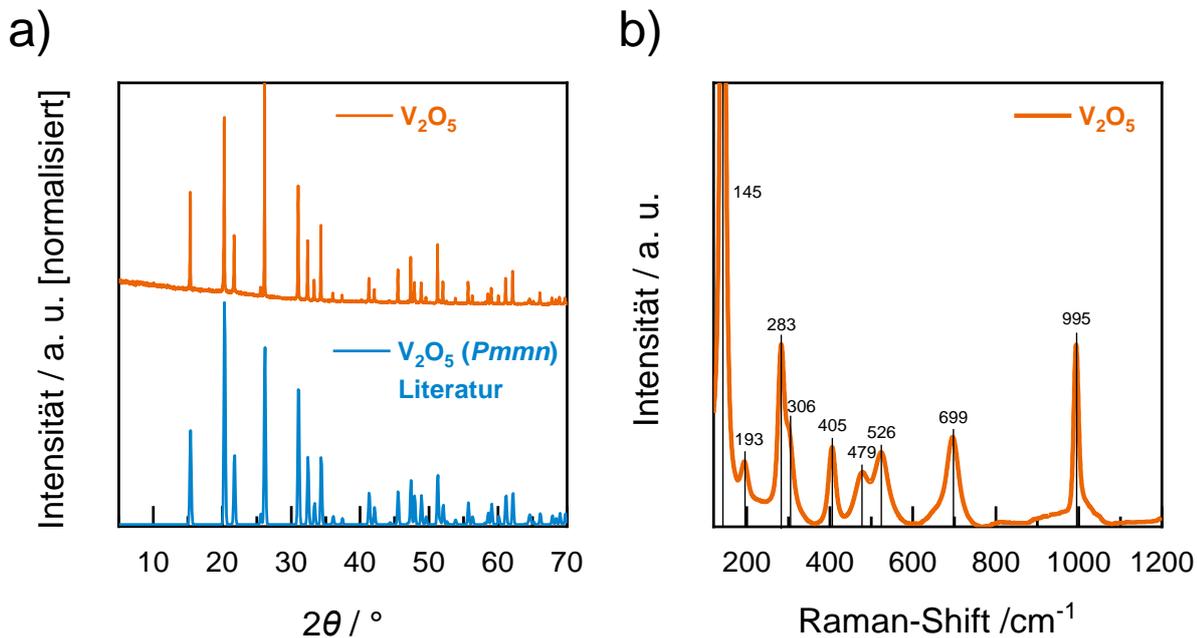


Abbildung 22: Charakterisierung des V_2O_5 : **a)** Röntgenpulverdiffraktogramm der V_2O_5 -Probe (orange) sowie ein Literaturdiffraktogramm für V_2O_5 in der Raumgruppe *Pmmn* (blau)^[69], **b)** Raman-Spektrum (532 nm) der V_2O_5 -Probe.

Die spezifische Oberfläche des V_2O_5 wurde durch N_2 -Physisorptionsmessungen unter Anwendung der MBET-Methode bestimmt. Die gemessene N_2 -Sorptionsisotherme ist im Anhang in Abbildung 104 gezeigt. Die spezifische Oberfläche des Bulk- V_2O_5 beträgt $5,3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.

Methanol- und Ethanol-ODH an V_2O_5

Das im vorherigen Abschnitt charakterisierte V_2O_5 wurde als Modellmaterial für ein hochoxidiertes Bulk-Vanadiumoxid in der ODH von Methanol und Ethanol getestet. Die eingesetzte Masse an V_2O_5 (25 mg) wurde so gewählt, dass im Vergleich zum Eisenmolybdatkatalysator (100 mg) bei gleichen Temperaturen ähnliche Umsätze erreicht werden. Der zeitliche Verlauf des Umsatzes an Methanol sowie die Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten bezüglich des Methanols während einer Temperaturvariation im Bereich zwischen 240 und 320 °C sind in Abbildung 23a gezeigt. Abbildung 23b zeigt den Methanol-Umsatz sowie die Selektivitäten in Abhängigkeit zur Reaktionstemperatur (nach jeweils 2 h). Nach einer Einlaufzeit von etwa 1 h wird bei 320 °C ein Umsatz an Methanol von 92,0 % mit einer Formaldehyd-Selektivität von 88,7 % erreicht. Als Nebenprodukte werden bei 320 °C DME (3,7 %), MF (3,8 %) und CO_x (3,7 %) detektiert. Dies entspricht einer Formaldehyd-Ausbeute von 81,6 % bei einer massenbezogenen Produktivität von $48,5 \text{ mmol}_{\text{FAld}} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{Kat}}^{-1}$. Bei Verringerung der Reaktionstemperatur sinkt der Umsatz erwartungsgemäß und beträgt bei 260 °C noch 16,6 %. Gleichzeitig steigt die Selektivität zu DMM von 0 % bei 320 °C auf 10,1 % bei 260 °C, wohingegen die Selektivitäten von MF und CO_x auf 0 % absinken. Im Vergleich zum zuvor untersuchten Eisenmolybdatkatalysator zeigt das V_2O_5 eine höhere Aktivität (320 °C: $Fe_2(MoO_4)_3$: $12,6 \text{ mmol}_{\text{FAld}} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{Kat}}^{-1}$ und V_2O_5 : $48,5 \text{ mmol}_{\text{FAld}} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{Kat}}^{-1}$), jedoch bei vergleichbarem Umsatz eine geringere Selektivität zu Formaldehyd auf (320 °C: $Fe_2(MoO_4)_3$: $X_{\text{MeOH}} = 87,6 \%$, $S_{\text{FAld}} = 96,7 \%$; V_2O_5 : $X_{\text{MeOH}} = 92,0 \%$, $S_{\text{FAld}} = 88,7 \%$).

Bei Betrachtung der offenen und geschlossenen Symbole in Abbildung 23b, welche die beiden Äste der Temperaturvariation beschreiben, ist keine Temperaturhysterese zu erkennen. Dies spricht für eine hohe Stabilität des V_2O_5 im untersuchten Zeit- und Temperaturfenster.

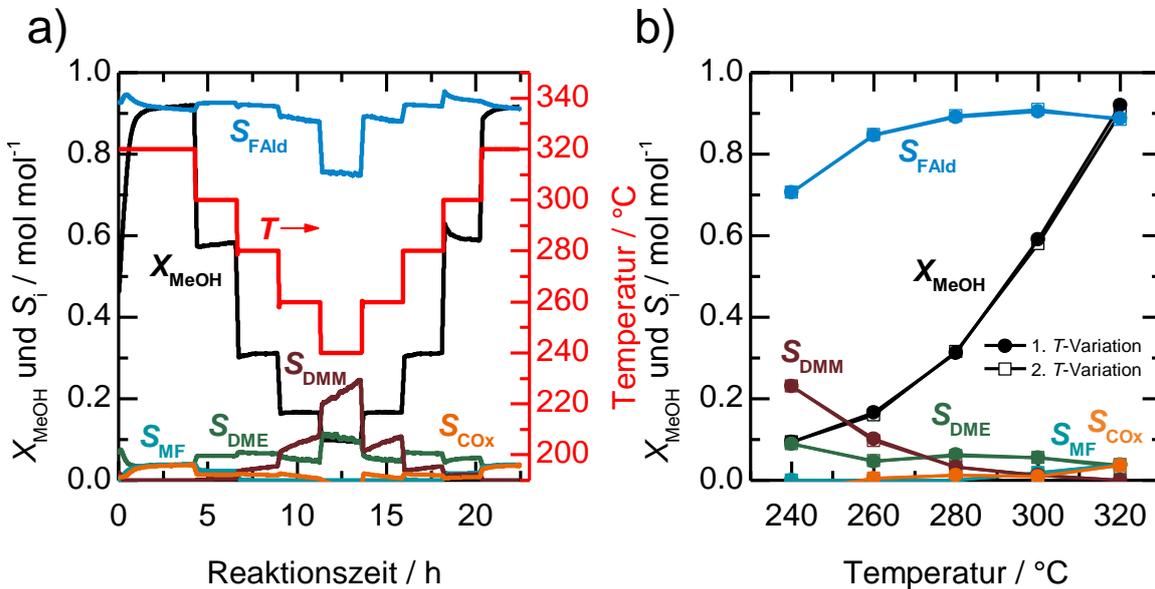


Abbildung 23: Methanol-ODH an V_2O_5 : **a)** Zeitlicher Verlauf des Umsatzes an Methanol (MeOH) und der Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten Formaldehyd (FAld), Dimethylether (DME), Dimethoxymethan (DMM), Methylformat (MF) und CO_x während einer Temperaturvariation und **b)** Werte des Umsatzes an Methanol und Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten, nachdem jede Temperatur für 2 h gehalten wurde (geschlossene Kreise: Erste Variation (Temperaturerniedrigung), offene Quadrate: Zweite Variation (Temperaturerhöhung)). (10 Vol.-% MeOH, 10 Vol.-% O_2 , Rest: He; Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP), $m_{\text{Kat}} = 25 \text{ mg}$, Analytik: MS).

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Ethanol-ODH an V_2O_5 sind in Abbildung 24 zu sehen, wobei Abbildung 24a den zeitlichen Verlauf des Umsatzes an Ethanol und die Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten bezüglich des Ethanols während einer Temperaturvariation (200-300 °C) zeigt und Abbildung 24b den Umsatz und die Selektivitäten in Abhängigkeit zur Reaktionstemperatur darstellt (nach jeweils 2 h). Bei Temperaturen unter 280 °C und Umsätzen an Ethanol < 70 % wird lediglich Acetaldehyd detektiert und die Selektivität liegt somit bei 100 %. Erst bei Umsätzen oberhalb von 90 % werden die Nebenprodukte Ethylen und CO_x detektiert. Bei 300 °C beträgt der Umsatz 93,6 % und die Selektivität zu Acetaldehyd 95,7 % ($S_{CO_x} = 1,5\%$; $S_{Ethylen} = 2,7\%$). Somit wird bei einer massenbezogenen Produktivität von $26,6 \text{ mmol}_{AcH} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{Kat}^{-1}$ eine Acetaldehyd-Ausbeute von 89,6 % erreicht.

Bei Betrachtung des zeitlichen Verlaufes des Umsatzes an Ethanol ist eine leichte Desaktivierung des Katalysators zu erkennen, welcher sich auch in einer leichten Temperaturhysterese in Abbildung 24b widerspiegelt. Aufgrund der kurzen Zeitskala dieses Versuches könnte es sich jedoch statt einer Desaktivierung auch um ein Einlaufverhalten nach den jeweiligen Temperaturwechseln handeln.

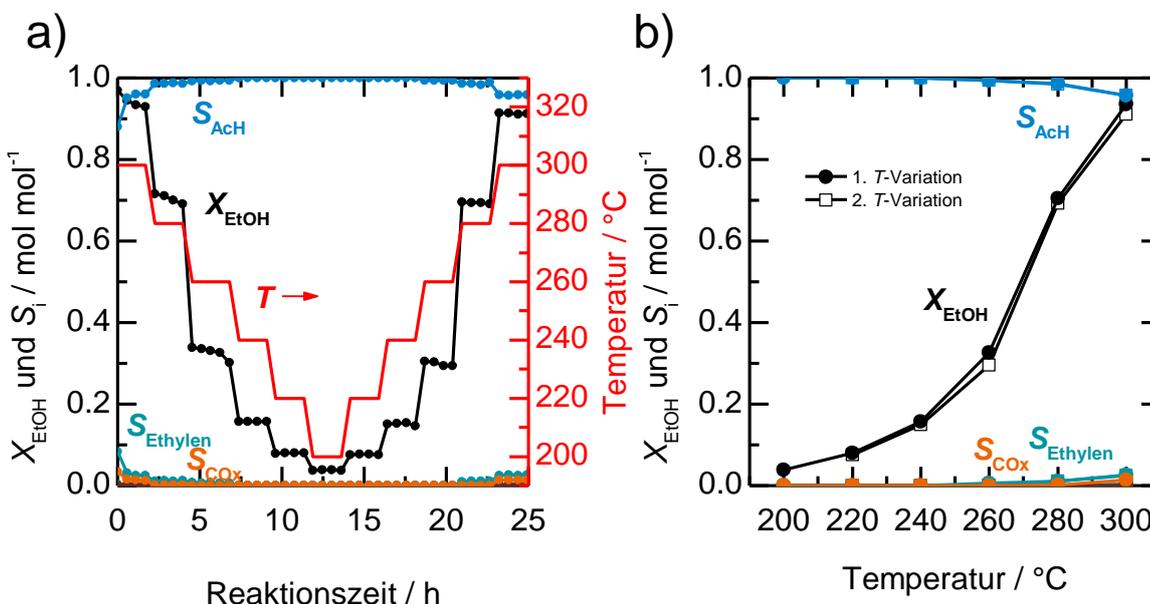


Abbildung 24: Ethanol-ODH an V_2O_5 : **a)** Zeitlicher Verlauf des Umsatzes an Ethanol (EtOH) und der Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten Acetaldehyd (AcH), Ethylen und CO_x während einer Temperaturvariation und **b)** Werte des Umsatzes an Ethanol und Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten, nachdem jede Temperatur für 2 h gehalten wurde (geschlossene Kreise: Erste Variation (Temperaturerniedrigung), offene Quadrate: Zweite Variation (Temperaturerhöhung)). (5 Vol.-% Ethanol, 10 Vol.-% O_2 , Rest: He; Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP), $m_{Kat} = 25 \text{ mg}$, Analytik: GC).

Post mortem Charakterisierung des V_2O_5

Das V_2O_5 wurde nach dem Test als Methanol-ODH-Katalysator *post mortem* charakterisiert, um Einblicke in mögliche strukturelle Veränderungen des Materials zu erhalten. Die Röntgenpulverdiffraktogramme des V_2O_5 vor und nach der Katalyse (gekennzeichnet mit „NR“) sind in Abbildung 25a zu sehen. Im Diffraktogramm des V_2O_5 nach der ODH-Reaktion sind unbekannte Reflexe bei Beugungswinkeln von 7,4, 25,7 und 50,4 ° (2θ) zu sehen. Diese Reflexe können nicht ohne weiteres einer literaturbekannten Struktur eines Vanadiumoxids zugeordnet werden. Da außer diesen breiten Reflexen keine weiteren Reflexe sichtbar sind, ist von einem hohen amorphen Anteil dieser Probe auszugehen. Die scharfen V_2O_5 -Reflexe des Ausgangsmaterials sind nach der Reaktion nicht mehr vorhanden.

Abbildung 25b zeigt die Raman-Spektren der V_2O_5 -Probe vor und nach Anwendung als ODH-Katalysator. Die in blau gekennzeichneten V_2O_5 -Banden sind auch im Spektrum der Probe nach der Reaktion enthalten. Zusätzlich sind Banden bei Raman-Verschiebungen von 887, 909 und 945 cm^{-1} zu sehen. Diese Banden weisen auf gemischtvalente Oxide wie V_3O_7 oder V_6O_{13} hin.^[20,71,75,220] Eine eindeutige Zuordnung ist an dieser Stelle nicht möglich. Zusätzlich ist eine unbekannte Bande bei 755 cm^{-1} zu sehen. Die Vanadylbande bei ca. 1000 cm^{-1} spaltet sich im Spektrum der V_2O_5 NR-Probe in zwei Banden bei 994 und 1008 cm^{-1} auf, was ebenfalls ein Hinweis auf amorphe Strukturen ist.^[221]

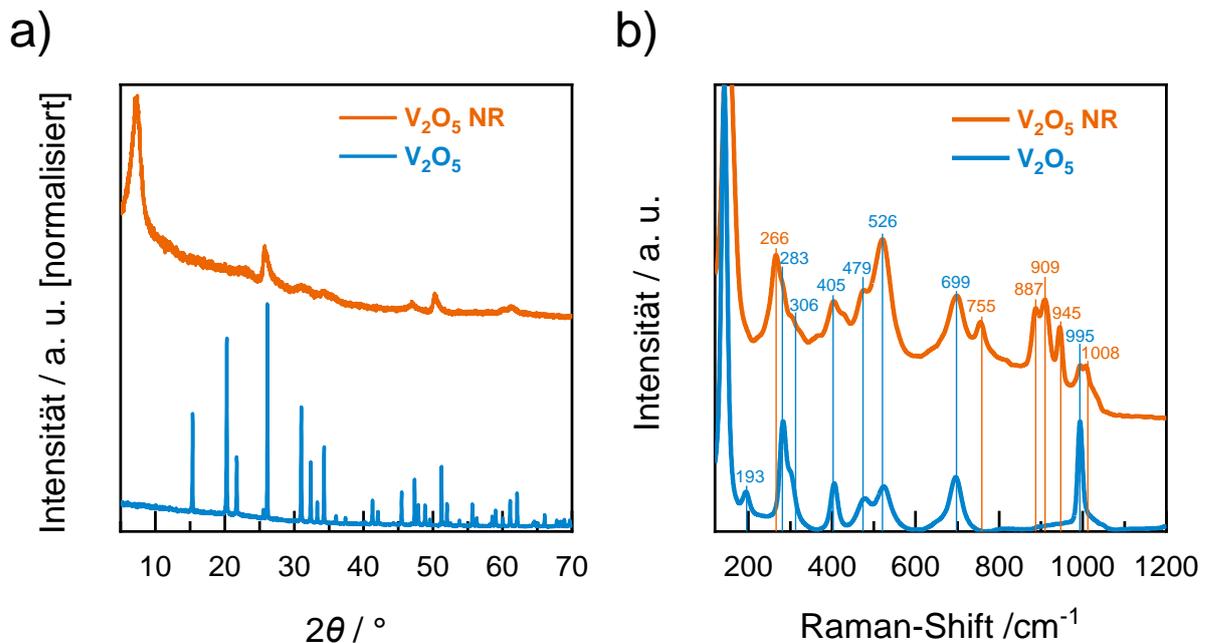


Abbildung 25: a) Röntgenpulverdiffraktogramme des V_2O_5 vor (blau) und nach Anwendung als ODH-Katalysator (orange) und b) Raman-Spektren (532 nm) des V_2O_5 vor (blau) und nach Anwendung als ODH-Katalysator (orange).

Die *post mortem* Charakterisierung des V_2O_5 zeigt strukturelle Änderungen. Die kristalline V_2O_5 -Struktur ist nach der Reaktion nicht mehr vorhanden. Der amorphe Anteil in der Probe scheint zugenommen zu haben und eine eindeutige Zuordnung der breiten Reflexe im XRD ist nicht möglich. Da die Eindringtiefe des VIS-Raman-Lasers mit einer Wellenlänge von 532 nm im Bereich 100-300 nm liegen sollte, werden durch die Raman-Spektroskopie sowohl Informationen des Bulks als auch der Oberfläche des Materials erhalten.^[222-224] Hier könnten die Banden zwischen 860 und 950 cm^{-1} auf eine partielle Reduktion des Materials hinweisen.

5.1.3 Vanadium(IV)oxid

Charakterisierung

Die als Referenzmaterial verwendete VO_2 -Probe wurde zunächst mittels XRD und Raman-Spektroskopie charakterisiert. Das Röntgenpulverdiffraktogramm ist in Abbildung 26a zu sehen. Alle Reflexe im Diffraktogramm lassen sich der M1-Phase des VO_2 zuordnen. Diese M1-Phase ist die bei Raumtemperatur typische Phase des VO_2 und kristallisiert in einer monoklinen, verzerrten Rutil-Struktur ($P2_1/c$).^[225]

Das Raman-Spektrum der VO₂-Probe ist in Abbildung 26b gezeigt. Zusätzlich ist zum Vergleich das Spektrum des V₂O₅ dargestellt. Das Spektrum des VO₂ beinhaltet Banden, die dem V₂O₅ zugeordnet werden können (991, 699, 514, 403, 144 cm⁻¹). Darüber hinaus sind zusätzlich Banden bei 223 und 261 cm⁻¹ sowie schwache Signale bei 612 und 825 cm⁻¹ zu sehen. Diese können VO₂ in der M1-Phase (P2₁/c) zugeordnet werden.^[71] Das Raman-Spektrum der VO₂-Probe wurde an Luft auf einem Saphirglas-Objektträger aufgenommen. Daher ist es möglich, dass aufgrund des Energieeintrags des Raman-Lasers die Oberfläche des Materials oxidiert wurde, was zur Bildung von V₂O₅ führen kann. Dies würde beispielsweise die für V₂O₅ charakteristische Vanadyl-Bande bei 991 cm⁻¹ erklären.

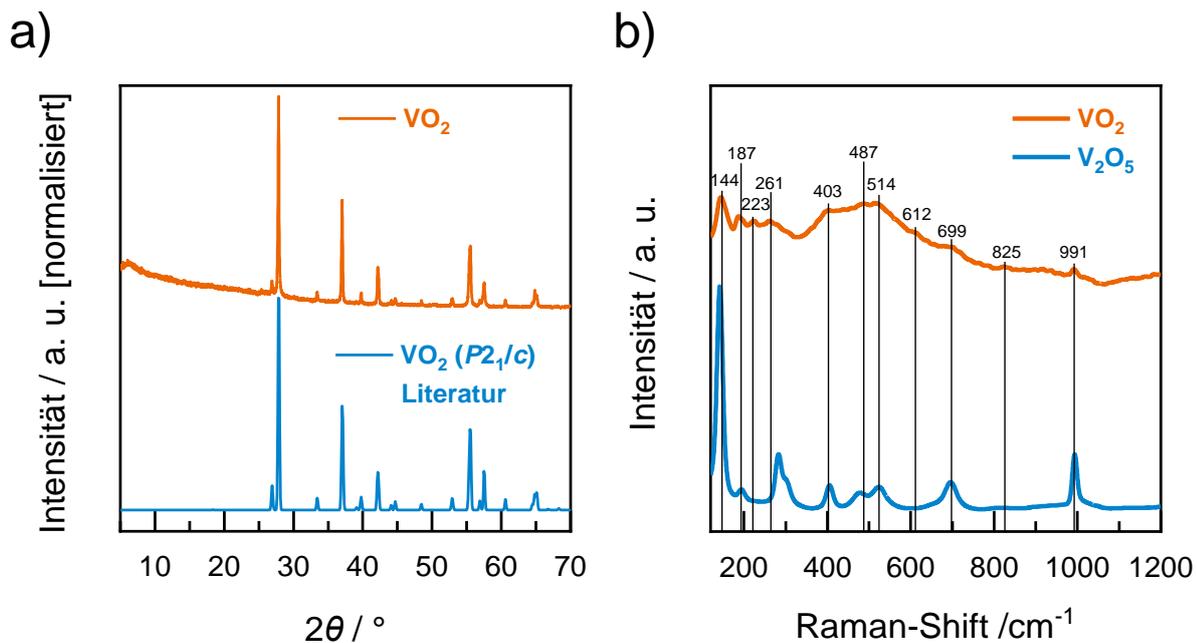


Abbildung 26: Charakterisierung des VO₂: **a)** Röntgenpulverdiffraktogramm der VO₂-Probe (orange) sowie ein Literaturdiffraktogramm für VO₂ in P2₁/c (blau)^[225], **b)** Raman-Spektrum (532 nm) der VO₂-Probe (orange) sowie des V₂O₅ (blau) zum Vergleich.

Zusätzlich wurde die Oberfläche des VO₂ mittels N₂-Physisorption bestimmt. Die Sorptionsisotherme ist im Anhang in Abbildung 105 gezeigt. Die nach der MBET-Methode ermittelte spezifische Oberfläche beträgt 9,6 m² g⁻¹.

Methanol- und Ethanol-ODH an VO₂

Zur Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von VO₂ in der oxidativen Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd wurden 20 mg VO₂ als Katalysator eingesetzt. Der Umsatz an Methanol sowie die Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten während einer Temperaturvariation im Bereich zwischen 240 und 320 °C sind in Abbildung 27a zu sehen. Abbildung 27b zeigt die Werte des Umsatzes und der Selektivitäten für jede Reaktionstemperatur, nachdem diese für jeweils 2 h gehalten wurde.

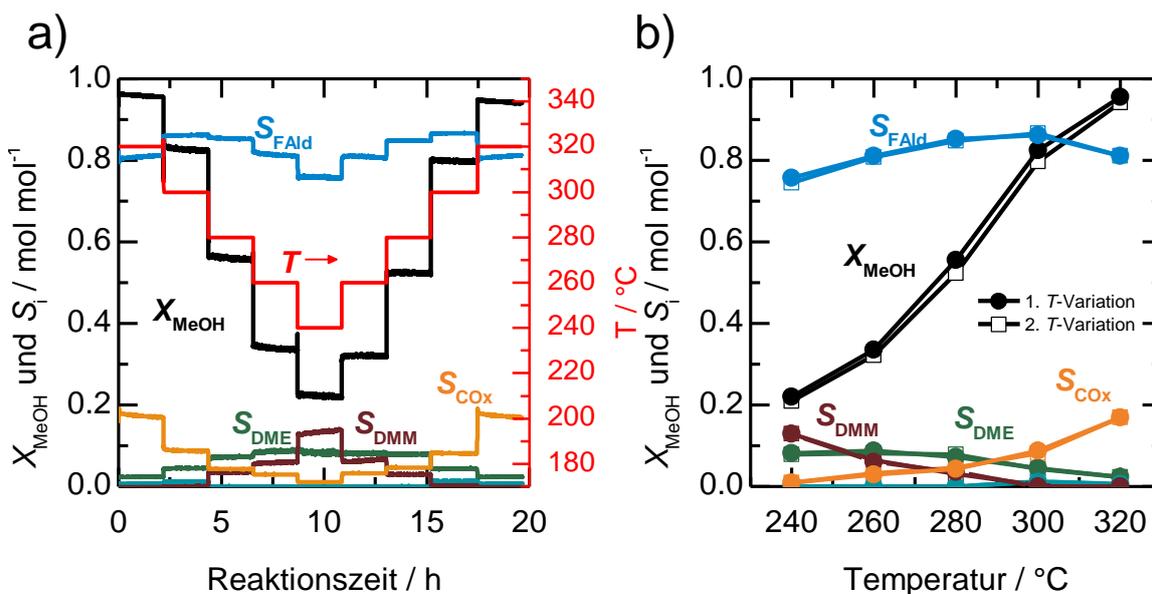


Abbildung 27: Methanol-ODH an VO_2 : **a)** Zeitlicher Verlauf des Umsatzes an Methanol (MeOH) und der Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten Formaldehyd (FAld), Dimethylether (DME), Dimethoxymethan (DMM) und CO_x während einer Temperaturvariation und **b)** Werte des Umsatzes an Methanol und Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten, nachdem jede Temperatur für 2 h gehalten wurde (geschlossene Kreise: Erste Variation (Temperaturerniedrigung), offene Quadrate: Zweite Variation (Temperaturerhöhung)). (10 Vol.-% MeOH, 10 Vol.-% O_2 , Rest: He; Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP), $m_{\text{Kat}} = 20 \text{ mg}$, Analytik: MS).

Bei $320 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt der Umsatz an Methanol $95,5 \%$ und die Formaldehyd-Selektivität beträgt $81,1 \%$. Somit ergibt sich eine Formaldehyd-Ausbeute von $77,5 \%$ und eine massenbezogene Produktivität von $53,8 \text{ mmol}_{\text{FAld}} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{Kat}}^{-1}$. Als Hauptnebenprodukt wird CO_x gebildet (17%). Bei Verringerung der Reaktionstemperatur sinkt der Umsatz an Methanol und DME sowie DMM sind die Hauptnebenprodukte. Bei $240 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt der Umsatz $22,0 \%$ und die Formaldehyd-Selektivität liegt bei $75,7 \%$. Die Selektivitäten zu DME und DMM erreichen bei $240 \text{ }^\circ\text{C}$ Werte von $8,2 \%$ und $13,1 \%$. Die höchste Formaldehyd-Selektivität von $86,2 \%$ wird bei einer Temperatur von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Umsatz von $82,4 \%$ erreicht. Bei höheren Temperaturen und Umsätzen verringert die Folgeoxidation zu CO_x die Aldehyd-Selektivität und bei geringeren Umsätzen konkurriert die Folgereaktion zu DMM aufgrund langsamer Desorption des gebildeten Aldehyds.

Bei genauer Betrachtung des Verlaufes des Umsatzes in Abbildung 27a ist für nahezu jede Temperaturstufe eine leichte Desaktivierung des Katalysators zu erkennen. Bei der zweiten Reaktionsperiode bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ stellte sich ein Umsatz von $79,7 \%$ ein, wohingegen dieser im ersten Lauf noch $82,4 \%$ betrug. Dies können erste Anzeichen einer Katalysatordeaktivierung sein.

Zusätzlich wurde VO_2 auch als Katalysator in der ODH von Ethanol zu Acetaldehyd eingesetzt. Der zeitliche Verlauf des Umsatzes an Ethanol sowie der Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten während einer Temperaturvariation zwischen 200 und $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ist in Abbildung 28a zu sehen. Die Werte des Umsatzes und der Selektivitäten in Abhängigkeit zur Reaktionstemperatur (nachdem diese für je 2 h gehalten wurde) sind in Abbildung 28b gezeigt. Mit 20 mg VO_2 werden bei 300 und $280 \text{ }^\circ\text{C}$ Umsätze $> 96 \%$ erreicht. Die Acetaldehyd-Selektivitäten betragen bei diesen Temperaturen $70,3$ bzw. $79,3 \%$ und Essigsäure sowie CO_x sind die Hauptnebenprodukte. Bei $260 \text{ }^\circ\text{C}$ wird mit $84,2 \%$ die höchste Acetaldehyd-Ausbeute erreicht ($X_{\text{EtOH}} = 92,6 \%$ und $S_{\text{ACH}} = 91,6 \%$). Bei Verringerung der Reaktionstemperatur ist ein Anstieg in der Acetaldehyd-Selektivität zu erkennen, sodass diese bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem

Ethanol-Umsatz von 7,8 % einen Wert von 98,8 % erreicht. Bei niedrigen Temperaturen werden neben Acetaldehyd geringe Mengen Ethylacetat und CO_x detektiert. Dies unterscheidet das VO_2 von den zuvor untersuchten $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ und V_2O_5 , welche bei Umsätzen $< 50\%$ eine Acetaldehyd-Selektivität von 100% zeigten.

Eine Desaktivierung, wie sie zuvor in der ODH von Methanol beobachtet wurde, konnte für dieses Experiment in der Ethanol-ODH nicht beobachtet werden. Bei erneutem Einstellen der höheren Reaktionstemperaturen werden (mit Ausnahme der $240\text{ }^\circ\text{C}$) nahezu die Werte der ersten Temperaturvariation erreicht.

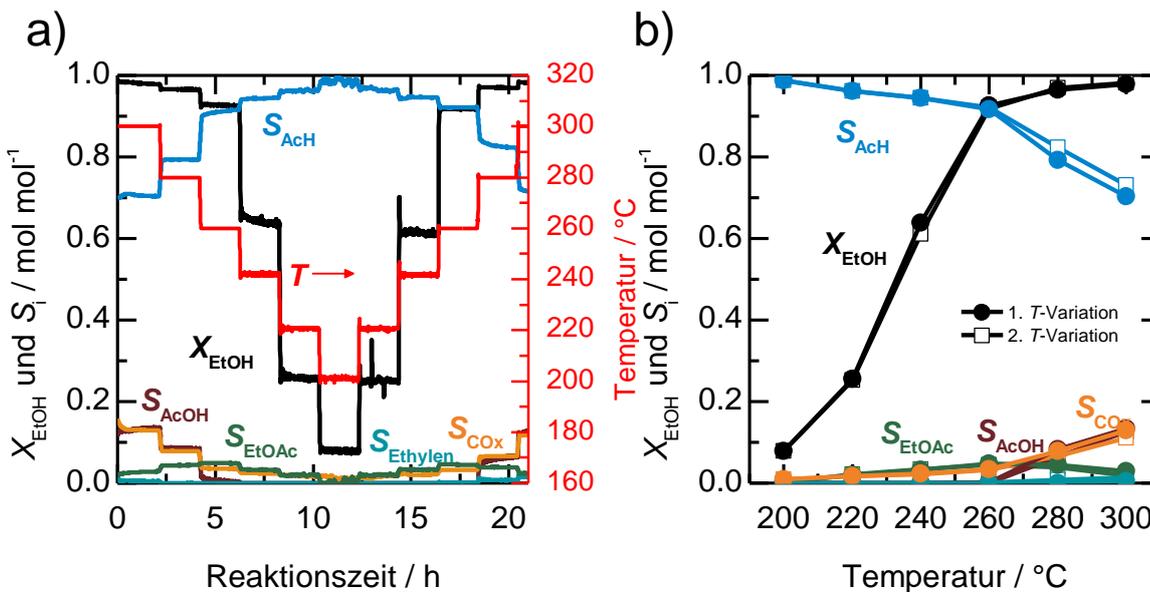


Abbildung 28: Ethanol-ODH an VO_2 : **a)** Zeitlicher Verlauf des Umsatzes an Ethanol (EtOH) und der Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten Acetaldehyd (AcH), Essigsäure (AcOH), Ethylacetat (EtOAc), Ethylen und CO_x während einer Temperaturvariation und **b)** Werte des Umsatzes an Ethanol und Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten, nachdem jede Temperatur für 2 h gehalten wurde (geschlossene Kreise: Erste Variation (Temperaturerniedrigung), offene Quadrate: Zweite Variation (Temperaturerhöhung)). (5 Vol.-% Ethanol, 10 Vol.-% O_2 , Rest: He; Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP), $m_{\text{Kat}} = 20\text{ mg}$, Analytik: MS).

Post mortem Charakterisierung des VO_2

Das VO_2 wurde nach der Temperaturvariation in der Methanol-ODH erneut mittels XRD und Raman-Spektroskopie charakterisiert. Die Röntgenpulverdiffraktogramme des VO_2 vor und nach der Katalyse sind in Abbildung 29a zu sehen. Die Reflexe im Diffraktogramm des frischen VO_2 konnten mittels Literaturdiffraktogrammen eindeutig der Struktur des $\text{VO}_2(\text{M})$ zugeordnet werden.^[225] Auch nach der Reaktion sind die Reflexe des $\text{VO}_2(\text{M})$ erhalten. Zusätzlich ist ein neuer, unbekannter Reflex von geringer Intensität bei einem Beugungswinkel von $25,5^\circ$ (2θ) zu sehen.

Abbildung 29b zeigt die Raman-Spektren des VO_2 vor und nach Anwendung als ODH-Katalysator. Das *post mortem* Spektrum weist ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis auf. Die Banden bei $143, 193, 283, 303, 405, 479, 524, 696$ und 993 cm^{-1} können V_2O_5 zugeordnet werden.^[71] Das Spektrum zeigt zusätzlich Banden bei $835, 874$ und 932 cm^{-1} . Nach ZHANG *et al.* sprechen diese Banden für eine Mischung der Vanadiumoxide $\text{VO}_2, \text{V}_3\text{O}_{13}$ und V_2O_5 .^[226] Andere Autoren sehen in diesen Banden einen Hinweis auf das gemischtvalente Oxid V_3O_7 .^[71,75,220] Da XRD vorwiegend Informationen aus dem Bulk des Materials liefert, ist davon auszugehen, dass nach der ODH-Reaktion das Material im Bulk noch immer aus kristallinem $\text{VO}_2(\text{M})$ besteht. In

oberflächennahen Regionen hat sich ein Gemisch verschiedener Vanadiumoxide mit Oxidationszahlen zwischen +4 und +5 ausgebildet. Dies ist ein Unterschied zum V_2O_5 , welches während der ODH-Reaktion starken strukturellen Veränderungen im Bulk bis hin zu einer nicht eindeutig identifizierbaren Struktur unterworfen war.

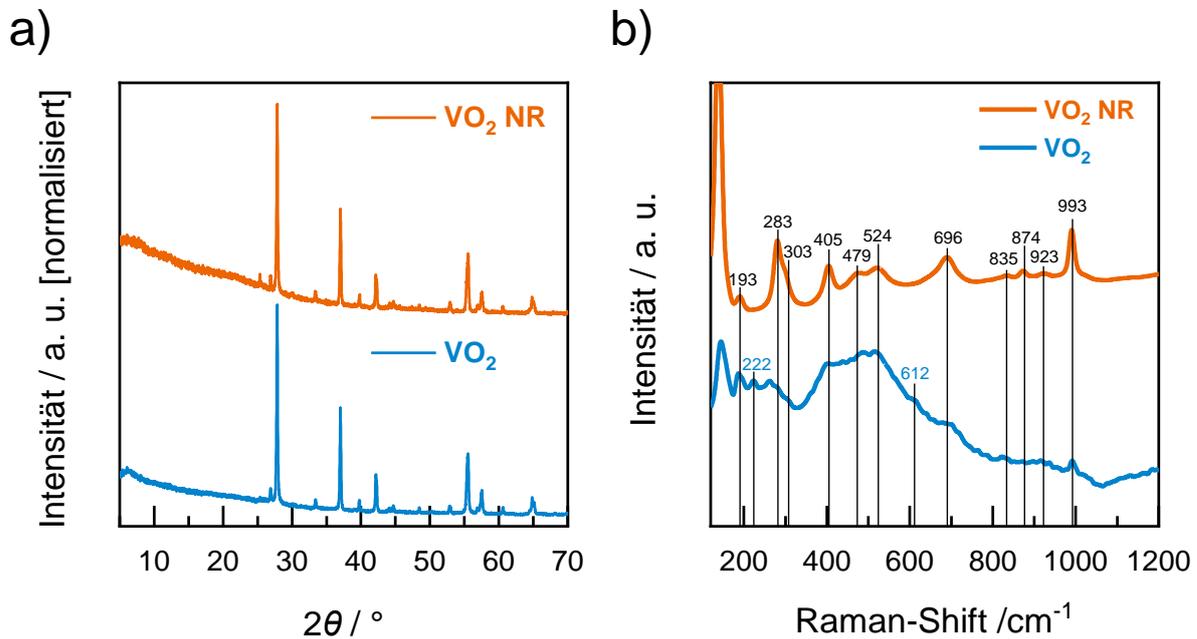


Abbildung 29: a) Röntgenpulverdiffraktogramme des VO_2 vor (blau) und nach Anwendung als ODH-Katalysator (orange) und b) Raman-Spektren (532 nm) des VO_2 vor (blau) und nach Anwendung als ODH-Katalysator (orange).

5.1.4 Geträgertes Vanadiumoxid $VO_x/SBA-15$

Charakterisierung

Als weiteres Referenzmaterial wurde von Leon Schumacher aus der Forschungsgruppe von Prof. Dr. Christian Hess ein auf mesoporösem Silica (SBA-15) geträgertes Vanadiumoxid hergestellt. Hierzu wurde das Trägermaterial SBA-15 ($SSA = 697 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) mittels *incipient wetness*-Verfahren imprägniert. Es wurde mit 1 V nm^{-2} eine Vanadiumbeladung angestrebt, welche unterhalb der Monolagenbeladung ($\sim 2,5 \text{ V nm}^{-2}$ für VO_x/SiO_2 [58]) liegt, um die Ausbildung von kristallinem V_2O_5 zu verhindern. Dies entspricht bei einer spezifischen Oberfläche des Trägermaterials von $697 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ einem Massenanteil an Vanadium von 5,9 Gew.-%. Der tatsächliche Massenanteil an Vanadium des synthetisierten $VO_x/SBA-15$ wurde mittels ICP-OES bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 12 zu sehen und liegt mit 5,6 Gew.-% nahe an dem angestrebten theoretischen Anteil für 1 V nm^{-2} .

Tabelle 12: Theoretischer Massenanteil an Vanadium für eine Vanadiumbeladung von 1 V nm^{-2} und der mittels ICP-OES bestimmte tatsächliche Massenanteil an Vanadium.

	Theoretisch (1 V nm^{-2})	Praktisch (ICP-OES)
Massenanteil V / Gew.-%	5,9	5,6

Zusätzlich wurde das synthetisierte $VO_x/SBA-15$ mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Das Raman-Spektrum ist in Abbildung 30 gezeigt. Die Raman-Bande bei 1028 cm^{-1} kann der Vanadyl-Schwingung eines isolierten VO_4 -Tetraeders zugeschrieben werden. [227] Zusätzlich sind im Spektrum weitere Banden bei 994 , 704 , 479 , und 268 cm^{-1} zu sehen, welche auf kristallines V_2O_5 oder auf polymere VO_x -Spezies hinweisen. [71,227]

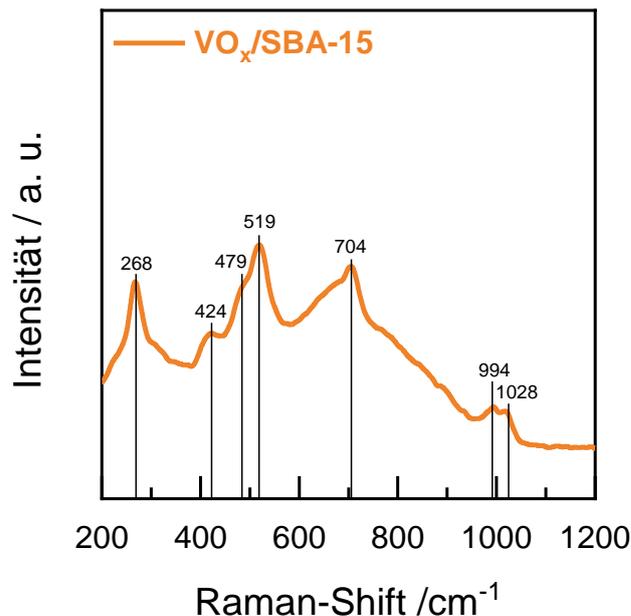


Abbildung 30: Raman-Spektrum (532 nm) des geträgerten VO_x/SBA-15.

Die Oberfläche des VO_x/SBA-15 wurde mittels N₂-Physisorption untersucht. Die Sorptionsisotherme ist im Anhang in Abbildung 106 zu sehen. Die Oberfläche des Katalysators wurde nach der MBET-Methode bestimmt und betrug 677 m² g⁻¹. Die ausgeprägte Hysterese der Sorptionsisotherme weist auf die für das Trägermaterial SBA-15 typischen Poren im Größenbereich der Mesoporen (5-15 nm) hin.^[228]

Methanol- und Ethanol-ODH an VO_x/SBA-15

Da das Material VO_x/SBA-15 ein in der Literatur bekannter Katalysator für ODH-Reaktionen ist, wurde dieses Material auch in dieser Arbeit stellvertretend für die Klasse der geträgerten Vanadiumoxide als Referenzmaterial ausgewählt. Abbildung 31a zeigt den zeitlichen Verlauf des Umsatzes an Methanol sowie die Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten während einer Temperaturvariation zwischen 280 und 320 °C. Die Werte des Umsatzes und der Selektivitäten nach jeweils 2 h sind für jede Reaktionstemperatur in Abbildung 31b gezeigt. Bei 320 °C werden mit 56 mg des VO_x-SBA-15 ein Umsatz an Methanol von 19,0 % erreicht. Die Selektivität zu Formaldehyd beträgt 87,7 % und die Hauptnebenprodukte sind DME (7,1 %), DMM (4,2 %) und CO_x (0,9 %). Wie zuvor für die anderen Referenzkatalysatoren beschrieben, steigt bei Verringerung der Reaktionstemperatur auf 280 °C auch für VO_x/SBA-15 die Selektivität zu DMM (320 °C: 4,2 %; 280 °C: 40,0 %) an. Zusätzlich ist ein Anstieg in der DME-Selektivität zu beobachten (320 °C: 7,1 %; 280 °C: 33,0 %).

Beim erneuten Einstellen von 320 °C ist der Umsatz mit 15,2 % auf einem niedrigeren Niveau als beim ersten Einstellen dieser Temperatur (19,0 %), was für eine Desaktivierung des Materials spricht. Dies wird auch bei Betrachtung der offenen Symbole in Abbildung 31b deutlich.

Aufgrund der geringen Umsätze ist ein Vergleich der Selektivitäten mit den anderen Referenzmaterialien nur bedingt möglich. Eine Erhöhung des Umsatzes bei den gewählten Temperaturen durch eine größere Katalysatormasse war aufgrund apparativer Probleme nicht möglich. Eine weitere Erhöhung der eingesetzten Katalysatormasse führte aufgrund der geringen Schüttdichte des VO_x/SBA-15 zu Druckverlustproblemen und war mit dem genutzten Quarzglasreaktor mit 4 mm Innendurchmesser nicht realisierbar.

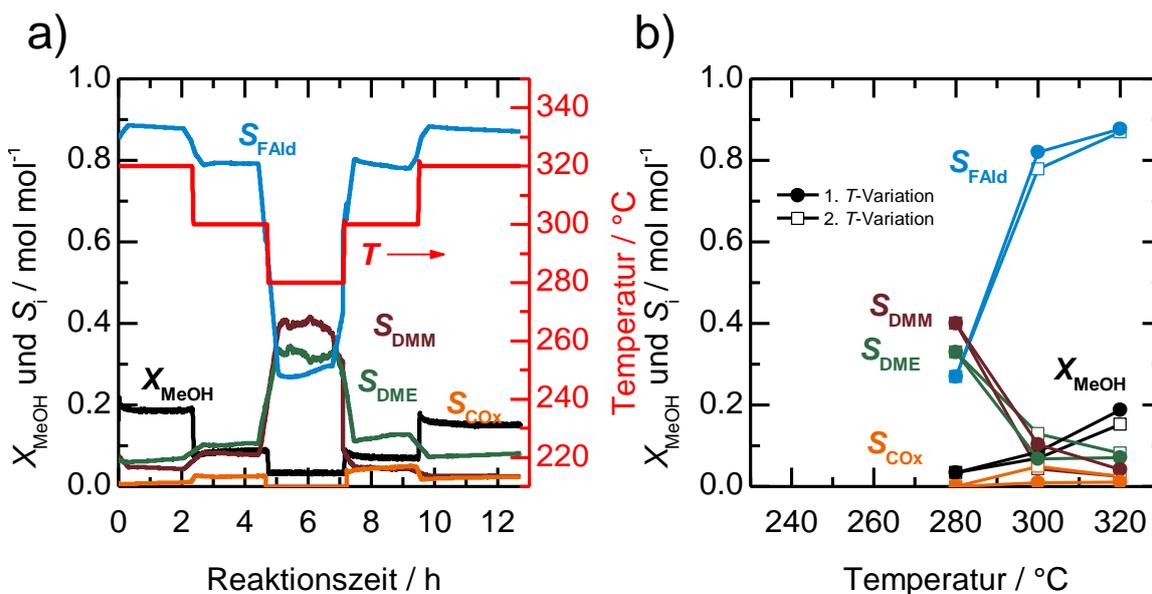


Abbildung 31: Methanol-ODH an $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$: **a)** Zeitlicher Verlauf des Umsatzes an Methanol (MeOH) und der Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten Formaldehyd (FAld), Dimethylether (DME), Dimethoxymethan (DMM) und CO_x während einer Temperaturvariation und **b)** Werte des Umsatzes an Methanol und Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten, nachdem jede Temperatur für 2 h gehalten wurde (geschlossene Kreise: Erste Variation (Temperaturerniedrigung), offene Quadrate: Zweite Variation (Temperaturerhöhung)). (10 Vol.-% MeOH, 10 Vol.-% O_2 , Rest: He; Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP), $m_{\text{Kat}} = 56 \text{ mg}$, Analytik: MS).

Neben der ODH von Methanol wurde der Katalysator auch in der ODH von Ethanol auf seine katalytischen Eigenschaften untersucht. Der zeitliche Verlauf des Umsatzes an Ethanol sowie der Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten während einer Temperaturvariation (200-280 $^{\circ}\text{C}$) an 56 mg $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ sind in Abbildung 32a zu sehen. Abbildung 32b zeigt die Werte des Umsatzes und der Selektivitäten in Abhängigkeit zur Temperatur, nachdem jede Temperatur für 2 h gehalten wurde. Bei 280 $^{\circ}\text{C}$ beträgt der Umsatz an Ethanol 51,9 % und die Selektivität zu Acetaldehyd erreicht 84,5 %. Mit einer Selektivität von 13,5 % ist Ethylen das Hauptnebenprodukt. Auch bei geringeren Temperaturen und Umsatzgraden von beispielsweise 14,0 % bei 240 $^{\circ}\text{C}$ wird Ethylen als Nebenprodukt detektiert (4,8 %). Dies unterscheidet $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ von den bisher untersuchten Referenzmaterialien $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ und V_2O_5 , welche erst bei Umsatzgraden oberhalb von 80 % ungewünschte Nebenprodukte formten. Aus Abbildung 32a und Abbildung 32b wird zusätzlich deutlich, dass der Katalysator unter den angewandten Versuchsbedingungen desaktiviert. Beim erneuten Einstellen der höheren Reaktionstemperaturen wird der Ausgangswert des Umsatzes nicht mehr erreicht. Dieser liegt beispielsweise bei 280 $^{\circ}\text{C}$ zu Beginn bei 51,9 % und erreicht beim erneuten Einstellen von 280 $^{\circ}\text{C}$ nur noch 38,5 %.

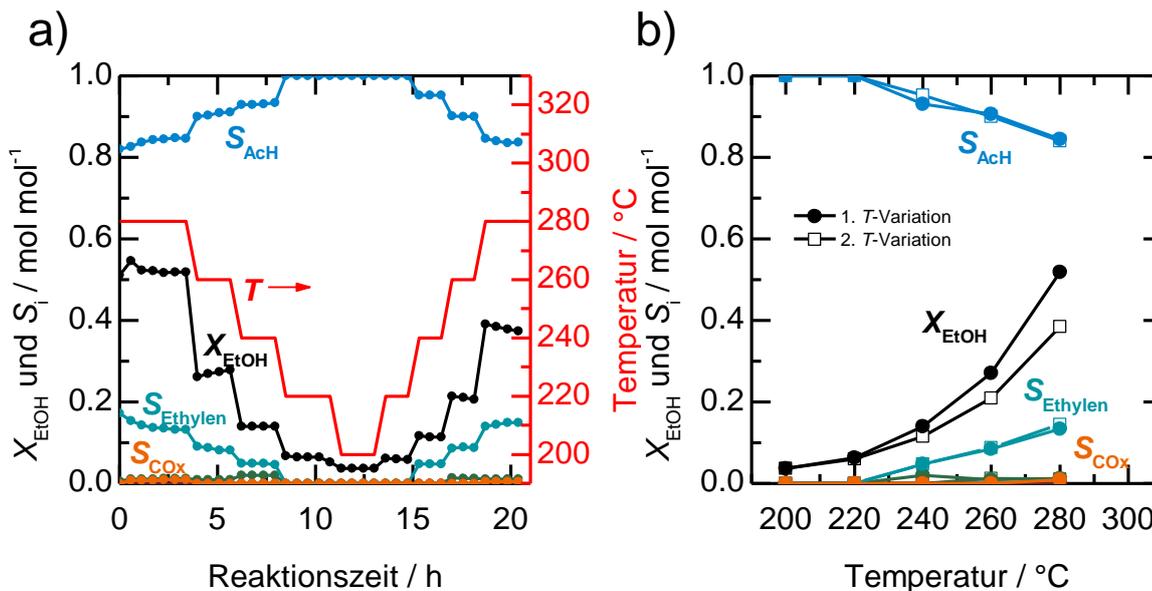


Abbildung 32: Ethanol-ODH an $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$: **a)** Zeitlicher Verlauf des Umsatzes an Ethanol (EtOH) und der Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten Acetaldehyd (AcH), Ethylen und CO_x während einer Temperaturvariation und **b)** Werte des Umsatzes an Ethanol und Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten, nachdem jede Temperatur für 2 h gehalten wurde (geschlossene Kreise: Erste Variation (Temperaturerniedrigung), offene Quadrate: Zweite Variation (Temperaturerhöhung)). (5 Vol.-% Ethanol, 10 Vol.-% O_2 , Rest: He; Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP), $m_{\text{Kat}} = 56 \text{ mg}$, Analytik: GC).

Post mortem Charakterisierung

Nachdem das $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ als Katalysator für die Temperaturvariation in der Methanol-ODH eingesetzt wurde, wurde dieses erneut mittels ICP-OES und Raman-Spektroskopie charakterisiert. Der mittels ICP-OES bestimmte Massenanteil an Vanadium ist für den Katalysator vor und nach der ODH-Reaktion in Tabelle 13 zu sehen.

Tabelle 13: Mittels ICP-OES bestimmte Massenanteile an Vanadium für den $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ -Katalysator vor und nach Anwendung als Katalysator in der ODH (NR).

Probe	Massenanteil V / Gew.-%
$\text{VO}_x/\text{SBA-15}$	5,6
$\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ NR	4,3

Nach dem Test als ODH-Katalysator ist der Massenanteil an Vanadium von 5,6 auf 4,3 Gew.-% gesunken. Diese Beobachtung könnte eine Erklärung für die während der Methanol-ODH beobachtete Desaktivierung des Katalysators liefern. Neben Molybdän ist auch für Vanadium bekannt, dass sich unter ODH-Bedingungen volatile Vanadiumverbindungen ausbilden können, welche sublimieren und zu einem Austrag von Vanadium führen können.^[229]

Das Raman-Spektrum des synthetisierten $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ sowie das der Probe nach der ODH-Reaktion ist in Abbildung 33 zu sehen. Das *post mortem* Spektrum weist ein schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis auf. Die Banden bei 268, 424, 479, 519, 994 und 1028 cm^{-1} , welche im Spektrum des frischen Katalysators gefunden wurden, sind auch im Spektrum des Katalysators nach dem ODH-Test zu finden. Zusätzlich ist eine breite Bande im Bereich zwischen 890 und 945 cm^{-1} zu sehen. Diese Bande ähnelt den drei Peaks im Spektrum des V_2O_5 nach der ODH-Reaktion und könnte erneut Hinweise auf gemischtvalente Oxide geben.

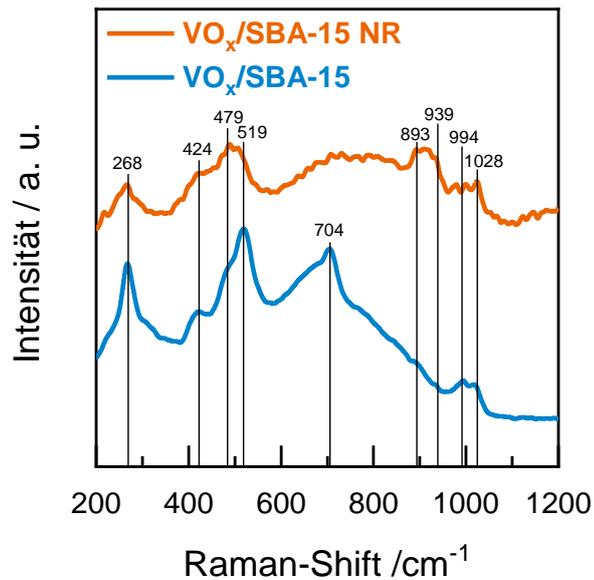


Abbildung 33: Raman-Spektrum (532 nm) des hergestellten geträgerten VO_x/SBA-15 (blau) sowie des VO_x/SBA-15 nach Anwendung als ODH-Katalysator (orange).

Die Charakterisierung mittels ICP-OES lässt den Schluss zu, dass Vanadium während der ODH-Reaktion aus dem Katalysator ausgetragen wurde. Die Vanadyl-Bande von kristallinem V₂O₅ (994 cm⁻¹) ist im Spektrum nach der Reaktion im Verhältnis zur Vanadyl-Bande der isolierten VO_x-Spezies (1028 cm⁻¹) weniger stark ausgeprägt. Dies ermöglicht die Hypothese, dass unter ODH-Bedingungen kristallines V₂O₅ zu gemischtvalenten Spezies reduziert wurde, welche die Banden zwischen 890 und 950 cm⁻¹ verursachen.

5.2 Synthese und Charakterisierung poröser Vanadiumcarbide

Im Rahmen dieser Arbeit wurden poröse Vanadiumcarbide hergestellt, charakterisiert und für die Anwendung als ODH-Katalysatoren aktiviert. Eine untersuchte Stoffklasse ist das $V_4C_3T_x$ -MXen, welches ein zweidimensionales Vanadiumcarbide ist. Dieses MXen wurde als multi-layer MXen, als MXen-Aerogel und als auf SiO_2 geträgertes MXen untersucht. Des Weiteren wurde mittels eines Templat-Verfahrens eine weitere Reihe an Ruß-abgeleiteten, porösen Vanadiumcarbiden hergestellt.

5.2.1 Multi-layer $V_4C_3T_x$ -MXen

Synthese und Charakterisierung des multi-layer $V_4C_3T_x$ -MXen

Das multi-layer $V_4C_3T_x$ -MXen wurde von Dr. Christopher Shuck aus der Forschungsgruppe von Prof. Dr. Yury Gogotsi an der Drexel University in Philadelphia aus der entsprechenden MAX-Phase hergestellt. Der Buchstabe T in der angegebenen Summenformel beschreibt die Terminierung durch Oberflächengruppen wie -F, -OH oder =O. Vor Verwendung als ODH-Katalysator wurde das multi-layer MXen charakterisiert. Abbildung 34 zeigt das gemessene Röntgenpulverdiffraktogramm des multi-layer $V_4C_3T_x$ -MXens, das der V_4AlC_3 MAX-Phase, welche als Ausgangsmaterial diente, sowie ein Referenzdiffraktogramm von V_8C_7 aus der ICSD-Datenbank.^[230]

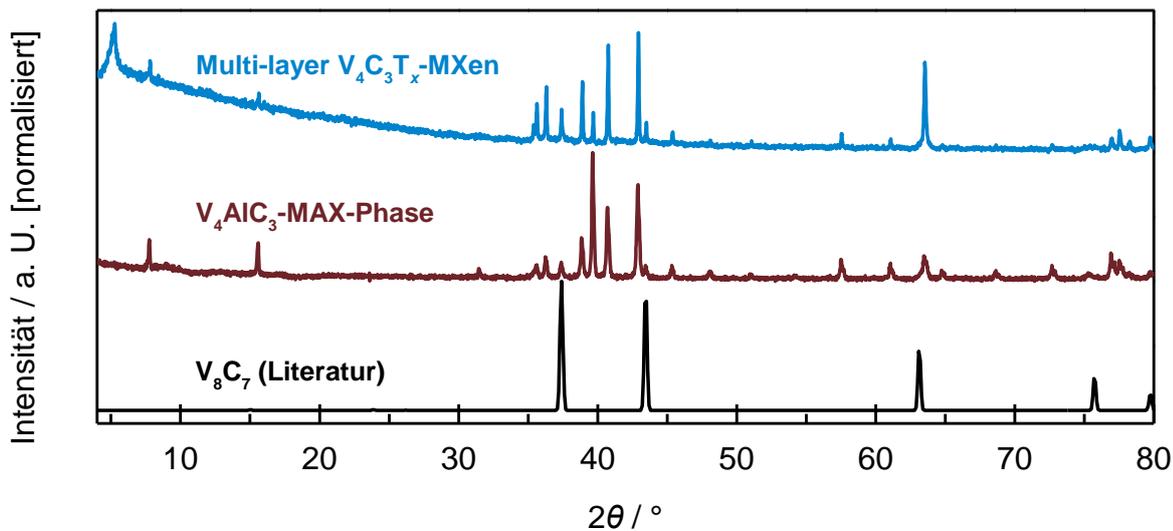


Abbildung 34: Röntgenpulverdiffraktogramme des multi-layer $V_4C_3T_x$ (blau), der V_4AlC_3 MAX-Phase (braun) und sowie von V_8C_7 als Literaturreferenz aus der ICSD Datenbank (schwarz).^[230]

Das Diffraktogramm des multi-layer MXens zeigt Reflexe bei kleinen Beugungswinkeln von 7,8 und 15,6° (2θ), welchen den (002) und (004)-Ebenen der V_4AlC_3 MAX-Phase zuzuordnen sind.^[230] Auch die Reflexe im Bereich der Beugungswinkel zwischen 35 und 45° (2θ) können der MAX-Phase zugeordnet werden ((101), (102), (103), etc.).^[230] Neben den genannten MAX-Phasen-Reflexen ist jedoch ein neuer, breiter Reflex bei 2θ von 5,2° zu beobachten. Dieser kann der (002)-Ebene des $V_4C_3T_x$ -MXens zugeordnet werden.^[231] Auch die hohe Intensität des (110)-Reflexes bei 63,5° (2θ) lässt auf die Bildung des MXens schließen.^[231] Zusätzlich ist ein kleiner Reflex bei 43,4° (2θ) zu erkennen, welcher durch Verunreinigungen von V_8C_7 verursacht werden könnte. Zusammenfassend lässt sich aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm schließen, dass die Umsetzung der V_4AlC_3 MAX Phase zum $V_4C_3T_x$ nicht vollständig abgelaufen ist. Das Material besteht aus dem gewünschten MXen, nicht umgesetzter MAX-Phase sowie Verunreinigungen von V_8C_7 .

Um quantitative Aussagen über die Menge an verbleibender MAX-Phase in der Probe treffen zu können, wurde der Gehalt an Vanadium und Aluminium mittels ICP-OES bestimmt. Durch Berechnung des Verhältnisses von Aluminium zu Vanadium kann der Anteil an verbleibender MAX-Phase in der Probe berechnet werden. In einem reinen MXen müsste das Stoffmengenverhältnis von Aluminium zu Vanadium entsprechend der Summenformel $V_4C_3T_x$ gleich Null sein. Für eine reine MAX-Phase müsste das Al/V-Verhältnis entsprechend der Summenformel V_4AlC_3 0,25 ergeben. Die ICP-OES-Analyse ergab ein Al/V-Verhältnis von 0,166. Aus dem Verhältnis lässt sich die theoretische Summenformel von $V_4Al_{0,67}C_yT_x$ berechnen. Somit wird deutlich, dass das multi-layer $V_4C_3T_x$ einen nicht zu vernachlässigenden Anteil des Ausgangsmaterials V_4AlC_3 beinhaltet. Zusätzlich zur MAX-Phase könnte Aluminium auch in Form von AlF_3 auf der Oberfläche der Probe vorhanden sein, welches während des Ätzprozesses entsteht. Obwohl das Material neben dem gewünschten MXen einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an MAX-Phase enthält, wird es im Folgenden weiterhin als „multi-layer MXen“ bezeichnet.

Die Textur und Morphologie des multi-layer MXens wurden mittels REM und N_2 -Physisorption untersucht. Abbildung 35 zeigt REM-Aufnahmen der Probe. Die für MXene aus der Literatur bekannten „Ziehharmonika“-Strukturen^[174,232] konnten für die untersuchte Probe im REM nicht beobachtet werden. Das Material besteht aus glatten Partikeln mit Durchmessern im Bereich 3-30 μm . Die spezifische Oberfläche wurde nach der MBET-Methode bestimmt und beträgt $< 1 m^2 g^{-1}$. Die zugehörige Sorptionsisotherme ist im Anhang in Abbildung 107 zu sehen.

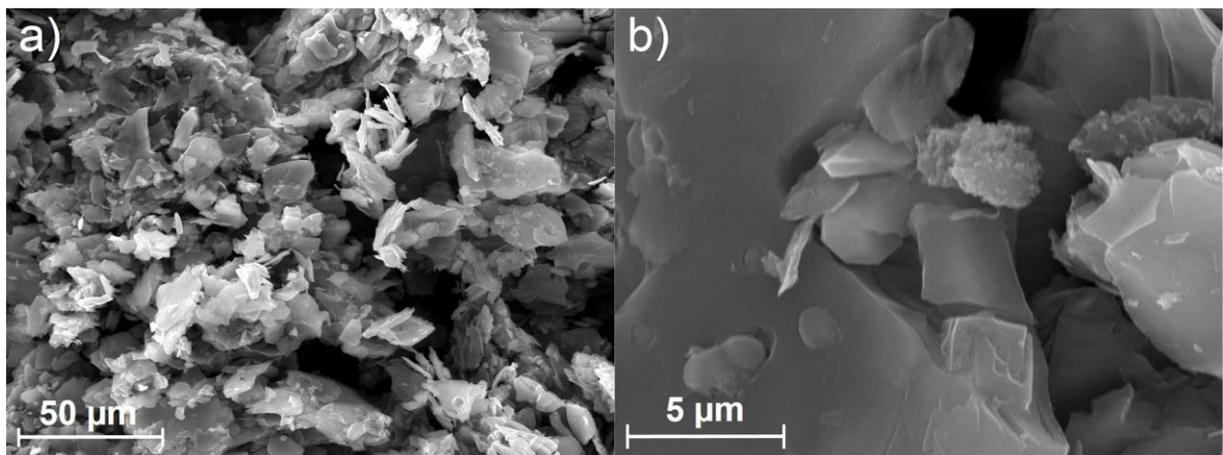


Abbildung 35: REM-Aufnahmen des multi-layer $V_4C_3T_x$ -MXens. **a)** REM-Übersichtsbild und **b)** Aufnahme in höherer Vergrößerung.

Die Oberfläche des multi-layer $V_4C_3T_x$ -MXens wurde mittels XPS untersucht. Die ermittelte elementare Oberflächenszusammensetzung ist in Tabelle 14 zusammengefasst. Das Ergebnis zeigt, dass eine starke Oberflächenfunktionalisierung mit Sauerstoff (36,1 At.-%) und Fluor (17,0 At.-%) vorliegt. Diese Beobachtung kann mit den in Kapitel 2.4.2 gegebenen Reaktionsgleichungen erklärt werden. Während des Ätzprozesses der V_4AlC_3 MAX-Phase mit wässriger HF wird Aluminium aus dem Material herausgelöst und die Oberfläche des entstandenen MXens mit $-OH$, $=O$ und $-F$ terminiert.

Tabelle 14: Elementare Oberflächenszusammensetzung des multi-layer $V_4C_3T_x$ -MXens, bestimmt mittels XPS.

Probe	C / At.-%	O / At.-%	V / At.-%	F / At.-%	Al / At.-%	N / At.-%
Multi-layer $V_4C_3T_x$	24,5	36,1	17,1	17,0	3,5	1,8

Eine Fit-Analyse des hochauflösenden Spektrums der V2p-Region, welches in Abbildung 36a gezeigt ist, liefert Informationen über den Bindungszustand des Vanadiums in Oberflächennähe.

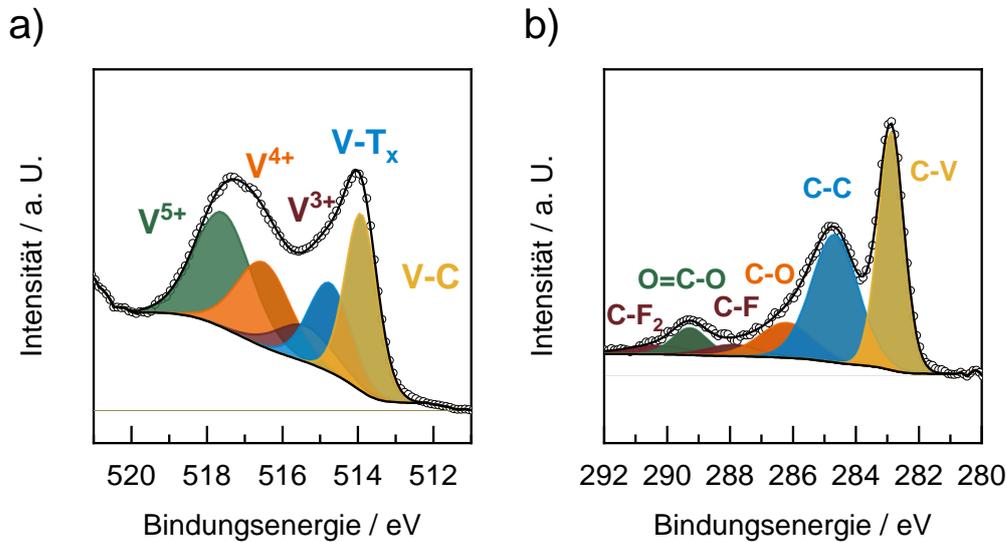


Abbildung 36: XPS-Spektren des multi-layer $V_4C_3T_x$. a) Hochauflösendes Spektrum und Fit-Analyse der V2p-Region und b) hochauflösendes Spektrum und Fit-Analyse der C1s-Region.

Das Spektrum zeigt eine Photoemission, die mehreren Vanadiumspezies zugeordnet werden kann, darunter $V^{\delta+}$ ($0 < \delta < 4$), V^{3+} , V^{4+} und V^{5+} . $V^{\delta+}$ umfasst die Vanadiumspezies V-C und V- T_x ($T=F, OH, O$) des $V_4C_3T_x$ -MXens. Die Bindungsenergien von V-C (513,6 eV) und V- T_x (514,4 eV) stimmen mit früheren Berichten in der Literatur überein.^[233,234] Die Signale bei 517,7, 516,5 und 515,7 eV wurden V-O in den Oxidationsstufen +5, +4 und +3 zugeordnet.^[235] Die Ergebnisse der Fit-Analyse sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass 58,1 At.-% des Vanadiums an Sauerstoff gebunden ist. Die durchschnittliche Oxidationsstufe des an Sauerstoff gebundenen Vanadiums beträgt +4,3.

Tabelle 15: Ergebnisse der Detailanalyse des hochauflösenden XPS-Spektrums der V2p-Region des multi-layer $V_4C_3T_x$ -MXens.

Probe	V_2O_5 / At.-%	VO_2 / At.-%	V_2O_3 / At.-%	V- T_x / At.-%	V-C / At.-%
Multi-layer $V_4C_3T_x$	28,8	20,1	9,2	16,7	25,2

Aus der Charakterisierung lässt sich zusammenfassen, dass das multi-layer $V_4C_3T_x$ aus einem Gemisch aus $V_4C_3T_x$ -MXen und V_4AlC_3 MAX-Phase mit Verunreinigungen von V_8C_7 besteht. Das Material weist keine innere Porosität und eine geringe spezifische Oberfläche von $< 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf. Durch den Ätzprozess ist die Oberfläche überwiegend mit Sauerstoff und Fluor terminiert.

5.2.2 $V_4C_3T_x$ -MXen-Aerogel

Synthese und Charakterisierung des $V_4C_3T_x$ -MXen-Aerogels

In weiteren Syntheseschritten wurde aus dem multi-layer $V_4C_3T_x$ -MXen ein $V_4C_3T_x$ -Aerogel hergestellt. Die Intention hinter diesem Umstrukturierungsschritt war zum einen die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche des Materials und zum anderen die Abtrennung der verbliebenen MAX-Phase vom MXen. Hierzu wurde das multi-layer $V_4C_3T_x$ -MXen mit 10 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung und Ultraschall behandelt, was zum Aufbrechen der gestapelten multi-layer MXen-Schichten führt. Die so erhaltene stabile Dispersion einzelner $V_4C_3T_x$ -Lagen wurde mittels Gefriertrocknung in ein Aerogel überführt.

Die Kristallstruktur des erhaltenen $V_4C_3T_x$ -MXen-Aerogels wurde mittels XRD analysiert. Das Röntgenpulverdiffraktogramm ist in Abbildung 37 zu sehen. Zusätzlich sind zum Vergleich die Röntgenpulverdiffraktogramme des multi-layer MXens und der MAX-Phase gegeben.

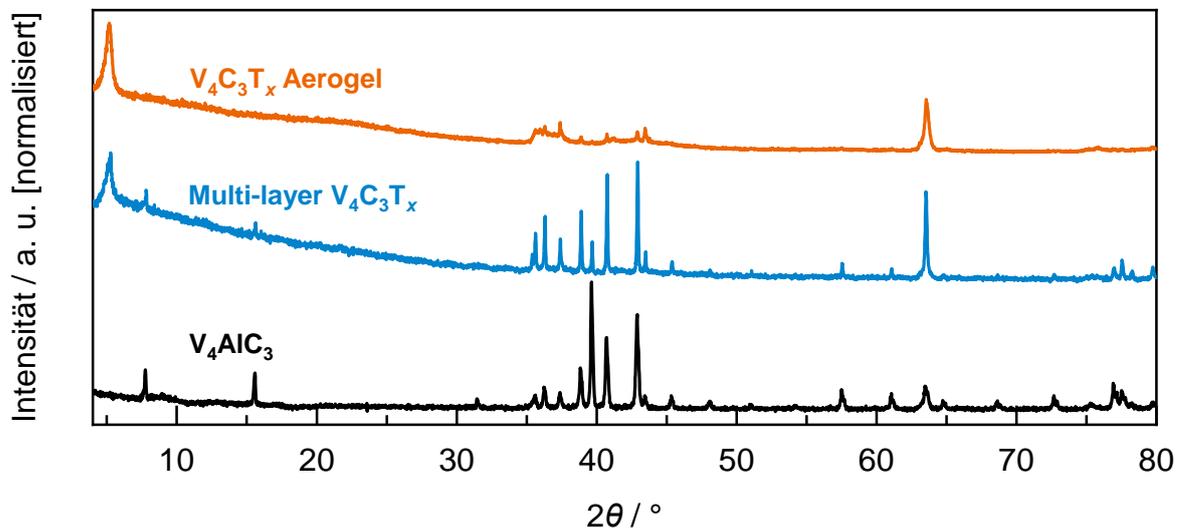


Abbildung 37: Röntgenpulverdiffraktogramme des $V_4C_3T_x$ -Aerogels (orange), des multi-layer $V_4C_3T_x$ -MXen (blau) und der V_4AlC_3 MAX-Phase (schwarz).

Im Röntgenpulverdiffraktogramm des $V_4C_3T_x$ -Aerogels sind intensive Reflexe bei $5,2^\circ$ (2θ) und $63,5^\circ$ (2θ) zu sehen. Diese können der (002)- bzw. der (110)-Ebene der MXen-Struktur in $P6_3/mmc$ -Symmetrie zugeordnet werden.^[231] Zusätzlich sind schwache Reflexe im 2θ -Bereich von 35 bis 45° zu sehen, welche den (012), (013), (014), usw. Gitterebenen zugeordnet werden können. Im Vergleich zur V_4AlC_3 MAX-Phase und dem multi-layer MXen sind im Röntgenpulverdiffraktogramm des MXen-Aerogels keine MAX-Phasen-Reflexe wie der (002)-Reflex bei $7,8^\circ$ (2θ) erkennbar. Dies deutet auf eine erfolgreiche Delaminierung und der Entfernung des Rückstandes an MAX-Phase hin.

Das Entfernen des MAX-Phasen-Rückstandes durch die Aerogel-Synthese kann auch durch ICP-OES-Analyse bestätigt werden. Es wurden die Massenanteile der Elemente Vanadium und Aluminium der Aerogel- sowie der multi-layer MXen-Probe bestimmt und anschließend das Stoffmengenverhältnis von Aluminium zu Vanadium (Al/V) berechnet. Das MXen-Aerogel weist mit einem Al/V-Verhältnis von 0,016 einen verringerten Aluminium-Anteil im Vergleich zum multi-layer MXen auf (Al/V = 0,166). Diese Analyse bestätigt die Beobachtung aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen und zeigt, dass die Aerogel-Synthese neben einer Restrukturierung der MXen-Schichten auch zur Aufreinigung des MXens dient.

Zur Untersuchung der Morphologie und Textur des $V_4C_3T_x$ -MXen-Aerogels wurden REM-Aufnahmen sowie Ar-Physisorptionsmessungen durchgeführt. Die makroskopische Struktur des Aerogels ist in der REM-Aufnahme in Abbildung 38a zu sehen. Durch Delaminieren und Gefrietrocknung wurden die zweidimensionalen MXen-Schichten in einer ungeordneten, dreidimensionalen Makrostruktur angeordnet. Ar-Physisorptionsmessungen des MXen-Aerogels ergaben mit $16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ eine erhöhte spezifische Oberfläche im Vergleich zum unporösen multilayer MXen ($< 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Die Ar-Physisorptionsisotherme des Aerogels ist im Anhang in Abbildung 111 gezeigt.

Zusätzlich wurde das MXen-Aerogel mittels TEM untersucht. Eine TEM-Übersichtsaufnahme eines MXen-Flakes sowie eine HRTEM-Aufnahme dieses Flakes sind in Abbildung 38b und c zu sehen. Die HRTEM-Aufnahme lässt sich in zwei Bereiche teilen, welche farblich markiert und vergrößert in Abbildung 38d und e gezeigt sind. In der orangenen Vergrößerung ist die hexagonale Struktur des MXens in $P6_3/mmc$ -Symmetrie zu erkennen (vgl. Abbildung 38e). Dies lässt die Hypothese zu, dass in diesem Bereich lediglich eine einzige MXen-Schicht zu sehen ist. Der ungeordnete, blau markierte Bereich in Abbildung 38c könnte mehrere gestapelte MXen-Schichten zeigen, weshalb die hexagonale Struktur nicht erkennbar ist. Zusammenfassend kann durch die in Abbildung 38e klar erkennbare hexagonale Struktur die Kristallstruktur des $V_4C_3T_x$ -MXens in $P6_3/mmc$ -Symmetrie auch durch HRTEM bestätigt werden (vgl. Abbildung 38f).

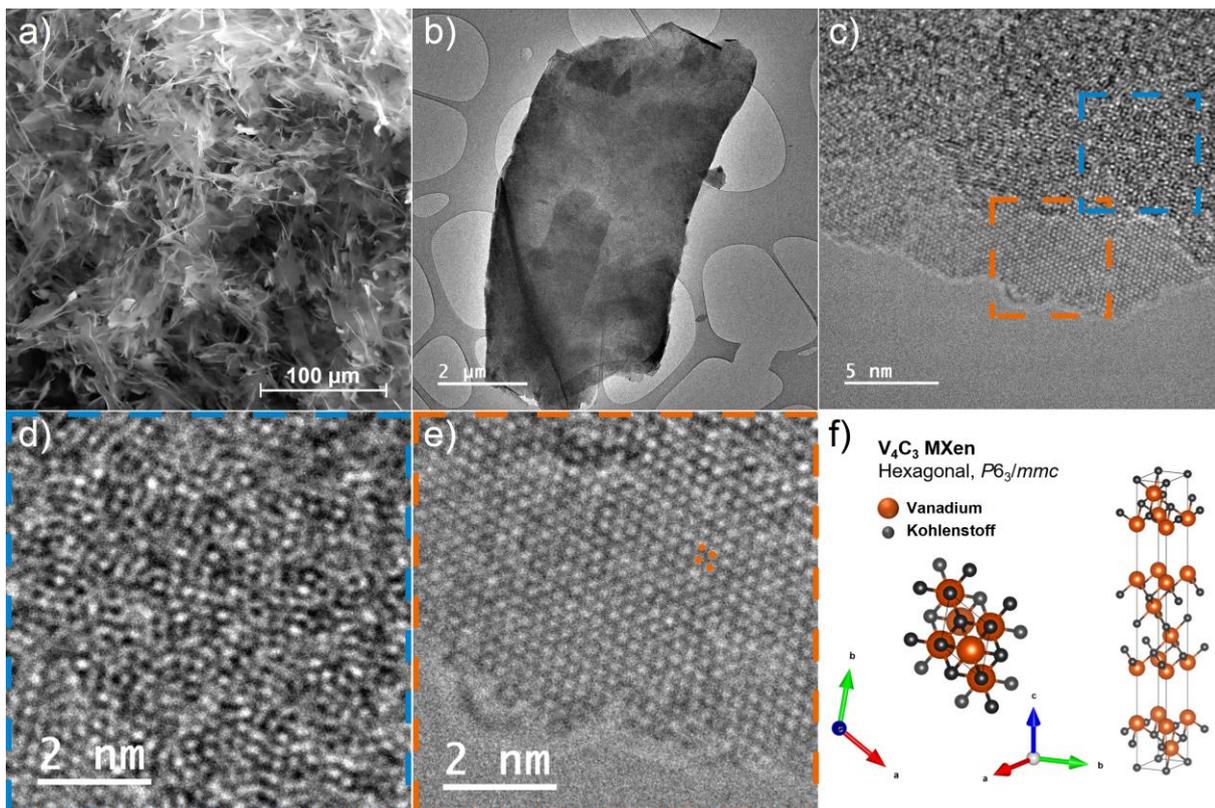


Abbildung 38: REM- und TEM- Aufnahmen des $V_4C_3T_x$ -Aerogels. **a)** REM-Aufnahme des MXen-Aerogels, **b)** TEM-Übersichtsaufnahme einer MXen-Schicht, **c)** HRTEM-Aufnahme des MXen-Aerogels, **d)** und **e)** Vergrößerungen der in c) farblich markierten Bereiche sowie **f)** Darstellung der Kristallstruktur des V_4C_3 -MXene.

Nachdem die Kristallstruktur, Morphologie und Textur durch XRD, ICP-OES, REM- und TEM charakterisiert wurden, wurde XPS verwendet, um die elementare Oberflächenzusammensetzung des MXen-Aerogels zu analysieren. Die mittels XPS ermittelte elementare Oberflächenzusammensetzung ist in Tabelle 16 zu sehen.

Tabelle 16: Mittels XPS bestimmte elementare Oberflächenzusammensetzung des $V_4C_3T_x$ -Aerogels.

	C / At.-%	O / At.-%	N / At.-%	F / At.-%	V / At.-%	O/V
$V_4C_3T_x$ -Aerogel	38,8	30,5	3,2	9,9	17,7	1,72

Die XPS-Analyse zeigt, dass das $V_4C_3T_x$ -Aerogel auf der Oberfläche in hohem Maße mit Sauerstoff (30,5 At.-%) und Fluor (9,9 At.-%) funktionalisiert ist. Dies ist wie zuvor beschrieben durch die Funktionalisierung der Oberfläche während des Ätzprozesses mit wässriger HF in der MXen-Synthese zu erklären. Der geringe Stickstoffanteil von 3,2 At.-% könnte durch Rückstände des Delaminierungsmittels TMAOH erklärt werden. Im Vergleich zum multi-layer MXen (3,5 At.-% Al) zeigt das MXen-Aerogel kein Aluminium auf der Oberfläche.

Abbildung 39a zeigt ein hochauflösendes Spektrum der V2p-Region mit einer Fit-Analyse. Diese wurde, wie im vorherigen Kapitel für das multi-layer MXen beschrieben, durchgeführt und so die Anteile an V-C, V- T_x sowie die Anteile von an Sauerstoff gebundenen V^{3+} , V^{4+} und V^{5+} bestimmt. Die Ergebnisse der Fit-Analyse sind in Tabelle 17 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass 46 At.-% des Vanadiums an Sauerstoff gebunden sind. Die durchschnittliche Oxidationsstufe des an Sauerstoff gebundenen Vanadiums beträgt +3,8.

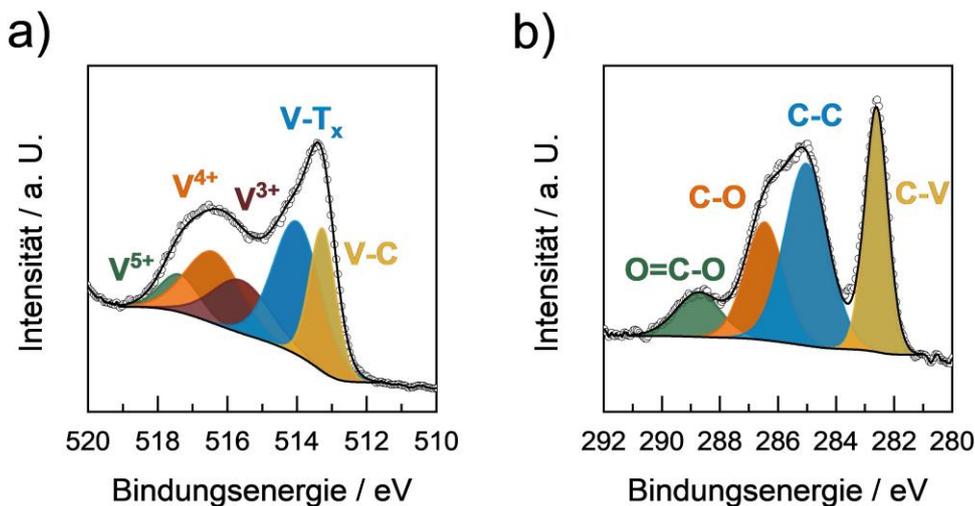


Abbildung 39: XPS-Spektren des $V_4C_3T_x$ -Aerogels. **a)** XPS-Übersichtsspektrum, **b)** hochauflösendes Spektrum und Fit-Analyse der V2p-Region und **c)** hochauflösendes Spektrum und Fit-Analyse der C1s-Region.

Tabelle 17: Ergebnisse der Fit-Analyse des hochauflösenden Spektrums der V2P-Region des $V_4C_3T_x$ -Aerogels.

	V_2O_5 / At.-%	VO_2 / At.-%	V_2O_3 / At.-%	V- T_x / At.-%	V-C / At.-%
$V_4C_3T_x$ -Aerogel	8	21	17	34	20

Das hochauflösende Spektrum der C1s-Region in Abbildung 39b zeigt Photoemissionen bei den Bindungsenergien 288,8, 286,4, 284,6 und 282,6 eV, welche den Bindungen O=C-O, C-O, C-C und C-V zugewiesen werden können.

Die intensive Charakterisierung des MXen-Aerogels zeigt, dass die ursprünglichen Ziele der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche (von $< 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf $16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und der Abtrennung der MAX-Phase erreicht werden konnten. Zusätzlich lässt sich festhalten, dass die Kristallstruktur des MXens sowie die Oberflächenfunktionalisierung weitestgehend erhalten blieben.

Aktivierung/Oxidation des $V_4C_3T_x$

Zur Untersuchung der Stabilität des $V_4C_3T_x$ -Aerogels in oxidativer Atmosphäre wurde eine temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) mit synthetischer Luft durchgeführt. Die relative Masse der Probe sowie die Ableitung der relativen Masse sind in Abhängigkeit zur Temperatur in Abbildung 40 zu sehen.

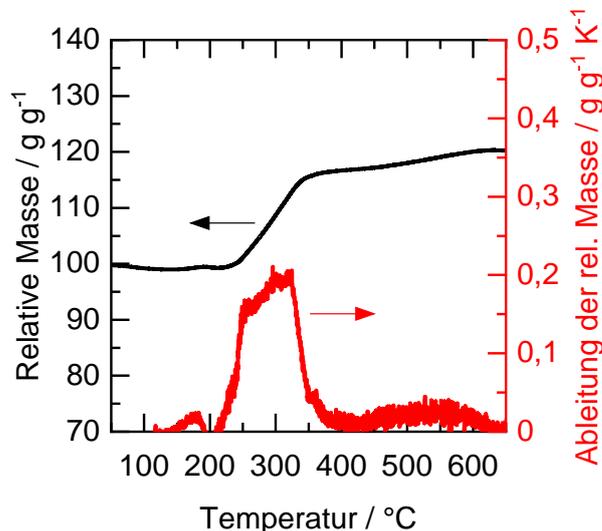


Abbildung 40: Temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) des $V_4C_3T_x$ -Aerogels. Aufgetragen ist die relative Masse (schwarz) und die Massenänderung (rot) gegen die Temperatur. (Heizrate: 2 °C min^{-1} , Atmosphäre: Synthetische Luft; Masse: 6 mg).

Im Bereich zwischen 200 und 350 °C ist ein Massenanstieg um 19 Gew.-% zu beobachten, was durch eine Oxidation des Aerogels durch Sauerstoff der synthetischen Luft verursacht wird. Da die Oxidation im gleichen Temperaturbereich wie die Alkohol-ODH-Reaktionen liegt, ist davon auszugehen, dass das $V_4C_3T_x$ -Aerogel auch unter ODH-Reaktionsbedingungen oxidiert wird. Aus diesem Grund wurden im Folgenden zwei unterschiedliche Wege untersucht, um das $V_4C_3T_x$ -Aerogel in einen oxidischen ODH-Katalysator zu überführen. Zum einen wurde das Aerogel bei 300 °C isotherm für 6 h mit synthetischer Luft oxidiert. Dieses Material wird nachfolgend „SAA Aerogel-abgeleitetes Oxid“ genannt (SAA – *synthetic air activation*). Zum anderen wurde das $V_4C_3T_x$ -Aerogel direkt in der ODH von Methanol eingesetzt und *in situ* unter ODH-Reaktionsbedingungen (10 Vol.-% MeOH, 10 Vol.-% O_2) bei 300 °C für 6 h aktiviert (ISA – *in situ activation*).

Die *in situ*-Aktivierung des $V_4C_3T_x$ unter Methanol-ODH-Bedingungen wurde mittels Online-Gasphasen-Analytik untersucht. Der Umsatz an Methanol sowie die Selektivität zu Formaldehyd während der *in situ*-Aktivierung sind in Abbildung 41 gezeigt (durchgezogene Linien). Innerhalb von 2 h steigt der Methanol-Umsatz von 0 % zu Beginn auf 50 % an. In den folgenden 4 h zeigen sowohl der Umsatz (50 %) als auch die Formaldehyd-Selektivität (90 %) ein stationäres Verhalten. Somit ist davon auszugehen, dass das $V_4C_3T_x$ -Aerogel innerhalb der ersten Stunden in ein (partiell) oxidiertes Material umgewandelt wird, das anschließend ein stationäres katalytisches Verhalten zeigt.

In Abbildung 41 ist zusätzlich der Umsatz an Methanol sowie die Selektivität zu Formaldehyd für das SAA Aerogel-abgeleitete Oxid gezeigt. Dieses wurde, wie beschrieben, zuvor für 6 h bei 300 °C in synthetischer Luft aktiviert. Dieser Katalysator zeigt zu Reaktionsbeginn einen Umsatz von 34 % bei einer Formaldehyd-Selektivität von 91 %. Innerhalb der nächsten 6 h sinkt der Umsatz bei gleichbleibender Selektivität stetig bis auf 29 %.

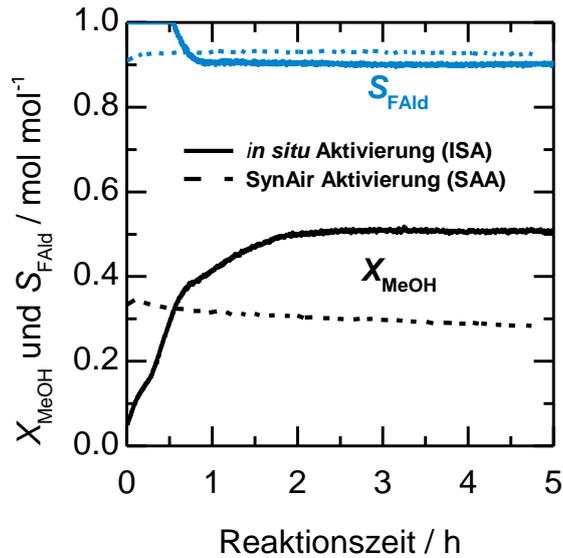


Abbildung 41: Umsatz an Methanol (MeOH) und Selektivität zu Formaldehyd (FAld) an SAA Aerogel-abgeleitetem Oxid (gestrichelte Linie) sowie Umsatz und Methanol und Selektivität zu Formaldehyd während der *in situ*-Aktivierung des $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ -Aerogels zur Ausbildung des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids (durchgezogene Linie). (300 °C, 10 Vol.-% MeOH, 10 Vol.-% O_2 , Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP), $m_{\text{Kat}} = 5$ mg, Analytik: MS).

Der Vergleich der beiden Aktivierungsmethoden zeigt, dass nach der Aktivierungsphase innerhalb der ersten 2 h das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid einen stationären Zustand erreicht, wohingegen das SAA Aerogel-abgeleitete Oxid stetig desaktiviert. Zusätzlich ist das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid mit einer Formaldehyd-Produktivität von $133,8 \text{ mmol}_{\text{FAld}} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{Kat}}^{-1}$ im Vergleich zum SAA Aerogel-abgeleiteten Oxid $79,3 \text{ mmol}_{\text{FAld}} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{Kat}}^{-1}$ der aktivere Katalysator.

Charakterisierung der aktivierten Aerogel-abgeleiteten Oxide

Die mittels synthetischer Luft und unter Methanol-ODH-Bedingungen aktivierten Aerogel-abgeleiteten Oxide wurden mittels Raman-Spektroskopie charakterisiert. Die Raman-Spektren sind in Abbildung 42 gezeigt.

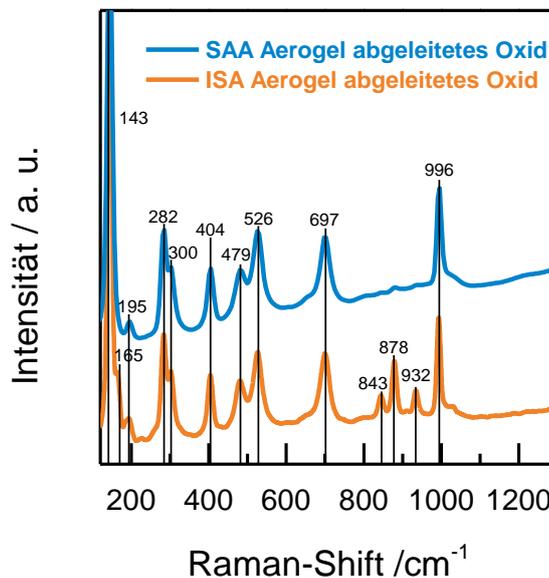


Abbildung 42: Raman-Spektren (532 nm) des SAA Aerogel-abgeleiteten Oxids (blau) und des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids (orange).

Das Raman-Spektrum des SAA Aerogel-abgeleiteten Oxids zeigt die für V_2O_5 charakteristischen Raman-Banden bei 996, 697, 526, 479, 404, 300, 282 und 143 cm^{-1} .^[71] Diese Banden sind auch im Spektrum des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids zu sehen. Zusätzlich zeigt das Spektrum Banden bei 843, 878 und 932 cm^{-1} . Wie zuvor in Kapitel 5.1.3 beschrieben, werden diese Banden in Kombination mit den V_2O_5 -Banden gemischtvalenten Vanadiumoxiden wie V_3O_7 und V_6O_{13} sowie deren Mischungen mit VO_2 und V_2O_5 zugesprochen.^[71,75,220,226]

Zusätzlich wurden die Materialien mittels XRD charakterisiert. Die Röntgenpulverdiffraktogramme sind in Abbildung 43 zu sehen. Das Diffraktogramm des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids zeigt Reflexe mit geringer Intensität, welche VO_2 in der metastabilen B-Modifikation ($VO_2(B)$) in der Raumgruppe $C/2m$ zugeordnet werden können.^[236] Im Röntgenpulverdiffraktogramm des SAA Aerogel-abgeleiteten Oxids ist ein breiter Reflex bei einem Beugungswinkel von $7,8^\circ$ (2θ) sowie weitere Reflexe schwacher Intensität, beispielsweise bei $25,7$ und $50,2^\circ$ (2θ) zu sehen. Diese Reflexe konnten zuvor im Diffraktogramm des V_2O_5 nach der Reaktion (V_2O_5 NR) beobachtet werden und können keinem Vanadiumoxid eindeutig zugeordnet werden.

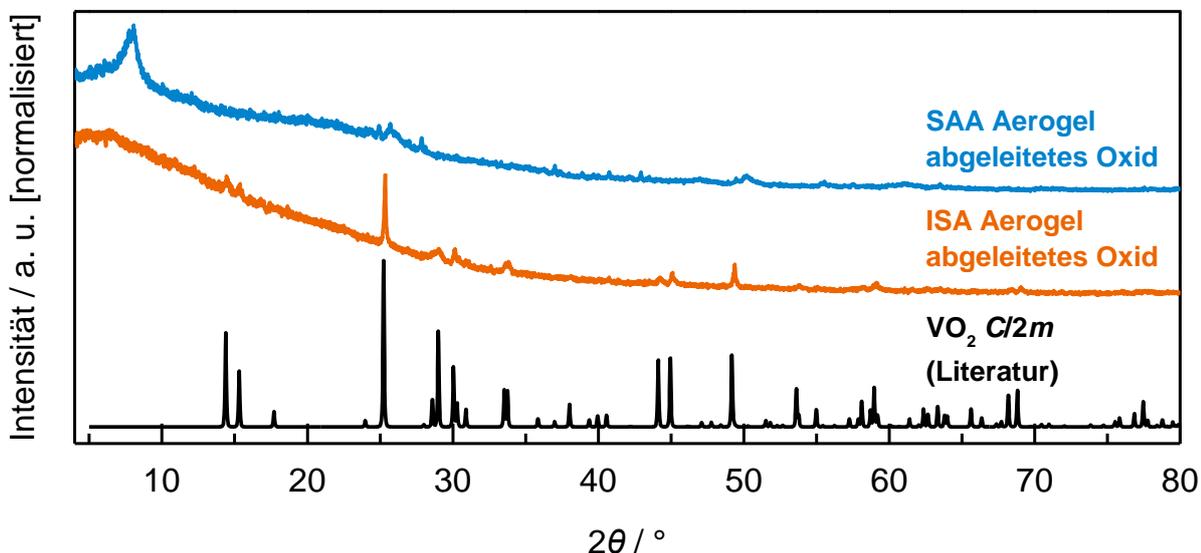


Abbildung 43: Röntgenpulverdiffraktogramm des SAA Aerogel-abgeleiteten Oxids (blau), des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids (orange) sowie von $VO_2(B)$ ($C/2m$) (schwarz).^[236]

Auch wenn die Bulk-Struktur des SAA Aerogel-abgeleiteten Oxids mittels XRD nicht aufgeklärt werden kann, legen die Raman-Spektren der Materialien nahe, dass das unter synthetischer Luft aktivierte SAA Aerogel-abgeleitete Vanadiumoxid höher oxidiertes Vanadium beinhaltet als das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid. Für letzteres konnte im Bulk die metastabile $VO_2(B)$ -Phase nachgewiesen werden. Auch das Raman-Spektrum, welches Hinweise auf gemischtvalente Oxide (V_3O_7 , V_6O_{13}) zeigte, erlaubt die Hypothese, dass die mildere *in situ*-Aktivierung mit Sauerstoff als Oxidationsmittel und Methanol als Reduktionsmittel zu einem Gemisch aus Vanadiumoxiden (V^{4+}/V^{5+}) führt. Die Aktivierung mit synthetischer Luft hingegen scheint zu einem Oxid mit höherem Oxidationsgrad zu führen.

5.2.3 Geträgertes $V_4C_3T_x$

Charakterisierung des geträgerten $V_4C_3T_x$

Neben der Strukturierung der delaminierten $V_4C_3T_x$ -Schichten als Aerogel stellt das Trägern der Schichten eine weitere Möglichkeit dar, die Zugänglichkeit der Oberfläche zu erhöhen. Wie in Kapitel 4.1.2 in Schema 9 gezeigt, dient die pyrogene Kieselsäure weniger als klassisches Trägermaterial, sondern mehr als „Abstandshalter“ zwischen den MXen-Schichten, um das Reorganisieren zu multi-layer MXen während des Trocknens zu verhindern. Weitere Gründe für die Wahl von pyrogener Kieselsäure als Trägermaterial sind eine hohe thermische Stabilität, eine große äußere Oberfläche sowie ein inerte Charakter in der ODH von Methanol und Ethanol.

Das auf pyrogener Kieselsäure geträgerte MXen $V_4C_3T_x/SiO_2$ wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Das zugehörige Diffraktogramm sowie zum Vergleich das des $V_4C_3T_x$ -Aerogels ist in Abbildung 44 gezeigt. Die für das $V_4C_3T_x$ charakteristischen (002)- und (110)-Reflexe bei Beugungswinkeln von $5,2$ und $63,5^\circ$ (2θ) sind auch für das geträgerte Material zu erkennen. Die Signalintensität im Vergleich zum Untergrund ist geringer als für das MXen-Aerogel, was durch die Verdünnung des MXens durch das amorphe Trägermaterial erklärt werden kann. Die Reflexe im Bereich zwischen 35 und 45° (2θ) sind für das geträgerte MXen nicht zu sehen. Das Röntgenpulverdiffraktogramm des $V_4C_3T_x/SiO_2$ lässt darauf schließen, dass die MXen-Struktur während des Imprägnierens auf die pyrogene Kieselsäure erhalten blieb.

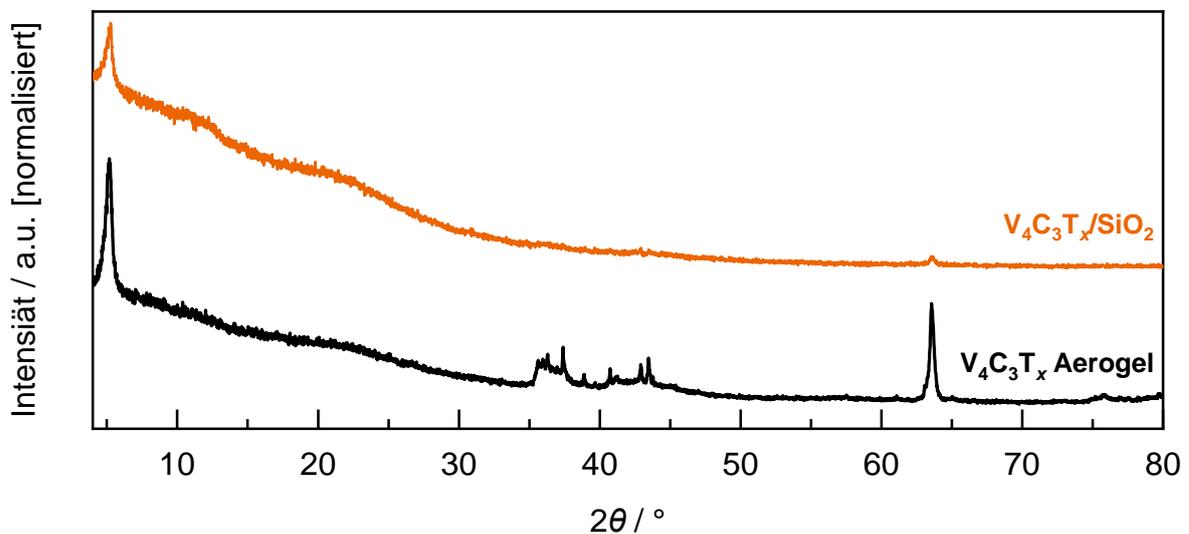


Abbildung 44: Röntgenpulverdiffraktogramm des auf pyrogener Kieselsäure geträgerten $V_4C_3T_x$ -MXens (orange) und zum Vergleich das Röntgenpulverdiffraktogramm des $V_4C_3T_x$ -Aerogels (schwarz).

Das $V_4C_3T_x/SiO_2$ wurde zusätzlich mittels Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert. Abbildung 45 zeigt TEM-Aufnahmen der Probe. In Abbildung 45a ist eine $V_4C_3T_x$ -Lage zu sehen, welche mit pyrogener Kieselsäure bedeckt ist. Die pyrogene Kieselsäure besteht aus amorphen SiO_2 -Primärpartikeln mit Durchmessern im Bereich von 10 bis 20 nm, welche zu größeren Einheiten aggregieren. Diese inerten Aggregate, welche in Abbildung 45b in höherer Vergrößerung an der Kante einer MXen-Lage zu sehen sind, sollen die Reorganisation als multi-layer MXen verhindern.

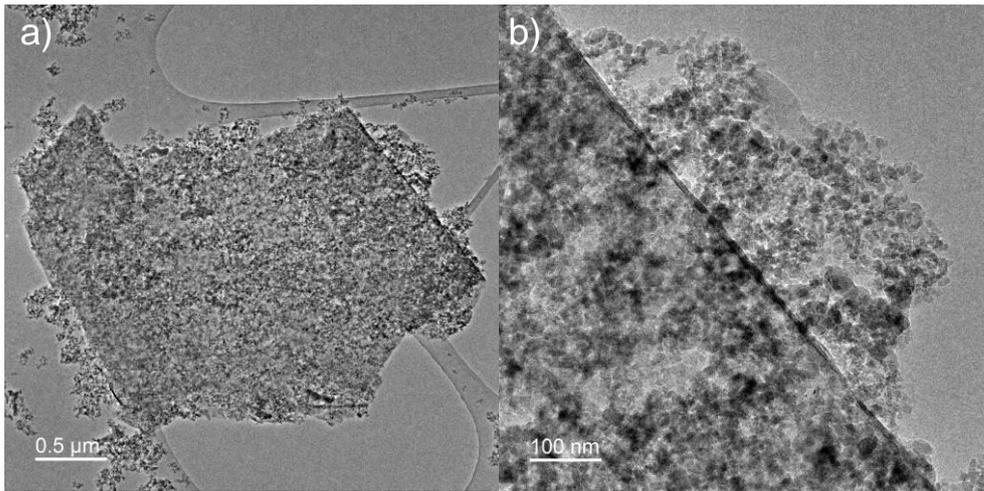


Abbildung 45: TEM-Aufnahmen des $V_4C_3T_x/SiO_2$. **a)** Übersichtsbild einer $V_4C_3T_x$ -Schicht mit anhaftender pyrogener Kieselsäure und **b)** der Rand der MXen-Schicht mit pyrogener Kieselsäure in höherer Vergrößerung.

5.2.4 Ruß-abgeleitetes Vanadiumcarbid

Synthese und Charakterisierung der Ruß-abgeleiteten Vanadiumcarbide

Als weitere Methode zur Herstellung poröser Vanadiumcarbide bzw. Carbid-abgeleiteter Oxide wurde ein Templatverfahren gewählt. Hierbei diente ein Ruß (englisch: *carbon black*, (CB)) mit einer spezifischen Oberfläche von $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ sowohl als Kohlenstoffquelle für die Carbidsynthese als auch als Templat mit hoher äußerer Oberfläche. Nach Imprägnieren des Rußes mit einer Vanadiumquelle (Ammoniummetavanadat) wurde der Präkursor unter Helium erhitzt, was zunächst zur Reduktion des Vanadiumoxids und bei hohen Temperaturen zur Bildung von Vanadiumcarbid führte. Um die Reaktion von Ammoniummetavanadat mit Ruß unter Inert-Atmosphäre in Abhängigkeit zur Temperatur zu untersuchen, wurde ein Präkursor, welcher aus mit Ammoniummetavanadat imprägnierten Ruß bestand, mittels TPD-MS untersucht. Neben der Masse der Probe wurde das Abgas mittels Massenspektrometer untersucht, um Hinweise auf die entstandenen gasförmigen Produkte zu erhalten. Die relative Masse der Probe sowie die Ionenströme ausgewählter Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse m/Z sind in Abhängigkeit zur Temperatur in Abbildung 46 zu sehen.

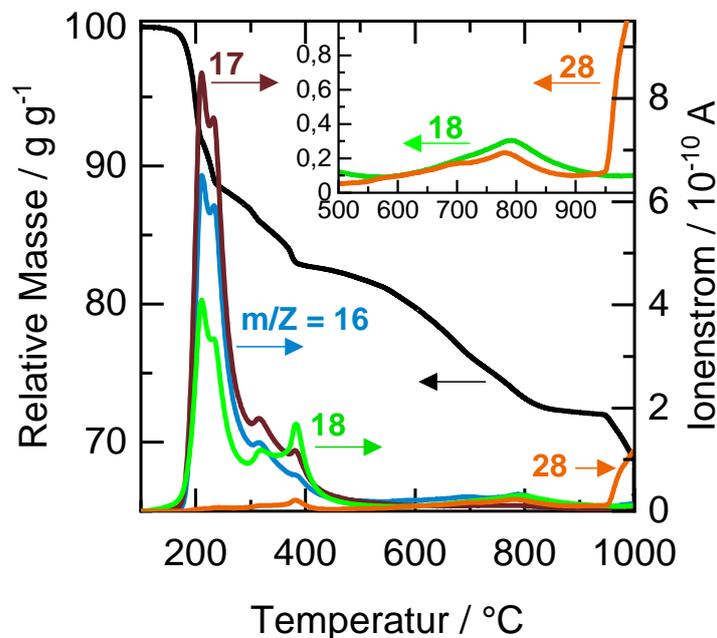


Abbildung 46: Thermogravimetrische Untersuchung mit Abgasanalyse der Reaktion von Ammoniummetavanadat mit Ruß zu Vanadiumcarbid. Gezeigt werden die relative Masse der Probe sowie die detektierten Ionenströme der Masse-zu-Ladungsverhältnisse (m/Z) 16, 17, 18 und 28 gegen die Ofentemperatur. (Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP) He, Heizrate: $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, Probenmasse: 65 mg).

Im Temperaturbereich zwischen 160 und $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ist ein Massenverlust von etwa 15 Gew.-% zu beobachten. Im gleichen Bereich steigen die Ionenströme für $m/Z = 17$, 16 und 18, wobei 17 die höchste und 18 die geringste Intensität zeigt. Dies ist auf die Zersetzung von Ammoniummetavanadat zu V_2O_5 , NH_3 und H_2O im beschriebenen Temperaturbereich zurückzuführen.^[153] Im Temperaturintervall zwischen 350 und $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ist ein weiterer Massenverlust von etwa 12 Gew.-% zu beobachten. Gleichzeitig ist ein leichter Anstieg des Ionenstroms für $m/Z = 28$ zu sehen (siehe vergrößerter Ausschnitt in Abbildung 46). Dies kann mit der carbothermalen Reduktion von V_2O_5 zu VO_2 und V_2O_3 und der damit einhergehenden Oxidation von Kohlenstoff zu CO begründet werden.^[153,154] Der leichte Anstieg im Ionenstrom für $m/Z = 18$ kann der Desorption von Wasser zugeschrieben werden. Die Reaktion des entstandenen V_2O_3 mit Kohlenstoff zu VC_{1-x} und weiter zu V_8C_7 beginnt bei etwa $940 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dies kann durch den Anstieg im Ionenstrom für $m/Z = 28$, welcher durch die Desorption von CO entsteht, und den Massenverlust der Probe begründet werden. Die beobachteten Massenverluste und Ionenströme in den entsprechenden Temperaturbereichen zeigen gute Übereinstimmung mit vorherigen Untersuchungen.^[153,154]

Die Beobachtungen der TPD-MS-Untersuchung zeigen, dass die Bildung von Vanadiumcarbid aus dem Präkursor oberhalb 940 °C stattfindet. Um den Einfluss der Synthesetemperatur genauer zu untersuchen, wurde eine Probenreihe synthetisiert, die bei 900, 1000, 1100 und 1300 °C hergestellt wurde (CB900, CB1000, CB1100 und CB1300). Zusätzlich wurde eine Probe hergestellt, deren Präkursor nach dem *incipient wetness impregnation* Verfahren (IWI) synthetisiert wurde. Diese Probe wurde bei 1100 °C carbidisiert (CB1100-IWI). Die Kristallstrukturen der erhaltenen Materialien wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 47 gezeigt.

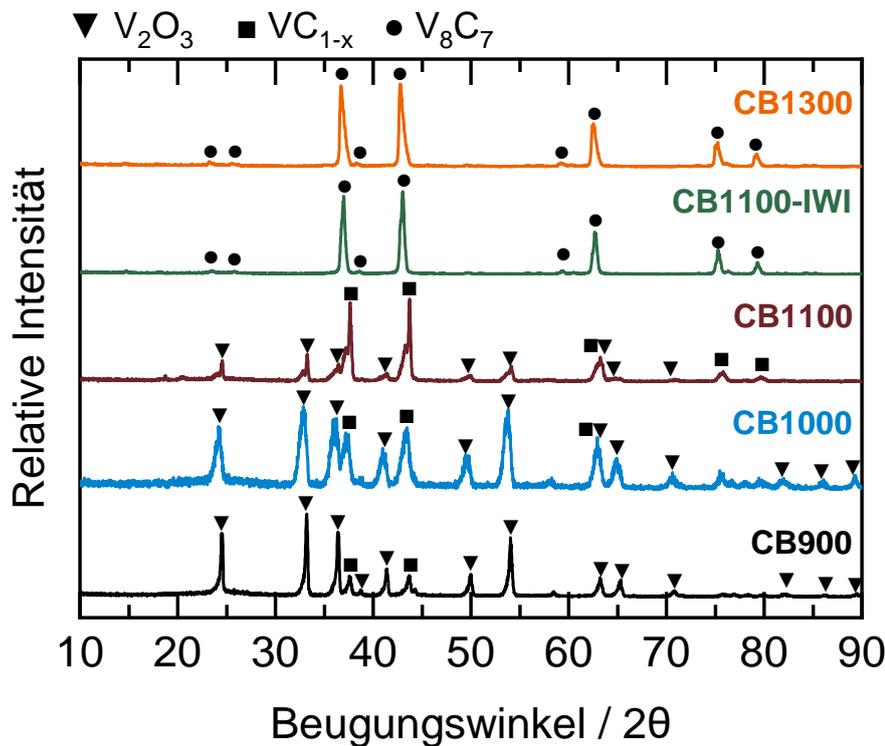


Abbildung 47: Röntgenpulverdiffraktogramme der synthetisierten Ruß-abgeleiteten Vanadiumcarbide.

Für die Probe CB900, welche lediglich für 1 h auf 900 °C erhitzt wurde, sind Reflexe zu sehen, welche V_2O_3 in der Korund-Struktur ($R\bar{3}c$) zugeordnet werden können.^[237] Des Weiteren sind Reflexe geringer Intensität zu beobachten, welche auf VC_{1-x} in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ hinweisen.^[153,237] Somit hat auch bei der Probe CB900 die Carbidierungsreaktion begonnen. Diese Reflexe sind ebenfalls in den Diffraktogrammen der Proben CB1000 und CB1100 zu sehen, wobei die Intensität der VC_{1-x} -Reflexe im Vergleich zur Intensität der V_2O_3 -Reflexe zunimmt. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben CB1300 und CB1100-IWI zeigen keine V_2O_3 -Reflexe, was für eine vollständige Umsetzung des V_2O_3 spricht. Zusätzlich sind Reflexe mit geringer Intensität bei Beugungswinkeln von 23,5, 25,7, 38,6 und 59,6 ° (2θ) zu sehen, welche für die Ausbildung der V_8C_7 -Superzelle sprechen.^[153,158] Die V_8C_7 -Struktur besitzt die Raumgruppe $P4_332$ mit geordneten Kohlenstoff-Fehlstellen.^[153] Die Ergebnisse der XRD-Messungen decken sich mit den Erwartungen aus Literatur und der TG-MS-Untersuchung. Mit steigender Reaktionstemperatur wird das bereits im Temperaturbereich zwischen 160 und 350 °C gebildete V_2O_3 zu VC_{1-x} umgesetzt. Vollständiger Umsatz an V_2O_3 und Hinweise auf die

Bildung von V_8C_7 wurde lediglich für die Proben CB1300 und CB1100-IWI gefunden. Dies liegt für CB1300 vermutlich an der hohen Synthesetemperatur. Zusätzlich scheint die Präparationsroute der Präkursoren einen entscheidenden Einfluss auf die spätere Carbidsierungsreaktion zu haben. Im Gegensatz zu CB1100 wurde in CB1100-IWI kein V_2O_3 beobachtet, was für eine vollständige Carbidsierung spricht.

Neben XRD wurden die Materialien mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Die Raman-Spektren sind in Abbildung 48 zu sehen. Das Spektrum des CB900 zeigt ein intensives, breites Signal bei 218 cm^{-1} mit einer Schulter bei 188 cm^{-1} sowie ein Signal bei 497 cm^{-1} . Nach SHVETS *et al.* lassen sich diese Raman-Banden V_2O_3 in der Korund-Struktur zuordnen.^[71] Diese Signale sind mit abnehmender Intensität ebenfalls im Raman-Spektrum des CB1000 und CB1100 zu sehen, was die Ergebnisse der XRD-Messungen unterstützt. Im Raman-Spektrum des CB1000 sind zusätzlich Signale bei 141, 283, 407, 693 und 994 cm^{-1} vorhanden. Diese können V_2O_5 zugeordnet werden.^[71] Da die Raman-Spektren auf einem Objektträger in Umgebungsluft aufgenommen wurden, ist nicht ausgeschlossen, dass V_2O_3 durch den Energieeintrag des Lasers und der Umgebungsluft zu V_2O_5 oxidiert wurde. Eine andere Erklärung für das Vorhandensein des V_2O_5 ist eine inhomogene Verteilung der Vanadiumspezies auf dem Ruß und somit einer unvollständigen Reduktion des V_2O_5 zu V_2O_3 während der Synthese.

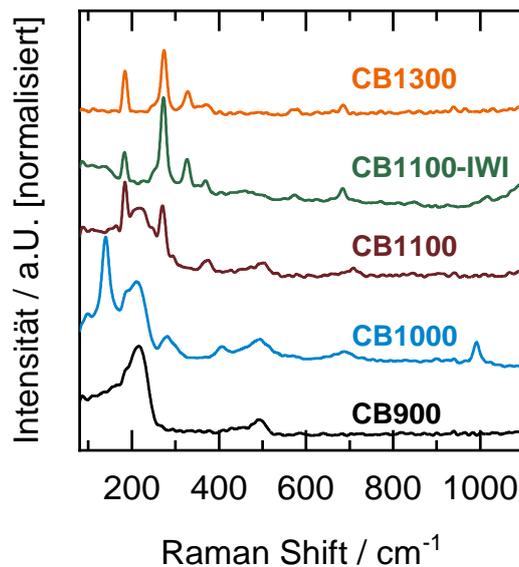


Abbildung 48: Raman-Spektren (532 nm) der synthetisierten Ruß-abgeleiteten Vanadiumcarbide: schwarz: CB900, blau: CB1000, braun: CB1100, grün: CB1100-IWI und orange: CB1300.

Die Proben CB1300 und CB1100-IWI zeigen scharfe Raman-Signale bei 184, 273, 330, 374, 578 und 685 cm^{-1} . Eine eindeutige Zuordnung über Literaturdaten ist nicht möglich. ZEIGER *et al.* geben für Vanadiumcarbid eine scharfe Raman-Bande bei 269 cm^{-1} an, welche in guter Übereinstimmung zur intensivsten gemessenen Bande bei 273 cm^{-1} beobachtet wird.^[204] Die Ähnlichkeit der Raman-Spektren der Proben CB1300 und CB1100-IWI und die Tatsache, dass in den Röntgenpulverdiffraktogrammen dieser Proben lediglich V_8C_7 gefunden wurde, legt die Vermutung nahe, dass die Raman-Signale dieser Verbindung zuzuordnen sind. Unterstützt wird die Hypothese durch die Tatsache, dass die genannten Raman-Banden auch im Spektrum der Probe CB1100 vorhanden sind, welches zusätzlich die Signale des V_2O_3 beinhaltet.

Die spezifische Oberfläche der synthetisierten Proben wurde mittels N_2 -Physisorptionsmessungen nach der MBET-Methode ermittelt. Die Sorptionsisotherme sind im Anhang in Abbildung 108 zu sehen. Die ermittelten spezifischen Oberflächen sind in Tabelle 18

zusammengefasst. Mit zunehmender Synthesetemperatur ist eine Verringerung der spezifischen Oberfläche beobachtbar. Dies ist zum einen damit zu erklären, dass bei geringen Synthesetemperaturen der Ruß nicht vollständig umgesetzt wurde. Daher ist es naheliegend, dass verbleibender Ruß in der Probe, welcher ursprünglich eine spezifische Oberfläche von $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufweist, die Oberfläche des Materials erhöht. Zusätzlich können hohe Synthesetemperaturen zum Sintern der Partikel und somit zur Verringerung der Oberfläche führen. Dies könnte beispielsweise beim Vergleich der Proben CB-1100-IWI und CB1300 der Fall sein. Laut XRD und Raman-Spektroskopie bestehen beide Proben aus V_8C_7 . V_2O_3 -Rückstände konnten nicht nachgewiesen werden, was bei stöchiometrischem Ansatz einen vollen Umsatz des Kohlenstoffs bedeuten würde. Demnach dürfte die spezifische Oberfläche nicht durch Ruß-Rückstände beeinflusst werden. Der Unterschied in den spezifischen Oberflächen von $58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für CB1100-IWI im Vergleich zu $32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für CB1300 könnte daher durch das Sintern der Partikel bei hohen Temperaturen erklärt werden.

Tabelle 18: Spezifische Oberflächen der Ruß-abgeleiteten Carbide, welche über N_2 -Physisorptionsmessungen nach der MBET-Methode bestimmt wurden.

Probe	SSA / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
CB900	75
CB1000	75
CB1100	64
CB1100-IWI	58
CB1300	32

Aktivierung/Oxidation der porösen Ruß-abgeleiteten Vanadiumcarbide

Zur Verwendung der synthetisierten Materialien als ODH-Katalysatoren ist eine (partielle) Oxidation des Materials und die Bildung von V-O-Spezies erforderlich. Hierzu wurden die Materialien CB900, CB1000, CB1100, CB1300 und CB1100-IWI unter ODH-Bedingungen (10 Vol.-% Methanol, 10 Vol.-% O_2 in Helium) bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ aktiviert. Die mittels Online-Analytik ermittelten Umsätze an Methanol sind in Abbildung 49 zu sehen. Die Selektivitätsprofile sind im Anhang in Abbildung 109 gezeigt.

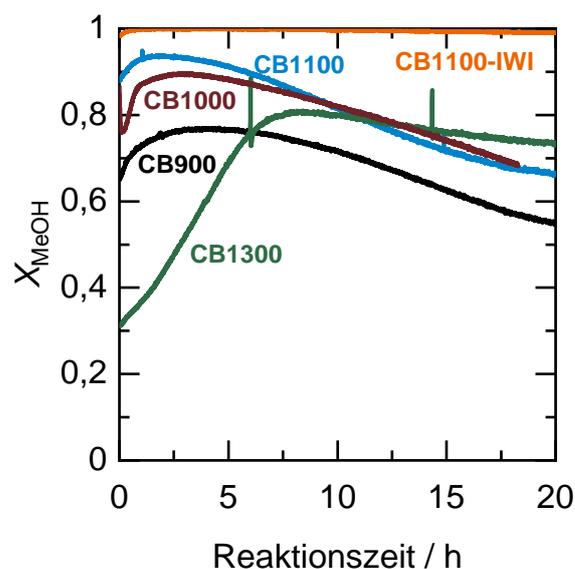


Abbildung 49: Umsatz an Methanol (MeOH) während der Aktivierung der Ruß-abgeleiteten Vanadiumcarbide bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Methanol-ODH-Bedingungen. (10 Vol.-% Methanol, 10 Vol.-% O_2 , Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP), m_{Kat} : 50 mg, Analytik: MS).

Alle Materialien zeigen katalytische Aktivität in der ODH von Methanol, wobei sich der Umsatz an Methanol und somit die Aktivität der Materialien stark unterscheidet. Für die Materialien CB900, CB1000, CB1100 und CB1300 wird in den ersten Stunden ein Anstieg des Umsatzes beobachtet. So steigt der Umsatz beispielsweise für CB1300 von 31 % zu Beginn auf 80 % nach 8 h Reaktionszeit. Dieses Einlaufverhalten ist für die Proben CB900, CB1000, CB1100 und CB1300 weniger stark ausgeprägt. Nach dem Einlaufverhalten mit steigender Aktivität ist für diese Materialien eine Desaktivierung zu beobachten. So sinkt beispielsweise der Umsatz an CB900 von einem maximalen Wert von 78 % nach 3 h Reaktionszeit auf 55 % nach 20 h Reaktionszeit. Auch nach 20 h Reaktionszeit wird kein stationärer Zustand erreicht.

Der Katalysator CB1100IWI zeigt über den gesamten Zeitraum von 20h Vollumsatz von Methanol. Bei Betrachtung des Selektivitätsprofils im Anhang in Abbildung 109e ist jedoch auch für dieses Material ein Einlaufverhalten zu beobachten. In den ersten 2 Stunden sinkt die Selektivität zu Formaldehyd zunächst von 79 auf 68 % und steigt in den nächsten 18 h wieder auf 79 % an.

Charakterisierung der aktivierten Ruß-abgeleiteten Vanadiumcarbide/Carbid-abgeleiteten Oxide

Nach der Aktivierung der Materialien unter Methanol-ODH-Bedingungen für 20 h bei 300 °C, wurden diese mittels XRD untersucht. Die aktivierten Materialien erhalten den Namenszusatz „-A“. Die Röntgenpulverdiffraktogramme sind in Abbildung 47 zu sehen.

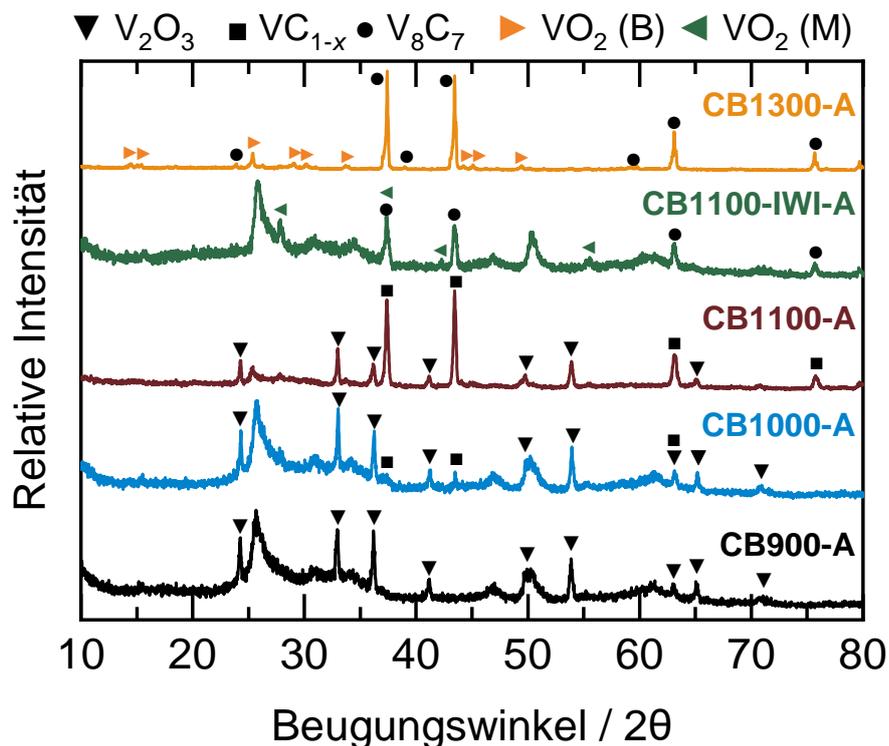


Abbildung 50: Röntgenpulverdiffraktogramme der synthetisierten Ruß-abgeleiteten Vanadiumcarbide nach Aktivierung unter Methanol-ODH-Bedingungen bei 300 °C für 20 h.

Die Pulverdiffraktogramme der Proben CB-900-A, CB1000-A und CB1100-A zeigen wie auch vor der Aktivierung Reflexe, welche V_2O_3 in der Korund-Struktur zugeordnet werden können.^[237] Die Proben CB1000-A und CB1100-A zeigen zusätzlich VC_{1-x} -Reflexe.^[238] Diese sind in der aktivierten CB900-A Probe nicht zu sehen, was auf eine Oxidation des VC_{1-x} unter ODH-Bedingungen schließen lässt. Reflexe anderer Vanadiumoxide wie VO_2 oder V_2O_5 sind in den Proben CB900-A, CV1000-A und CB1100-A nicht zu erkennen. In allen Proben sind breite Reflexe bei

Beugungswinkeln von 25,8 und 50° zu sehen, welche nicht eindeutig zugeordnet werden können. Diese Reflexe wurden zuvor in den Diffraktogrammen des V_2O_5 nach Anwendung als ODH-Katalysator (V_2O_5 NR) und im Diffraktogramm des SAA Aerogel-abgeleiteten Oxids nach der Reaktion gefunden und entstehen daher durch eine unbekannt Struktur, welche sich vermutlich unter ODH-Bedingungen aus V_2O_5 bildet. Die Diffraktogramme der Proben CB1100-IWI-A und CB1300-A zeigen auch nach der Aktivierung unter Methanol-ODH-Bedingungen die für V_8C_7 charakteristischen Reflexe. Zusätzlich zeigt die Probe CB1100-IWI-A Reflexe von schwacher Intensität, welche $VO_2(M)$ zugeordnet werden können.^[239] Die Probe CB1300-A hingegen weist Reflexe auf, welche $VO_2(B)$ zugesprochen werden können.^[236]

Die aktivierten Proben wurden zusätzlich mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Die Raman-Spektren sind in Abbildung 51 zu sehen.

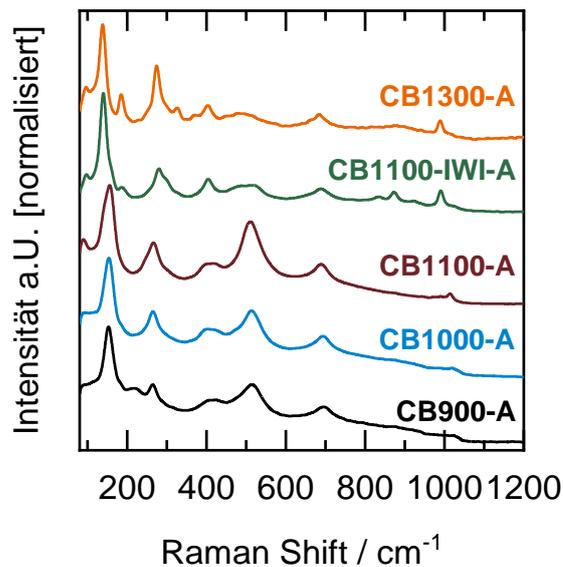


Abbildung 51: Raman-Spektren (532 nm) der Ruß-abgeleiteten Vanadiumcarbide nach 20 h unter Methanol-ODH-Bedingungen bei 300 °C.

Die Raman-Spektren der Proben CB900-A, CB1000-A und CB1100-A zeigen ähnliche, breite Raman-Banden bei 156, 266, 418, 510, 688 und 1014 cm^{-1} . Diese Banden können V_2O_5 zugeordnet werden. Die Breite der Banden sowie die Verschiebung der Vanadylbande zu 1014 cm^{-1} können Hinweise auf einen hohen amorphen Anteil bzw. eine geringe Kristallinität der Probe sein.^[71]

Die Proben CB1300-A und CB1100-IWI-A zeigen wie vor der Aktivierung Banden bei Raman-Verschiebungen von 184, 273, 330, 374, 578 und 685 cm^{-1} , welche zuvor dem V_8C_7 zugeschrieben wurden. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der XRD-Messungen. Zusätzlich sind Banden bei 139, 302, 404, 489, 517, 688 und 990 cm^{-1} zu sehen. Diese Banden können V_2O_5 zugeordnet werden, wobei im Vergleich zu Literaturdaten und zum gemessenen V_2O_5 -Spektrum in Kapitel 5.1.2 eine Rotverschiebung zu beobachten ist. Zusätzlich zeigt das Raman-Spektrum von CB1100-IWI-A zusätzliche Banden bei 835, 873 und 921 cm^{-1} . Nach ZHANG *et al.* sprechen diese Banden für eine Mischung der Vanadiumoxide VO_2 , V_3O_{13} und V_2O_5 .^[226] Andere Autoren sehen in diesen Banden einen Hinweis auf das gemischtvalente Oxid V_3O_7 .^[71,75,220]

Da sich der Katalysator CB1100-IWI-A in der unter Methanol-ODH-Bedingungen ausgebildeten Struktur klar von den anderen Materialien unterscheidet und die höchste katalytische Aktivität zeigt, wurde dieses Material für weitere Untersuchungen ausgewählt.

5.3 Aktivität und Selektivität der porösen Vanadiumcarbide

In den folgenden Kapiteln sollen die zuvor synthetisierten und aktivierten Materialien auf ihre katalytischen Eigenschaften in der Methanol- und Ethanol-ODH untersucht werden. Hierzu wurde jeweils eine Temperaturvariation durchgeführt und die Umsätze und Selektivitäten für verschiedene Reaktionstemperaturen bestimmt. Die eingesetzte Katalysatormasse wurde dahingehend variiert, dass die Umsätze für die jeweiligen Temperaturen ähnlich sind, was eine Vergleichbarkeit der Selektivitäten ermöglicht. Daher wurden abhängig von der unterschiedlichen Aktivität der Materialien zwischen 5 und 100 mg Katalysator eingesetzt. Um während des Vergleichs der Aktivitäten den Einfluss von Stofftransportlimitierung auszuschließen, wurden für die Methanol- und Ethanol-ODH an den Referenzkatalysatoren (Anhang Tabelle 37) und an den neuen Katalysatorsystemen (Anhang Tabelle 38) die WEISZ-PRATER-Kriterien berechnet. Diese lagen für alle Materialien $< 2 \cdot 10^{-6}$ und somit $\ll 1$, weshalb Stofftransportlimitierung mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden kann.

5.3.1 Multi-layer $V_4C_3T_x$ -MXen

Methanol-ODH

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse des multi-layer $V_4C_3T_x$ -MXens (welches auch noch V_4AlC_3 MAX-Phase beinhaltet) als Methanol-ODH-Katalysator präsentiert. Nachdem das Material *in situ* bei 300 °C aktiviert wurde, wurde eine Temperaturvariation im Bereich von 240 bis 320 °C durchgeführt. Für den Versuch wurden 100 mg des multi-layer $V_4C_3T_x$ verwendet. Der zeitliche Verlauf des Umsatzes und die Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten sind in Abbildung 52a dargestellt. Die Werte des Umsatzes und der Selektivitäten, nachdem jede Temperatur für 2 h gehalten wurde, sind in Abbildung 52b zu sehen.

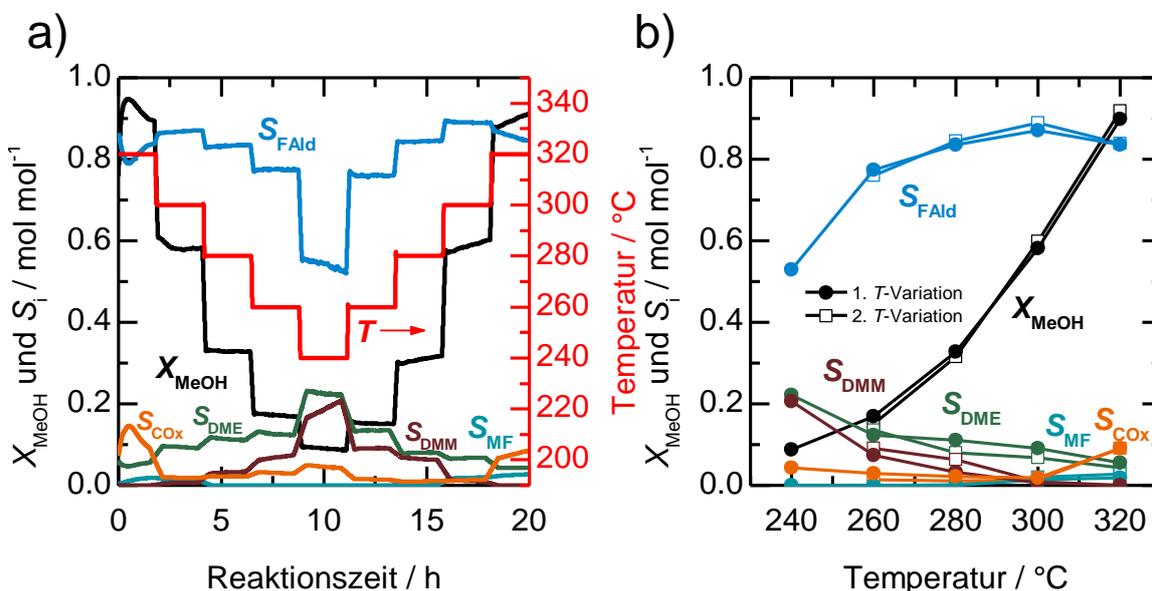


Abbildung 52: Ergebnisse der Methanol-ODH an 100 mg multi-layer $V_4C_3T_x$: **a)** Zeitlicher Verlauf des Umsatzes an Methanol (MeOH) sowie der Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten Formaldehyd (FAld), Dimethylether (DME), Methylformiat (MF), Dimethoxymethan (DMM) und CO_x während einer Temperaturvariation und **b)** Werte des Umsatzes und der Selektivitäten nach Halten der Temperaturen für jeweils 2 h (geschlossene Kreise: Erste Variation (Temperaturerniedrigung), offene Quadrate: Zweite Variation (Temperaturerhöhung)). (10 Vol.-% MeOH, 10 Vol.-% O_2 , Rest: He; Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP), $m_{Kat} = 100$ mg, Analytik: MS).

Bei 320 °C beträgt der Umsatz an Methanol 89,9 % bei einer Formaldehyd-Selektivität von 83,5 %. Somit wird eine massenbezogene Produktivität von 11,2 mmol_{FAld} kg_{Kat}⁻¹ und eine Formaldehyd-Ausbeute von 75,1 % erreicht. Neben Formaldehyd werden bei 320 °C

CO_x (9,1 %), DME (5,5 %) und MF (1,8 %) detektiert. Bei Verringerung der Reaktionstemperatur auf 300 °C beträgt der Umsatz 58,1 %, die Formaldehyd-Selektivität steigt auf 87,1 % an und die CO_x-Bildung nimmt ab (1,8 %). Das multi-layer V₄C₃T_x-MXen zeigt über den gesamten Temperaturbereich eine erhöhte DME-Selektivität zwischen 22,2 und 5,5 %, was auf eine hohe Azidität des Katalysators hinweist. Bei geringen Temperaturen und Umsätzen ist, wie auch für die Referenzkatalysatoren, ein Anstieg in der DMM-Selektivität zu beobachten. Bei 240 °C und einem Umsatz von 8,8 % beträgt diese 20,5 %.

Ethanol-ODH

Der zeitliche Verlauf des Umsatzes an Ethanol und die Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten während einer Temperaturvariation an 100 mg multi-layer V₄C₃T_x sind in Abbildung 53a gezeigt. Abbildung 53b stellt die Werte des Umsatzes und der Selektivitäten für jede Reaktionstemperatur dar, nachdem diese für jeweils 2 h gehalten wurde.

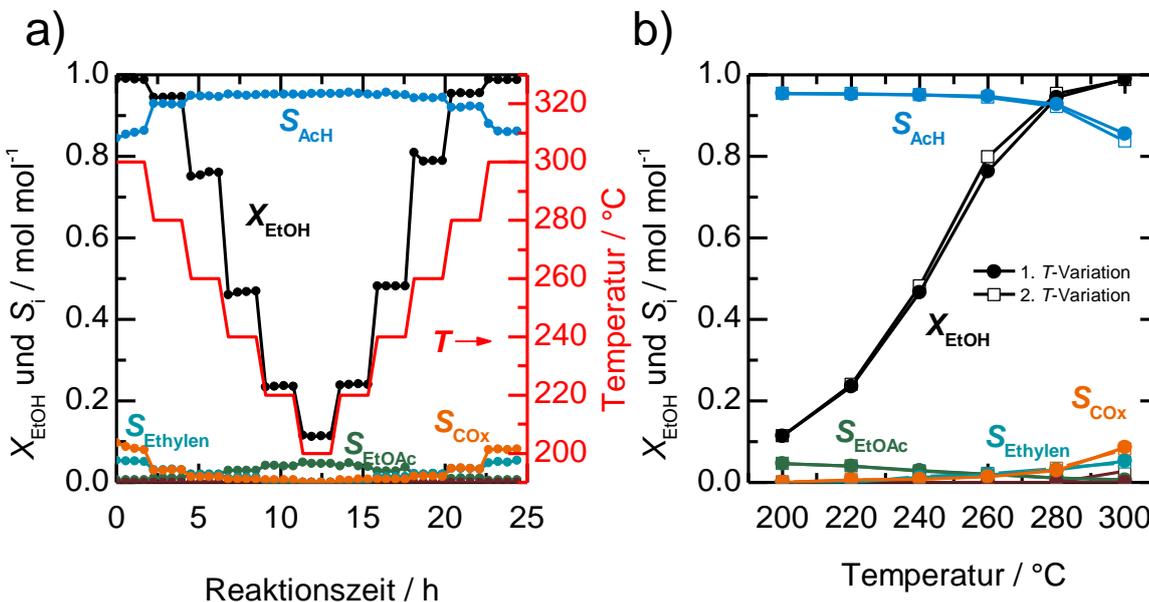


Abbildung 53: Ergebnisse der Ethanol-ODH an 100 mg multi-layer V₄C₃T_x: **a)** Zeitlicher Verlauf des Umsatzes an Ethanol (EtOH) sowie der Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten Acetaldehyd (AcH), Ethylacetat (EtOAc), Ethylen und CO_x während einer Temperaturvariation und **b)** Werte des Umsatzes und der Selektivitäten nach Halten der Temperaturen für jeweils 2 h (geschlossene Kreise: Erste Variation (Temperaturerniedrigung), offene Quadrate: Zweite Variation (Temperaturerhöhung)). (5 Vol.-% EtOH, 10 Vol.-% O₂, Rest: He; Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP), *m*_{Kat} = 100 mg, Analytik: GC).

Bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C wird Ethanol nahezu vollständig umgesetzt und die Acetaldehyd-Selektivität beträgt 85,5 % ($Y_{AcH} = 84,6 \%$). Die Hauptnebenprodukte sind Ethylen und CO_x mit Selektivitäten von 5,2 und 8,7 %. Bei 280 °C wird mit 87,7 % die höchste Acetaldehyd-Ausbeute erreicht ($X_{EtOH} = 95,5 \%$ und $S_{AcH} = 92,8 \%$). Die massenbezogene Produktivität liegt mit $6,5 \text{ mmol}_{AcH} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{Kat}^{-1}$ im Bereich der des Fe₂(MoO₄)₃-Referenzkatalysators. Wie zuvor für die Methanol-ODH beschrieben (erhöhte DME-Selektivität), zeigt dieser Katalysator im Vergleich zu den Referenzmaterialien über den gesamten Temperaturbereich erhöhte Selektivitäten zum durch saure Zentren katalysierten Produkt Ethylacetat. So erreicht die Acetaldehyd-Selektivität auch bei geringen Umsätzen von 11,3 % bei 200 °C nur 95,3 %, da zusätzlich Ethylacetat mit einer Selektivität von 4,6 % gebildet wird. Innerhalb des untersuchten Temperatur- und Zeitfensters zeigt der Katalysator keine Desaktivierung. Eine nennenswerte Temperaturhysterese beim erneuten Einstellen der höheren Reaktionstemperaturen ist daher nicht zu erkennen.

5.3.2 V₄C₃T_x-Aerogel

Methanol-ODH

Abbildung 54a zeigt den zeitlichen Verlauf des Umsatzes an Methanol und die Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten während der Temperaturvariation an 5 mg V₄C₃T_x-Aerogel. Die Werte des Umsatzes und der Selektivitäten, nachdem jede Temperatur für 2 h gehalten wurde, sind in Abbildung 54b zu sehen.

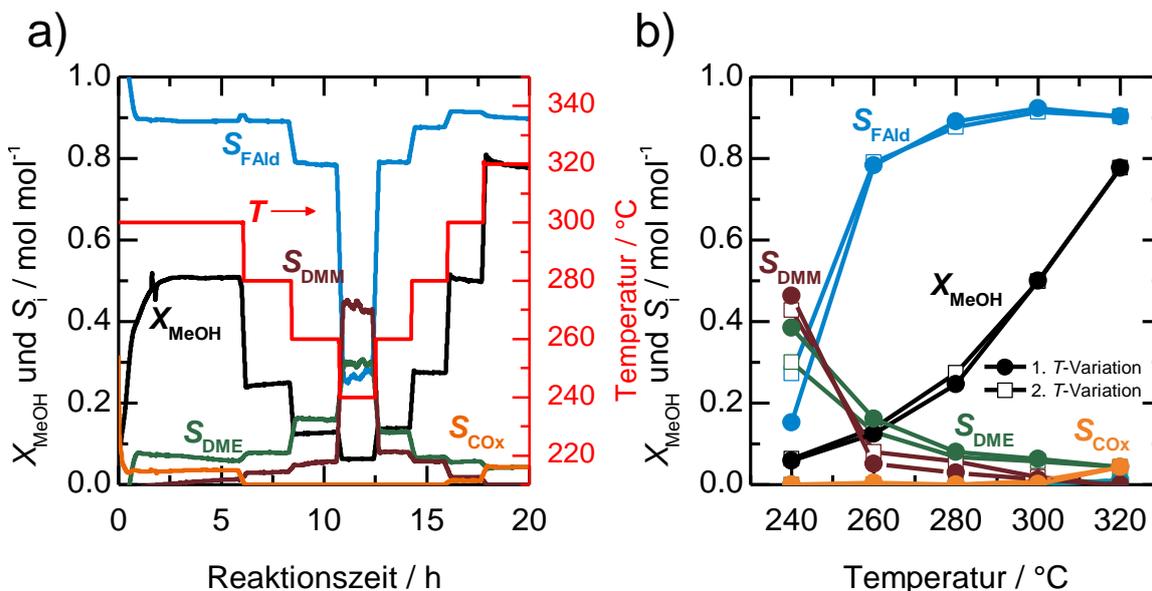


Abbildung 54: Ergebnisse der Methanol-ODH an 5 mg V₄C₃T_x-Aerogel/ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid: **a)** Zeitlicher Verlauf des Umsatzes an Methanol (MeOH) und der Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten Formaldehyd (FAld), Dimethylether (DME), Dimethoxymethan (DMM) und CO_x während einer Temperaturvariation und **b)** Werte des Umsatzes und der Selektivitäten nach Halten der Temperaturen für jeweils 2 h (geschlossene Kreise: Erste Variation (Temperaturerniedrigung), offene Quadrate: Zweite Variation (Temperaturerhöhung)). (10 Vol.-% MeOH, 10 Vol.-% O₂, Rest: He, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP), m_{Kat} = 5 mg, Analytik: MS).

Zu Beginn wurde das V₄C₃T_x-Aerogel bei 300 °C unter Methanol-ODH-Bedingungen aktiviert und in das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid überführt. Dieser Vorgang ist in den ersten 3 h mit einem Anstieg des Methanol-Umsatzes von 0 % zu Beginn auf 50,0 % nach 3 h zu sehen. In den nächsten 3 h zeigt das Material ein stationäres Verhalten mit einem Umsatz von 50,1 % und einer Formaldehyd-Selektivität von 92,2 %. Anschließend wurde die Temperatur in 20 °C-Stufen verringert, was zum Absinken des Umsatzes führte. Gleichzeitig ist auch für diesen Katalysator ein Abstieg in der DMM- und DME-Selektivität zu erkennen. Bei 240 °C und einem Umsatz von 5,9 % betragen diese beispielsweise 46,3 bzw. 38,4 %. Beim erneuten Einstellen der höheren Temperaturen werden ähnliche Umsatzgrade und Selektivitäten erreicht, was für eine hohe Stabilität des Materials spricht. Bei 320 °C beträgt der Umsatz 77,8 % mit einer Formaldehyd-Selektivität von 90,3 %. Da diese Umsätze mit lediglich 5 mg des Katalysators erreicht werden, liegt die massenbezogene Produktivität mit 208,9 mmol_{FAld} s⁻¹ kg_{Kat}⁻¹ auf sehr hohem Niveau (Eisenmolybdat: 12,6 mmol_{FAld} s⁻¹ g_{Kat}⁻¹, V₂O₅: 48,5 mmol_{FAld} s⁻¹ g_{Kat}⁻¹).

Zusätzlich wurde das bei 300 °C an synthetischer Luft aktivierte SAA Aerogel-abgeleitete Oxid in der ODH von Methanol getestet. Der Verlauf des Umsatzes an Methanol und der Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten ist in Abbildung 55a gezeigt. Die Werte des Umsatzes und der Selektivitäten für jede Reaktionstemperatur, nachdem diese für 2 h gehalten wurde, sind in Abbildung 55b zu sehen.

Bei 300 °C zeigt das SAA Aerogel-abgeleitete Oxid mit 28,3 % im Vergleich zum ISA Aerogel-abgeleiteten Oxid einen geringeren Umsatz (50,1 %). Trotzdem beträgt die massenbezogene Produktivität $77,8 \text{ mmol}_{\text{FAld}} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{Kat}}^{-1}$. Die Selektivität zu Formaldehyd liegt mit 92,5 % auf vergleichbarem Niveau. Bei Betrachtung des Umsatzverlaufes in Abbildung 55a ist für jede Temperaturstufe ein Absinken des Umsatzes zu erkennen, was für eine stetige Desaktivierung des Katalysators spricht. Die Desaktivierung wird auch beim erneuten Einstellen der höheren Temperaturen deutlich. Dies ist in Abbildung 55b durch die offenen Quadrate veranschaulicht. In der zweiten Variation beträgt der Umsatz an Methanol bei 300 °C lediglich 14,2 % und ist somit im Vergleich zu Beginn des Versuches (28,3 %) auf die Hälfte gesunken. Aufgrund der geringeren Umsätze beim erneuten Einstellen der Temperaturen verschiebt sich auch das Selektivitätsmuster. So beträgt die DMM-Selektivität beim zweiten Einstellen der 300 °C 17,6 %, wohingegen sie zuvor nur 5,3 % betrug.

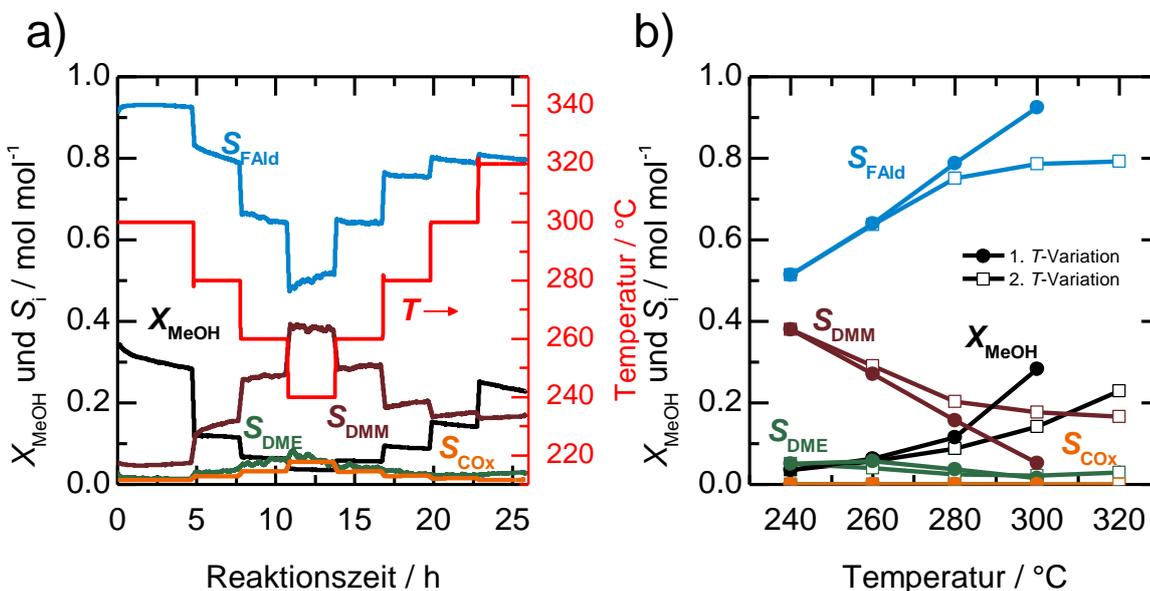


Abbildung 55: Ergebnisse der Methanol-ODH an 5 mg SAA Aerogel-abgeleitetem Oxid: **a)** Zeitlicher Verlauf des Umsatzes an Methanol (MeOH) und der Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten Formaldehyd (FAld), Dimethylether (DME), Dimethoxymethan (DMM) und CO_x während einer Temperaturvariation und **b)** Werte des Umsatzes und der Selektivitäten nach Halten der Temperaturen für jeweils 2 h (geschlossene Kreise: Erste Variation (Temperaturerniedrigung), offene Quadrate: Zweite Variation (Temperaturerhöhung)). (10 Vol.-% MeOH, 10 Vol.-% O_2 , Rest: He, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP), $m_{\text{Kat}} = 5 \text{ mg}$, Analytik: MS).

Wie bereits in den ersten Tests zur Aktivierung des $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ -Aerogels in 5.2.2 gezeigt, wird auch in dieser Temperaturvariation deutlich, dass das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid, welches *in situ* aktiviert wurde, sowohl eine höhere Aktivität als auch eine höhere Stabilität als das SAA Aerogel-abgeleitete Oxid aufweist. Aus diesem Grund wird im Folgenden der Fokus auf das aktivere und stabilere ISA Aerogel-abgeleitete Oxid gelegt.

Ethanol-ODH

Neben der Methanol-ODH wurde das $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ -Aerogel auch in der ODH von Ethanol eingesetzt und *in situ* zum ISA Aerogel-abgeleiteten Oxid aktiviert. Der Umsatz von Ethanol und die Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten während der Aktivierung des Katalysators bei 280 °C und der nachfolgenden Temperaturvariation sind in Abbildung 56a zu sehen. Abbildung 56b zeigt den Umsatz und die Selektivitäten für jede Reaktionstemperatur, nachdem diese für jeweils 2 h gehalten wurden.

Innerhalb der ersten 2,5 h kann die Umwandlung des Aerogels in das Aerogel-abgeleitete Oxid durch den steigenden Umsatz von 0 % zu Beginn auf 89,0 % nach 2,5 h nachverfolgt werden. Nach 2,5 h zeigen sowohl der Umsatz als auch die Selektivitäten ein stationäres Verhalten. Der Ethanol-Umsatz bei 280 °C beträgt 90,0 % und die Acetaldehyd-Selektivität 92,3 %. Als Nebenprodukte werden bei 280 °C 2,8 % CO_x, 3,4 % Ethylen und 2,1 % Ethylacetat gebildet. Die Acetaldehyd-Ausbeute beträgt somit 82,1 % mit einer massenbezogenen Produktivität von 122,6 mmol_{AcH} s⁻¹ kg_{Kat}⁻¹. Bei Verringerung der Reaktionstemperatur wird kein CO_x oder Ethylen detektiert. Die Acetaldehyd-Selektivität steigt auf 95,1 % (200 °C, X_{EtOH} = 8,7 %) und Ethylacetat ist mit 4,9 % das einzige Nebenprodukt. Wie das multi-layer V₄C₃T_x-MXen zeigt auch das Aerogel-abgeleitete Oxid erhöhte Ethylacetat-Selektivität bei geringen Umsätzen, was ein Hinweis auf Säurefunktionalitäten auf der Katalysatoroberfläche sein könnte.

Bei Betrachtung des zeitlichen Verlaufs des Umsatzes ist keine Desaktivierung zu erkennen. Nach der Aktivierung innerhalb der ersten 3 h zeigt der Katalysator stationäres Verhalten. Beim erneuten Einstellen der höheren Temperaturen stellen sich gleiche Umsätze und Selektivitäten ein, weshalb auch in Abbildung 56b keine Temperaturhysterese zu erkennen ist. Die in der Methanol-ODH gefundene hohe Stabilität spiegelt sich somit auch in dem Ethanol-ODH-Experiment wider.

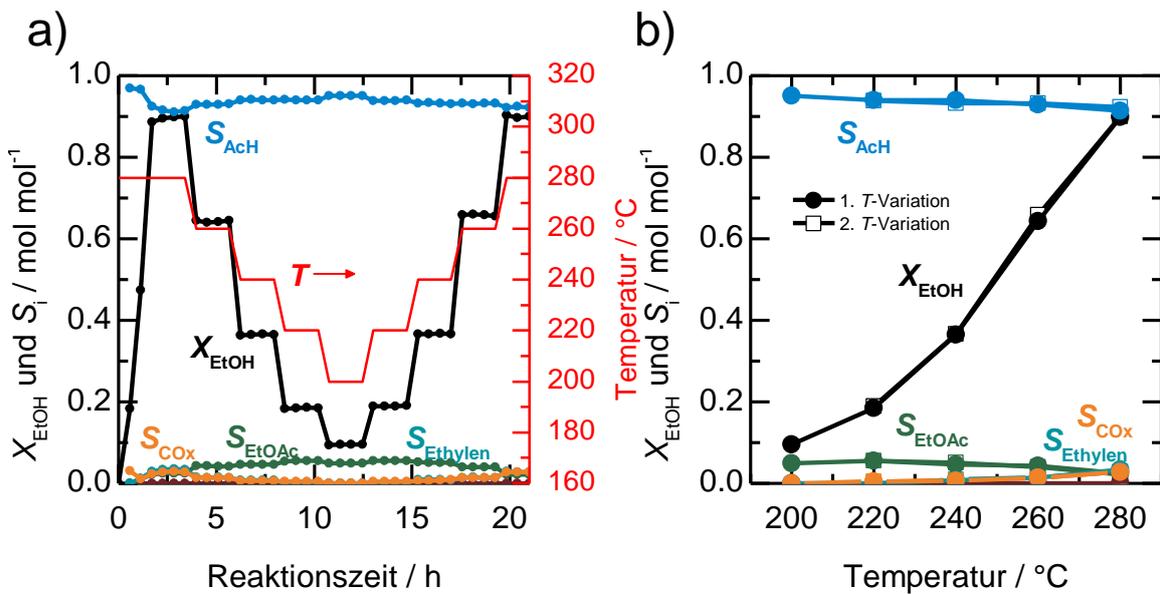


Abbildung 56: Ergebnisse der Ethanol-ODH an 5 mg V₄C₃T_x-Aerogel/ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid: **a)** Zeitlicher Verlauf des Umsatzes an Ethanol (EtOH) und der Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten Acetaldehyd (AcH), Ethylacetat (EtOAc), Ethylen und CO_x während einer Temperaturvariation und **b)** Werte des Umsatzes und der Selektivitäten nach Halten der Temperaturen für jeweils 2 h (geschlossene Kreise: Erste Variation (Temperaturerniedrigung), offene Quadrate: Zweite Variation (Temperaturerhöhung)). (5 Vol.-% EtOH, 10 Vol.-% O₂, Rest: He, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP), m_{Kat} = 5 mg, Analytik: GC).

5.3.3 Geträgertes $V_4C_3T_x$

Methanol-ODH

Auch das auf pyrogener Kieselensäure geträgerte $V_4C_3T_x$ -MXen wurde auf seine katalytischen Eigenschaften in der ODH von Methanol untersucht. Da die Experimente am $V_4C_3T_x$ -Aerogel eine bessere Performance des *in situ* aktivierten Katalysators zeigen, wurde auch das $V_4C_3T_x/SiO_2$ *in situ* unter ODH-Bedingungen aktiviert. Der zeitliche Verlauf des Umsatzes an Methanol sowie die Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten während der Aktivierung und der anschließenden Temperaturvariation sind in Abbildung 57a zu sehen. Die Umsätze und Selektivitäten für jede Reaktionstemperatur, nachdem diese für jeweils 2 h gehalten wurde, sind in Abbildung 57b gezeigt.

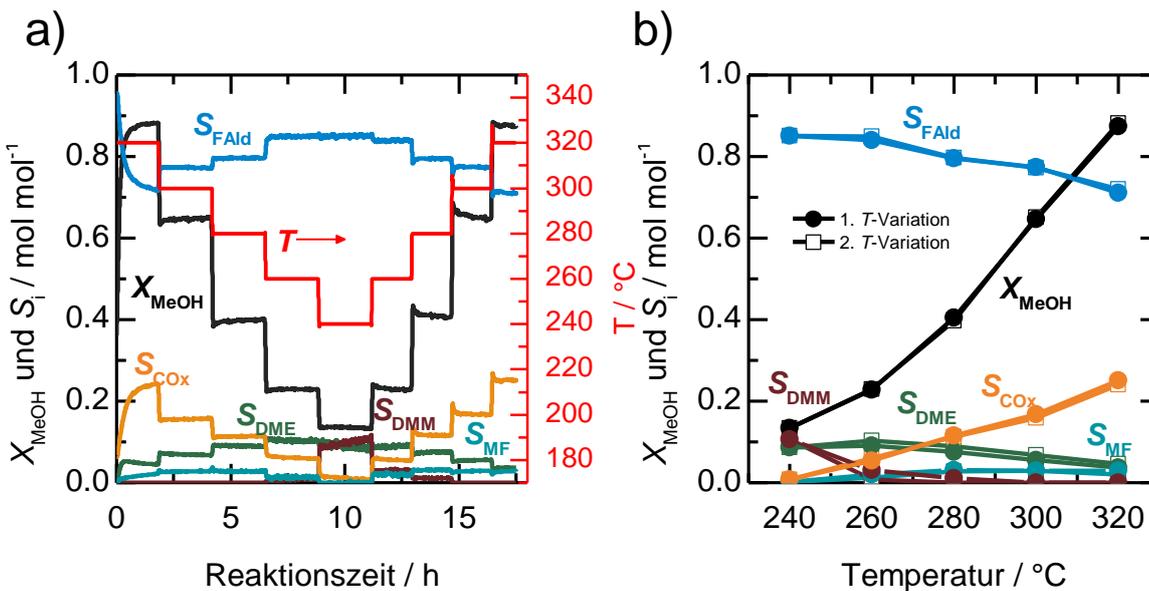


Abbildung 57: Ergebnisse der Methanol-ODH an 50 mg $V_4C_3T_x/SiO_2$: **a)** Zeitlicher Verlauf des Umsatzes an Methanol (MeOH) und der Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten Formaldehyd (FAld), Dimethylether (DME), Methylformiat (MF), Dimethoxymethan (DMM) und CO_x während einer Temperaturvariation und **b)** Werte des Umsatzes und der Selektivitäten nach Halten der Temperaturen für jeweils 2 h (geschlossene Kreise: Erste Variation (Temperaturerniedrigung), offene Quadrate: Zweite Variation (Temperaturerhöhung)). (10 Vol.-% MeOH, 10 Vol.-% O_2 , Rest: He, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP), $m_{Kat} = 50$ mg, Analytik: MS).

Innerhalb der ersten Stunde bei 320 °C ist ein Anstieg des Umsatzes zu erkennen, was für die *in situ*-Aktivierung des Katalysators spricht. Nach etwa 2 h wird ein stationärer Zustand erreicht und der Methanol-Umsatz beträgt 87,4 %. Die Formaldehyd-Selektivität bei 320 °C liegt bei 71,0 % und CO_x ist mit einer Selektivität von 24,0 % das Hauptnebenprodukt. Zusätzlich wurde DME (3,1 %) und MF (1,8 %) detektiert. Die Ausbeute an Formaldehyd berechnet sich zu 62,1 % mit einer massenbezogenen Produktivität von $18,5 \text{ mmol}_{FAld} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{Kat}^{-1}$. Bei Verringerung der Reaktionstemperatur und niedrigeren Umsätzen ist ein Anstieg der Formaldehyd-Selektivität zu beobachten. Gleichzeitig sinkt die Selektivität zu den höher oxidierten Produkten CO_x und MF. Bei beispielsweise 260 °C und einem Methanol-Umsatz von 22,9 % beträgt die Formaldehyd-Selektivität 84,9 % und DME ist mit einer Selektivität von 10,4 % das Hauptnebenprodukt. Interessanterweise ist bei diesem Katalysator auch bei vergleichsweise geringen Umsätzen eine erhöhte Selektivität zu CO_x zu beobachten. Diese beträgt bei 260 °C und einem Umsatz von 22,9 % noch immer 6,1 %.

Nach dem kurzen Einlaufverhalten innerhalb der ersten Stunde ist für dieses Material unter den angewandten Bedingungen keine Desaktivierung zu erkennen. Dies spiegelt sich auch in der Abwesenheit einer Temperaturhysterese in Abbildung 57b wider.

Ethanol-ODH

Abbildung 58a zeigt den zeitlichen Verlauf des Umsatzes an Ethanol sowie die Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten während einer Temperaturvariation an 50 mg $V_4C_3T_x/SiO_2$. Die Werte des Umsatzes und der Selektivitäten gegen die Reaktionstemperatur (nach jeweils 2 h) sind in Abbildung 58b zu sehen.

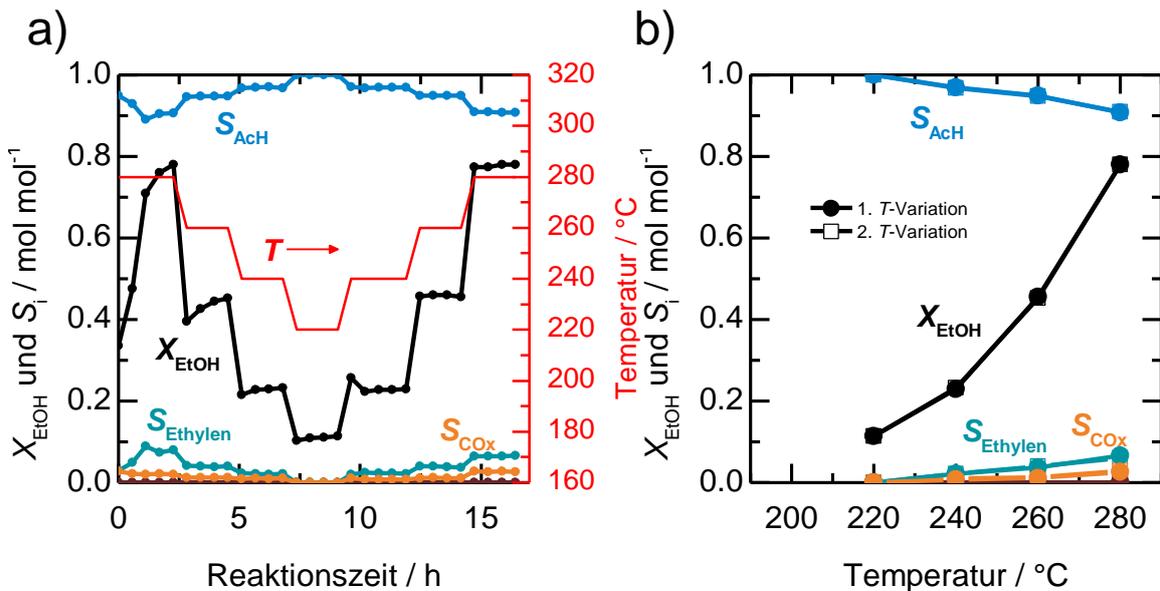


Abbildung 58: Ergebnisse der Ethanol-ODH an 50 mg $V_4C_3T_x/SiO_2$: **a)** Zeitlicher Verlauf des Umsatzes an Ethanol (EtOH) und der Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten Acetaldehyd (AcH), Ethylen und CO_x während einer Temperaturvariation und **b)** Werte des Umsatzes und der Selektivitäten nach Halten der Temperaturen für jeweils 2 h (geschlossene Kreise: Erste Variation (Temperaturerniedrigung), offene Quadrate: Zweite Variation (Temperaturerhöhung)). (5 Vol.-% EtOH, 10 Vol.-% O_2 , Rest: He, Gesamtvolumenstrom: 20 $ml\ min^{-1}$ (STP), $m_{Kat} = 50\ mg$, Analytik: GC).

Im zeitlichen Verlauf des Umsatzes an Ethanol ist in den ersten 5 h ein Anstieg des Umsatzes zu erkennen, was einer Aktivierung des Katalysators entspricht. Da hier kein stationärer Zustand erreicht wurde, da vermutlich der Prozess der *in situ*-Aktivierung noch nicht abgeschlossen war, werden zur Diskussion des Umsatzes und der Selektivitäten für die Reaktionstemperatur von 280 $^{\circ}C$ die Daten des erneuten Einstellens der Temperatur verwendet, was der Reaktionszeit $> 15\ h$ entspricht. Bei 280 $^{\circ}C$ beträgt der Umsatz an Ethanol 78,0 % mit einer Acetaldehyd-Selektivität von 90,7 %. Als Nebenprodukte werden Ethylen (6,5 %) und CO_x (2,6 %) detektiert. Die massenbezogene Produktivität berechnet sich zu $10,5\ mmol_{AcH}\ s^{-1}\ kg_{Kat}^{-1}$. Bei Verringerung der Reaktionstemperatur steigt die Acetaldehyd-Selektivität an. Sie erreicht bei 220 $^{\circ}C$ und einem Ethanol-Umsatz von 22,8 % einen Wert von 96,9 %.

5.3.4 Ruß-abgeleitete Vanadiumcarbide

Methanol-ODH

Aus der Reihe der in Kapitel 5.2.4 untersuchten Ruß-abgeleiteten Carbide zeigte CB1100-IWI die höchste Aktivität in der Methanol-ODH. Daher wurde CB1100-IWI für weitere Untersuchungen in der ODH von Methanol verwendet. Das CB1100-IWI wurde *in situ* unter Methanol-ODH-Bedingungen bei 300 °C aktiviert (vgl. Anhang Abbildung 110). Der bei 300 °C *in situ* aktivierte Katalysator CB1100-IWI-A wurde anschließend für eine Temperaturvariation im Temperaturbereich von 240 bis 320 °C genutzt. Abbildung 59a zeigt den zeitlichen Verlauf des Umsatzes an Methanol und die Selektivität zu den Reaktionsprodukten während der Temperaturvariation. Die Werte des Umsatzes und der Selektivitäten nach Halten jeder Temperatur für 2 h aufgetragen gegen die Temperatur sind in Abbildung 59b gezeigt.

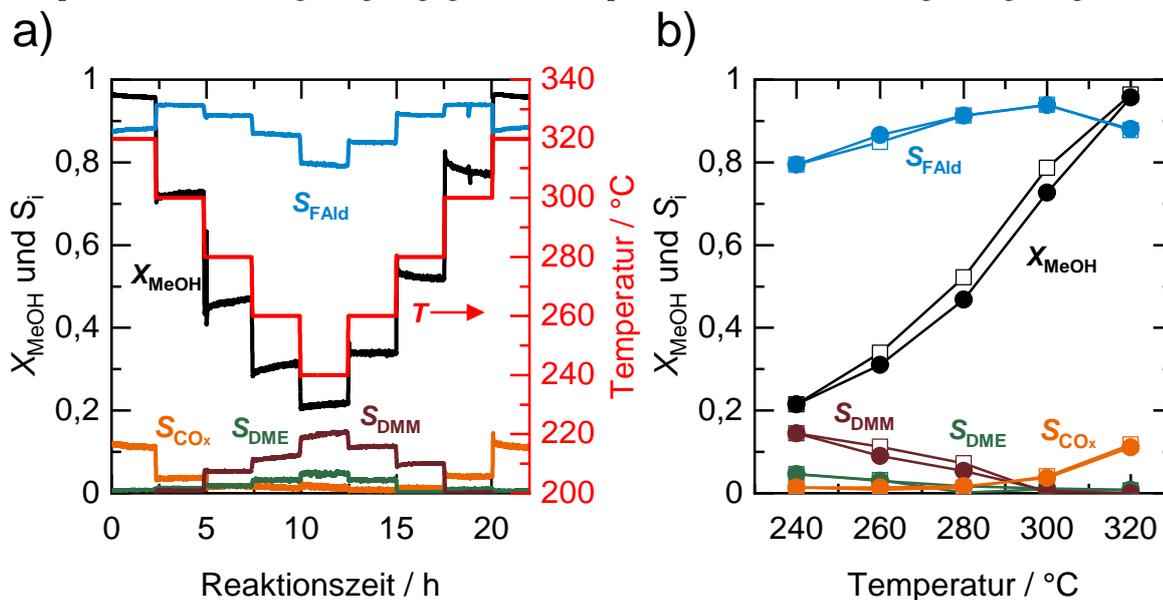


Abbildung 59: Ergebnisse der Methanol-ODH an 15 mg CB1100-IWI-A: **a)** Zeitlicher Verlauf des Umsatzes an Methanol (MeOH) und der Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten Formaldehyd (FAld), Dimethylether (DME), Dimethoxymethan (DMM) und CO_x während einer Temperaturvariation und **b)** Werte des Umsatzes und der Selektivitäten nach Halten der Temperaturen für jeweils 2 h (geschlossene Kreise: Erste Variation (Temperaturerniedrigung), offene Quadrate: Zweite Variation (Temperaturerhöhung)). (10 Vol.-% MeOH, 10 Vol.-% O_2 , Rest: He, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP), $m_{\text{Kat}} = 15$ mg, Analytik: MS).

Bei 320 °C beträgt der Umsatz an Methanol 95,7 % und die Formaldehyd-Selektivität beträgt 88,1 %. Als Hauptnebenprodukt wird CO_x mit einer Selektivität von 11,1 % detektiert. Die Formaldehyd-Ausbeute bei 320 °C beträgt somit 84,3 % mit einer massenbezogenen Produktivität von 83,6 $\text{mmol}_{\text{FAld}} \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1}$. Bei Verringerung der Reaktionstemperatur steigt die Formaldehyd-Selektivität bei 300 °C auf 93,8 % an ($X_{\text{MeOH}} = 72,7 \%$), was durch die verringerte Bildung von CO_x bedingt ist ($S_{\text{CO}_x} = 3,7 \%$). Bei niedrigeren Temperaturen und Umsätzen unterhalb von 50 % steigt die Selektivität zu DMM und DME an. Bei 240 °C und einem Methanol-Umsatz von 21,4 % betragen diese 4,6 bzw. 14,4 %. Diese Beobachtungen decken sich mit den Selektivitätsmustern der Referenzmaterialien.

Bei Betrachtung der zeitlichen Verläufe des Umsatzes in Abbildung 59a ist für die Temperaturen 300, 280, 260 und 240 °C ein leichter Anstieg im Methanol-Umsatz zu erkennen. Dies spiegelt sich auch in der Temperaturhysterese in Abbildung 59b wider. Da die Umsätze beim erneuten Einstellen der Temperatur jedoch höher liegen als zuvor, sind in diesem Versuch keine Anzeichen für eine Katalysatordesaktivierung zu finden.

Ethanol-ODH

Abbildung 60a zeigt den zeitlichen Verlauf des Umsatzes an Ethanol und der Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten während einer Temperaturvariation an 15 mg CB1100-IWI-A. Der Umsatz und die Selektivitäten für jede Temperatur, nachdem diese für jeweils 2 h gehalten wurden, sind in Abbildung 60b zu sehen.

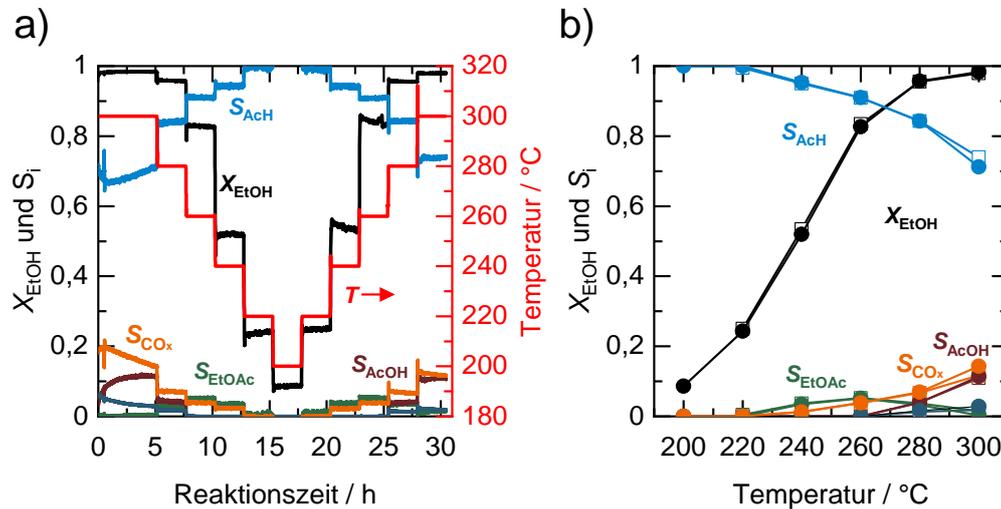


Abbildung 60: Ergebnisse der Ethanol-ODH an 15 mg CB1100-IWI-A: **a)** Umsatz an Ethanol sowie Selektivitäten zu Acetaldehyd (AcH), Ethylacetat (EtOAc), Essigsäure (AcOH) und CO_x während einer Temperaturvariation aufgetragen gegen die Reaktionszeit und **b)** Werte des Umsatzes und der Selektivitäten nach Halten der Temperaturen für jeweils 2 h (geschlossene Kreise: Erste Variation (Temperaturerniedrigung), offene Quadrate: Zweite Variation (Temperaturerhöhung)). (5 Vol.-% EtOH, 10 Vol.-% O_2 , Rest: He; Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP), $m_{\text{Kat}} = 15 \text{ mg}$, Analytik: MS).

Bereits bei 280 °C beträgt der Umsatz an Ethanol $96,7 \%$ und die Acetaldehyd-Selektivität $84,3 \%$. Somit wird eine massenbezogene Produktivität von $40,4 \text{ mmol}_{\text{AcH}} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{Kat}}^{-1}$ und eine Acetaldehyd-Ausbeute von $81,5 \%$ erreicht. Neben CO_x ($6,9 \%$), Ethylacetat ($3,2 \%$) und Ethylen ($1,6 \%$) wird Essigsäure mit einer Selektivität von $3,9 \%$ gebildet. Mit sinkender Reaktionstemperatur steigt die Selektivität zu Acetaldehyd an. Bei 220 °C und einem Umsatz von $24,2 \%$ beträgt diese $99,9 \%$.

5.3.5 Vergleich der Aktivitäten und Selektivitäten

Um die katalytische Aktivität der neuen Katalysatorsysteme in der ODH von Methanol und Ethanol besser einordnen zu können, wurden die auf die Katalysatormasse bezogenen Produktivitäten berechnet und mit denen der Referenzmaterialien aus Kapitel 5.1 verglichen. Diese Produktivität beschreibt die gebildete Stoffmenge an Formaldehyd/Acetaldehyd pro Sekunde und Kilogramm Katalysator. Die berechneten Produktivitäten in der Methanol-ODH für Reaktionstemperaturen von 280 und 300 °C sind in Abbildung 61 zu sehen. Die höchste eingestellte Reaktionstemperatur von 320 °C wird hier nicht betrachtet, da mit einigen Katalysatorsystemen bereits Vollumsatz erreicht wurde und ein Vergleich der Materialien untereinander somit nicht möglich ist. Wie bereits zu Beginn von Kapitel 5.3 erwähnt, wurden für alle Katalysatorsysteme die WEISZ-PRATER-Kriterien für die Methanol- und Ethanol-ODH berechnet. Da die WEISZ-PRATER-Kriterien in allen Fällen $< 10^{-5}$ und somit $\ll 1$ sind (vgl. Tabelle 37 und Tabelle 38 im Anhang), können Effekte durch innere Stofftransportlimitierung in guter Näherung ausgeschlossen werden.

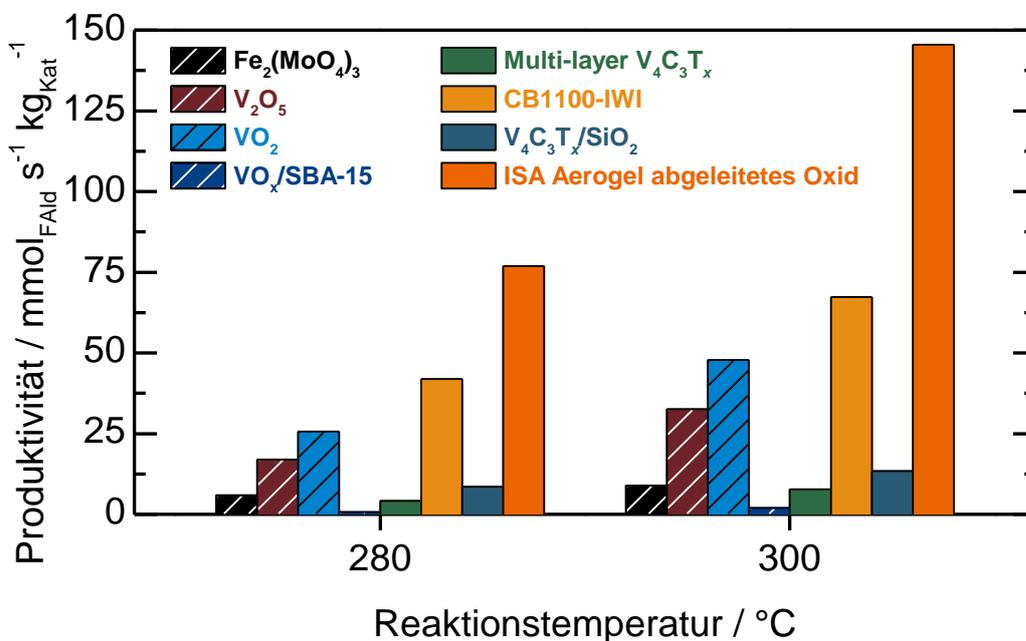


Abbildung 61: Massenbezogene Produktivitäten der Referenzmaterialien Fe₂(MoO₄)₃, V₂O₅, VO₂ und VO_x/SBA-15 sowie der neuen Katalysatoren multi-layer V₄C₃T_x, CB1100-IWI-A, V₄C₃T_x/SiO₂ und des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids für die ODH von Methanol zu Formaldehyd bei 280 und 300 °C. (10 Vol.-% MeOH, 10 Vol.-% O₂, Rest: He, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP)).

Die Produktivität des Referenzkatalysators Fe₂(MoO₄)₃ beträgt bei 300 °C 8,9 mmol_{FAlD} s⁻¹ kg_{Kat}⁻¹. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit Daten aus der Literatur (KIM *et al.*: 6,8 mmol_{FAlD} s⁻¹ kg_{Kat}⁻¹ bei 300 °C).^[240] Die Vanadiumoxide VO₂ und V₂O₅ weisen bei 300 °C mit 47,8 und 32,5 mmol_{FAlD} s⁻¹ kg_{Kat}⁻¹ eine höhere massenbezogene Produktivität auf. Aufgrund des hohen Anteils an inertem Trägermaterial fällt die massenbezogene Produktivität für den geträgerten VO_x/SBA-15-Katalysator mit 2,0 mmol_{FAlD} s⁻¹ kg_{Kat}⁻¹ geringer aus.

Das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid weist mit 76,9 mmol_{FAlD} s⁻¹ kg_{Kat}⁻¹ bei 280 °C und 145,5 mmol_{FAlD} s⁻¹ kg_{Kat}⁻¹ bei 300 °C die höchste massenbezogene katalytische Aktivität auf. Im Vergleich zu den Referenzmaterialien VO₂, V₂O₅ und Fe₂(MoO₄)₃ ist die Produktivität bei 300 °C um den Faktor 3,0 (VO₂), 4,5 (V₂O₅) bzw. 16,3 (Fe₂(MoO₄)₃) höher. Auch der Katalysator CB1100-IWI-A übertrifft die Referenzmaterialien bezüglich der massenbezogenen Aktivität. Das multi-layer V₄C₃T_x-MXen weist mit 7,7 mmol_{FAlD} s⁻¹ kg_{Kat}⁻¹ im Vergleich zum ISA Aerogel-

abgeleiteten Oxid eine geringere Aktivität auf. Dies verdeutlicht die enorme Bedeutung der Umstrukturierung und Aufreinigung des MXens während der Aerogel-Synthese. Das geträgerte $V_4C_3T_x$ -MXen erreicht eine massenbezogene Produktivität von $13,4 \text{ mmol}_{\text{Fald}} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{Kat}}^{-1}$, wobei auch hier die große Masse des inerten Trägers die massenbezogene Produktivität verringert.

Um eine bessere Vergleichbarkeit der geträgerten Systeme ($VO_x/\text{SBA-15}$ und $V_4C_3T_x/\text{SiO}_2$) mit den Bulk-Materialien zu gewährleisten, wurde die Produktivität ebenfalls auf die eingesetzte Stoffmenge an Vanadium bzw. Molybdän berechnet. Abbildung 62 zeigt die auf die Stoffmenge (V/Mo) bezogene Produktivität (in $\text{mmol}_{\text{Fald}} \text{ s}^{-1} \text{ mol}_{\text{V/Mo}}^{-1}$) der Materialien in der Methanol-ODH bei 280 und 300 °C. Hierzu wurden die Anteile an V bzw. Mo in den Katalysatoren mittels ICP-OES bestimmt. Die ICP-OES Ergebnisse sind im Anhang in Tabelle 36 zusammengefasst.

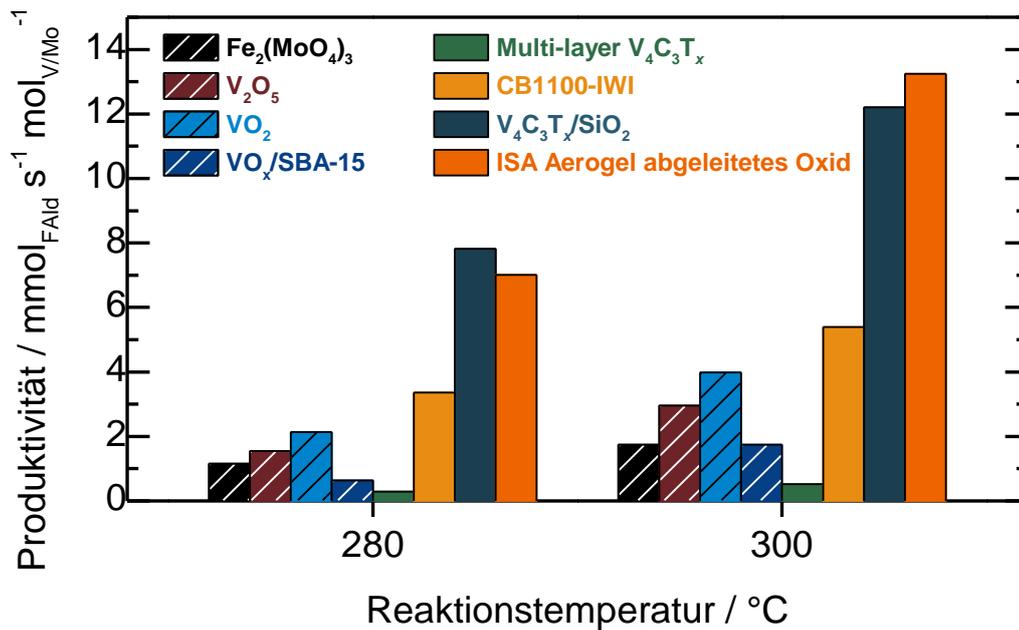


Abbildung 62: Auf die Stoffmenge an Vanadium (bzw. Molybdän bei $Fe_2(MoO_4)_3$) bezogene Produktivitäten der Referenzmaterialien $Fe_2(MoO_4)_3$, V_2O_5 , VO_2 und $VO_x/SBA-15$ sowie der neuen Katalysatoren multi-layer $V_4C_3T_x$, CB1100-IWI-A, $V_4C_3T_x/SiO_2$ und des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids für die ODH von Methanol zu Formaldehyd bei 280 und 300 °C. (10 Vol.-% MeOH, 10 Vol.-% O_2 , Rest: He, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP)).

Auch bei Betrachtung der auf die Stoffmenge an Vanadium (bzw. Molybdän) bezogenen Produktivitäten ist der Trend bezüglich der hohen Aktivität des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids im Vergleich zu den Referenzkatalysatoren zu erkennen. Das Material übertrifft bei 300 °C mit $13,2 \text{ mmol}_{\text{Fald}} \text{ s}^{-1} \text{ mol}_V^{-1}$ die Referenzmaterialien um das 3,3- bis 7,6-fache. Auch CB1100-IWI-A weist eine höhere auf die Stoffmenge von Vanadium normierte Produktivität als die Referenzmaterialien auf. Des Weiteren wird bei Betrachtung von Abbildung 62 die hohe Aktivität des geträgerten $V_4C_3T_x/SiO_2$ deutlich. Mit $12,2 \text{ mmol}_{\text{Fald}} \text{ s}^{-1} \text{ mol}_V^{-1}$ erreicht es eine ähnlich hohe Produktivität wie das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid.

Die beschriebenen Trends in der massenbezogenen Produktivität sowie in der auf die Vanadiumstoffmenge bezogene Produktivität in der Methanol-ODH können auch für die Ethanol-ODH bestätigt werden. Die Produktivitäten in der Ethanol-ODH sind in Abbildung 63 (massenbezogen) und im Anhang in Abbildung 113 (stoffmengenbezogen) gezeigt. Auch in der Ethanol-ODH weist das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid mit Produktivitäten von 90,4 und $50,4 \text{ mmol}_{\text{Ach}} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{Kat}}^{-1}$ bei 260 bzw. 240 °C die höchste Aktivität auf. Die Produktivität des Materials übertrifft die der Referenzmaterialien VO_2 , V_2O_5 und $Fe_2(MoO_4)_3$ bei 260 °C um die

Faktoren 3,2 (VO_2 , $28,6 \text{ mmol}_{\text{AcH}} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{Kat}}^{-1}$), 9,4 (V_2O_5 , $9,6 \text{ mmol}_{\text{AcH}} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{Kat}}^{-1}$) und 16,4 ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $5,5 \text{ mmol}_{\text{AcH}} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{Kat}}^{-1}$). Wie in der Methanol-ODH beobachtet, übertrifft auch das CB1100-IWI-A die Aktivität der Referenzmaterialien.

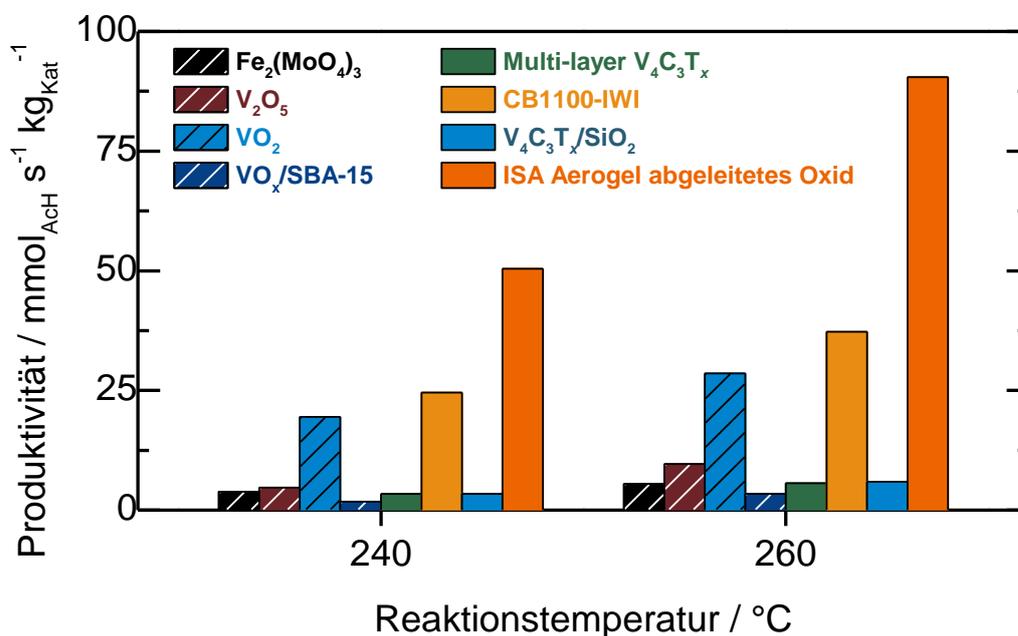


Abbildung 63: Massenbezogene Produktivitäten der Referenzmaterialien $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, V_2O_5 , VO_2 und $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ sowie der neuen Katalysatoren multi-layer $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$, CB1100-IWI-A, $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x/\text{SiO}_2$ und des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids für die ODH von Ethanol zu Acetaldehyd bei 240 und 260 °C. (5 Vol.-% EtOH, 10 Vol.-% O_2 , Rest: He, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP)).

Die hohe Aktivität des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids kann auf verschiedenen Ursachen beruhen. Beispielsweise könnte eine erhöhte spezifische Oberfläche eines Katalysators zu einer größeren Anzahl an zugänglichen aktiven Zentren und somit zu einer hohen katalytischen Aktivität führen. Um den Einfluss der spezifischen Oberfläche der Materialien zu untersuchen, wurde diese mittels Physisorption für alle Materialien bestimmt und anschließend die Produktivität der Katalysatoren in der Methanol- und Ethanol-ODH auf die Oberfläche der Katalysatoren normiert. Diese oberflächennormierten Produktivitäten sind im Anhang in Abbildung 114 und Abbildung 115 gezeigt. Es wird deutlich, dass die Produktivität des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids auch bei Normierung auf die spezifische Oberfläche die Produktivität der Referenzmaterialien in der Methanol-ODH um das 2,4 bis 4,7-fache und in der Ethanol-ODH um das 3,7- bis 6,1-fache übertrifft. Somit kann die enorme katalytische Aktivität nicht ausschließlich durch die erhöhte Oberfläche des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids im Vergleich zu den Referenzmaterialien erklärt werden.

Weitere Eigenschaften, die die katalytische Aktivität eines oxidischen Katalysators beeinflussen können, wie beispielsweise die Kristallstruktur, der Reduktionsgrad, die Sauerstoffmobilität oder die Oberflächenfunktionalisierung werden in den folgenden Kapiteln diskutiert.

Vergleich der Selektivität der Materialien

Neben der Aktivität soll auch die Selektivität der neuartigen Katalysatorsysteme mit der der Referenzmaterialien verglichen werden. Hierzu wurden für die Methanol- und die Ethanol-ODH-Versuche Umsatz-Selektivitäts-Diagramme erstellt. Das $X_{\text{MeOH}}/S_{\text{FAld}}$ -Diagramm der Methanol-ODH-Messungen ist in Abbildung 64a zu sehen.

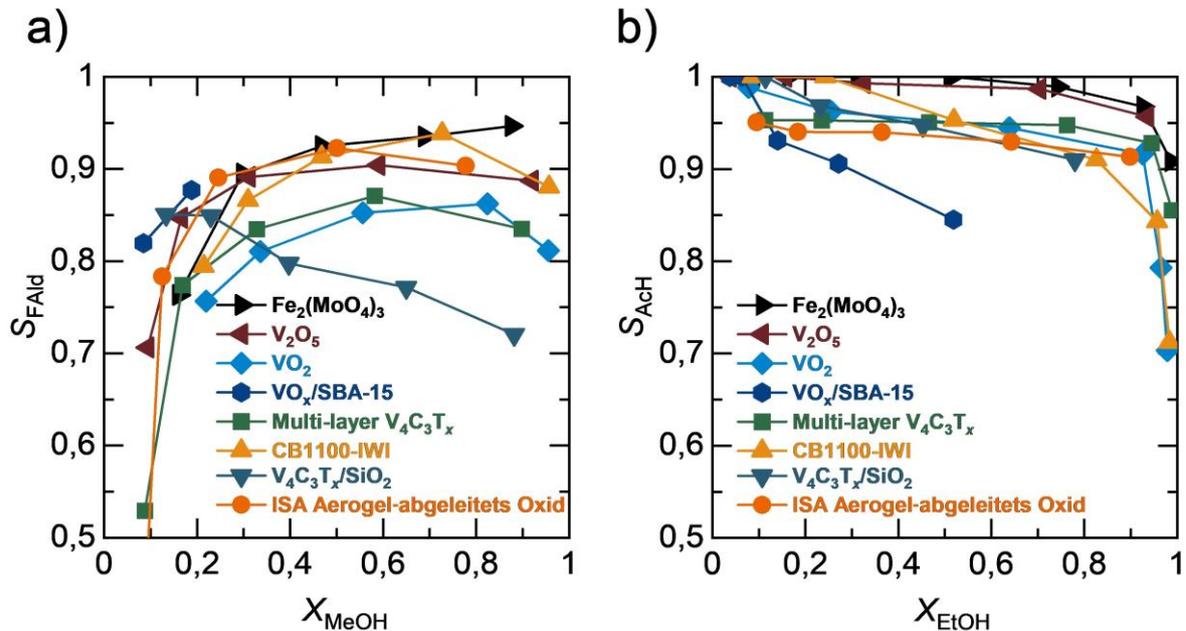


Abbildung 64: Vergleich der Selektivitäten bezüglich der Aldehyde für die verschiedenen getesteten Katalysatorsysteme. a) Selektivität zu Formaldehyd (FAld) in Abhängigkeit des Umsatzes an Methanol (MeOH) für die Referenzkatalysatoren und für die neuen Katalysatorsysteme (10 Vol.-% MeOH, 10 Vol.-% O_2 , Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP)) und b) Selektivitäten zu Acetaldehyd (AcH) in Abhängigkeit des Umsatzes an Ethanol (EtOH) für die Referenzkatalysatoren sowie die neuen Katalysatorsysteme (5 Vol.-% EtOH, 10 Vol.-% O_2 , Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP)).

Bei Betrachtung der $X_{\text{MeOH}}/S_{\text{FAld}}$ -Kurven in Abbildung 64a fällt auf, dass bei geringen Umsätzen ($< 20\%$) für alle untersuchten Systeme ein Anstieg in der Formaldehyd-Selektivität zu beobachten ist. Dies kann durch die erhöhte Selektivität zu DMM bei geringen Umsätzen erklärt werden, welche mit steigendem Umsatz abnimmt (vgl. $X_{\text{MeOH}}/S_{\text{DMM}}$ -Diagramm im Anhang in Abbildung 116). Zur Bildung von DMM wird zunächst ein ODH-aktives Zentrum benötigt, welches Methanol selektiv zu Formaldehyd oxidiert. Eine anschließende Reaktion des adsorbierten Formaldehyds mit zwei Methanol-Molekülen an einem sauren Zentrum führt zur Bildung von DMM. Somit kann die Abnahme der DMM-Selektivität bei erhöhten Umsätzen durch die geringere Konzentration an Methanol erklärt werden. Zum anderen hat die Reaktionstemperatur Einfluss auf die DMM-Bildung. Bei erhöhten Temperaturen desorbiert Formaldehyd schneller vom Katalysator, was eine Weiterreaktion zu DMM erschwert. Somit sinkt die DMM-Selektivität bei hohen Temperaturen oder hohen Umsätzen im Vergleich zur Formaldehyd-Selektivität.

Als Hauptnebenprodukt im Umsatzbereich zwischen 40 und 70 % weisen die meisten Katalysatoren DME auf (mit Ausnahme des CB1100-IWI-A und des $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x/\text{SiO}_2$). Das $X_{\text{MeOH}}/S_{\text{DME}}$ -Diagramm ist ebenfalls im Anhang in Abbildung 116 zu sehen. Bei einem Umsatz von 50 % liegt die DME-Selektivität zwischen 6 % ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$) und 10 % (multi-layer $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$). Zur Bildung von DME werden saure Zentren auf der Katalysatoroberfläche benötigt. Bei hohen Methanol-Umsätzen wird die Wahrscheinlichkeit der DME-Bildung aufgrund der höheren

Abhängigkeit von der Methanol-Konzentration geringer, was sich in einer sinkenden DME-Selektivität bei hohen Umsätzen widerspiegelt.

Bei Umsätzen von $> 80\%$ ist CO das Hauptnebenprodukt der ODH-Reaktion. CO kann beispielsweise durch Überoxidation von Formaldehyd zu Ameisensäure entstehen, die wiederum bei den hohen Reaktionstemperaturen in CO und H₂O zerfällt. Auch eine Oxidation anderer Produkte wie MF sind denkbar. Die Bildung von CO_x ist bei hohen Umsätzen für Fe₂(MoO₄)₃ am wenigsten stark ausgeprägt, was zur höchsten Formaldehyd-Selektivität (ca. 95 %) führt. Die Katalysatoren ISA Aerogel-abgeleitetes Oxid, CB1100-IWI-A und V₂O₅ zeigen vergleichbare Formaldehyd-Selektivitäten um 90 % bei Umsätzen von $> 85\%$. Die niedrigste Formaldehyd-Selektivität bei hohen Umsätzen zeigen die beiden geträgerten Materialien VO_x/SBA-15 und V₄C₃T_x/SiO₂. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass das Trägermaterial weniger inert ist als zunächst angenommen. Die pyrogene Kieselsäure des V₄C₃T_x/SiO₂ wurde zwar auf Inertheit bezüglich der Umsetzung von Methanol überprüft, nicht jedoch bezüglich der Umsetzung der Nebenprodukte oder möglicher Intermediate. Somit ist ein direkter Einfluss des Trägers nicht vollständig auszuschließen.

Abbildung 64b zeigt die $X_{\text{EtOH}}/S_{\text{AcH}}$ -Kurven der untersuchten Katalysatoren für die Ethanol-ODH-Experimente. Im Gegensatz zur Formaldehyd-Selektivität in der Methanol-ODH zeigt die Acetaldehyd-Selektivität bei geringen Umsätzen einen anderen Verlauf. Für alle Katalysatoren beträgt die Acetaldehyd-Selektivität bei geringen Umsätzen 100 % und nimmt mit steigendem Umsatz aufgrund verschiedener Parallel- und Folgereaktionen ab. Im Umsatzbereich zwischen 40 und 60 % sind Ethylacetat und Ethylen die Hauptnebenprodukte, wobei letzteres vermehrt bei Umsätzen von $> 50\%$ entsteht. Die $X_{\text{EtOH}}/S_{\text{I}}$ -Kurven für die Nebenprodukte Ethylen, Ethylacetat, Essigsäure und CO_x sind im Anhang in Abbildung 117 zu sehen. Sowohl für die Bildung von Ethylen als auch für die Bildung von Ethylacetat werden saure Zentren auf der Katalysatoroberfläche benötigt. Bei der Ethylen-Bildung handelt es sich um die Dehydratisierungsreaktion. Bei der Ethylacetat-Bildung wird zunächst Ethanol zur Essigsäure oxidiert, welche anschließend Säure-katalysiert mit Ethanol zu Ethylacetat weiterreagiert. Die Katalysatoren Fe₂(MoO₄)₃ und V₂O₅ weisen im Bereich mittlerer Umsätze die höchste Acetaldehyd-Selektivität auf ($> 98\%$). Die geringste Acetaldehyd-Selektivität bei einem Umsatz von 50 % zeigt VO_x/SBA-15 (85 %). Die Materialien CB1100-IWI-A, ISA Aerogel-abgeleitetes Oxid, V₄C₃T_x, multi-layer V₄C₃T_x und VO₂ weisen ähnliche Selektivitäten zwischen 94 und 96 % auf. Da die Hauptnebenprodukte in diesem Umsatzbereich Säurezentren-katalysierte Produkte sind, ist davon auszugehen, dass diese Katalysatoren im Vergleich zum Fe₂(MoO₄)₃ mehr saure Zentren besitzen. Dieser Trend war auch für die Methanol-ODH zu beobachten.

Auch bei Ethanol-Umsätzen von $> 90\%$ zeigt Fe₂(MoO₄)₃ mit einer Acetaldehyd-Selektivität von fast 97 % die höchste Selektivität. Diese Beobachtung deckt sich erneut mit den Selektivitäten in der Methanol-ODH. Die Selektivitäten der Materialien multi-layer V₄C₃T_x, ISA Aerogel-abgeleitetes Oxid und VO₂ liegen für einen Umsatz von 90 % im Bereich von 91 und 93 %. Bei hohen Umsätzen ist erwartungsgemäß CO_x das Hauptnebenprodukt, wobei für CB1100-IWI-A und VO₂ auch Essigsäure detektiert wurde.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die neuen Katalysatorsysteme die Selektivitäten des dem industriellen *FormOx*-Katalysator nachempfundenen Fe₂(MoO₄)₃ bei hohen Umsätzen nicht erreichen. Trotz dessen zeigen die Katalysatoren in den ersten Tests Selektivitäten und Ausbeuten auf hohem Niveau, welche sie gepaart mit der sehr hohen Aktivität weiterhin zu sehr interessanten Forschungsmaterialien machen.

5.3.6 Langzeitstabilität in der Methanol-ODH

Die Langzeitstabilität ausgewählter Katalysatoren in der ODH von Methanol wurde durch ein stationäres Experiment bei 320 °C untersucht. Ausgewählt wurden das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid, CB1100-IWI-A sowie die Referenzmaterialien V_2O_5 , VO_2 , $VO_x/SBA-15$ und $Fe_2(MoO_4)_3$. Es ist literaturbekannt, dass die Desaktivierung des industriellen *FormOx*-Katalysators ($Fe_2(MoO_4)_3$ mit einem Überschuss an MoO_3) bei hohen Temperaturen und hohen Methanol-Volumenanteilen beschleunigt wird.^[96] Daher wurde bewusst eine erhöhte Reaktionstemperatur von 320 °C gewählt und der Versuch nicht im Vollumsatz durchgeführt. Für jedes Material wurde die eingesetzte Katalysatormenge so angepasst, dass sich zu Beginn der Reaktion ein Umsatz von ca. 60-80 % einstellt. Dies ermöglicht eine gute Vergleichbarkeit der einzelnen Versuche miteinander. So wurden für das hochaktive ISA Aerogel-abgeleitete Oxid beispielsweise 4 mg eingesetzt und für den weniger aktiven $Fe_2(MoO_4)_3$ -Katalysator 75 mg. Abbildung 65 zeigt für jedes der Materialien den Verlauf des Umsatzes und den Verlauf der Selektivitäten zu den einzelnen Reaktionsprodukten für eine Reaktionszeit von 9 Tagen bei 320 °C.

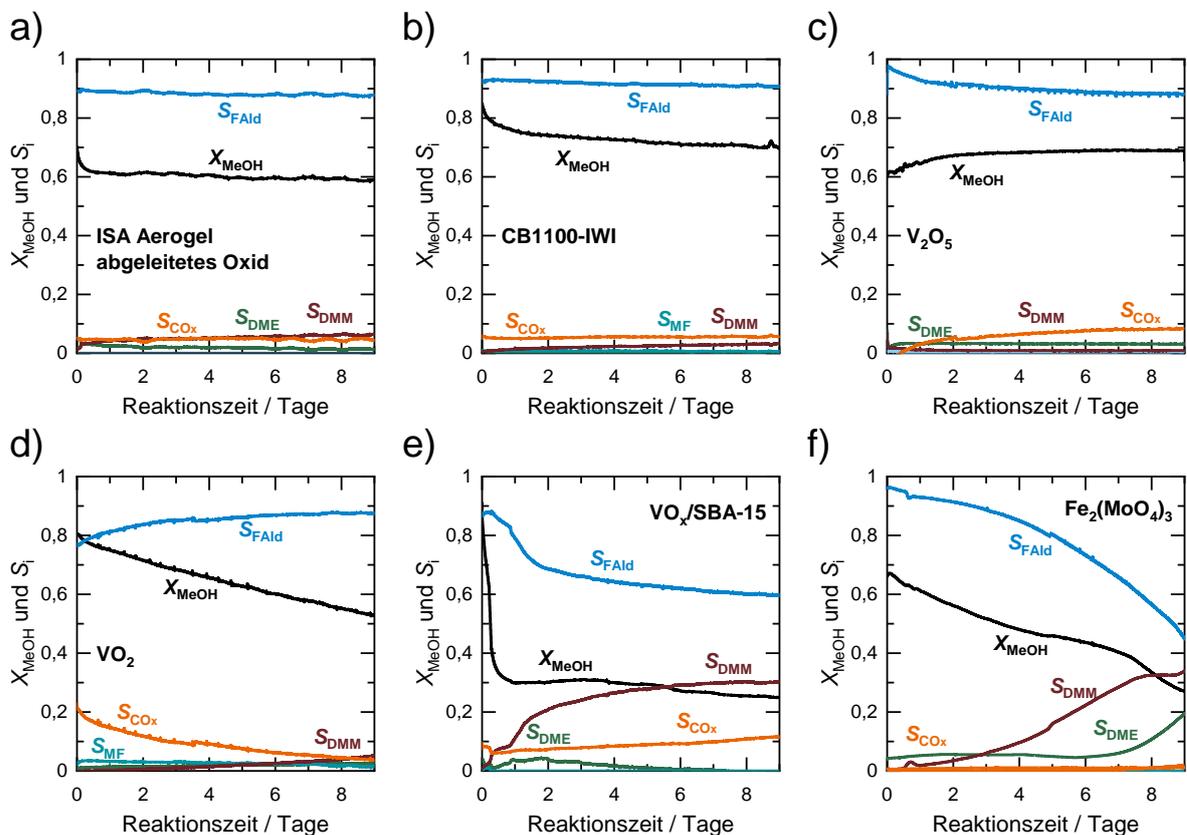


Abbildung 65: Verlauf des Umsatzes an Methanol (MeOH) und der Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten während Langzeitversuchen bei 320 °C an **a)** 4 mg ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid, **b)** 9 mg CB1100-IWI-A, **c)** 16 mg V_2O_5 , **d)** 13 mg VO_2 , **e)** 122 mg $VO_x/SBA-15$ und **f)** 75 mg $Fe_2(MoO_4)_3$. (320 °C, 10 Vol.-% MeOH, 10 Vol.-% O_2 , Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP)).

Aus Abbildung 65a lässt sich für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid erkennen, dass der Umsatz an Methanol innerhalb der ersten 4 h von ca. 69 auf 63 % sinkt. Anschließend ist über den Zeitraum von 9 Tagen ein nahezu stationäres Verhalten zu beobachten. Der Umsatz nach 9 Tagen Versuchszeit beträgt 59 %. Während des Versuches ist die Selektivität zu Formaldehyd nahezu konstant und liegt zwischen 88 und 90 %.

Ein ähnliches Verhalten ist für CB1100-IWI-A in Abbildung 65b zu beobachten. Der Umsatz an Methanol sinkt innerhalb des ersten Tages von 84 auf 75 %. In den folgenden 8 Tagen Reaktionszeit ist nur eine leichte Desaktivierung zu beobachten. Der Umsatz nach 9 Tagen beträgt 70 %. Die Formaldehyd-Selektivität zeigt ein nahezu stationäres Verhalten und liegt zwischen 91 und 93 %.

Das Referenzmaterial V_2O_5 (Abbildung 65c) zeigt ein gegenläufiges Verhalten. Der Umsatz an Methanol steigt innerhalb der ersten 2 Tagen von 62 % zu Beginn auf 67 % an. Danach zeigt der Katalysator nahezu stationäres Verhalten und der Umsatz nach 9 Tagen Reaktionszeit beträgt 69 %. Gegenläufig zum Umsatzanstieg über die Reaktionszeit sinkt die Formaldehyd-Selektivität ab. Diese fällt von 97 % zu Beginn auf 88 % nach 9 Tagen.

Abbildung 65d zeigt den Umsatz an Methanol und die Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten am Referenzmaterial VO_2 . Über den gesamten Zeitraum von 9 Tagen ist eine stetige Desaktivierung des Katalysators zu erkennen. So sinkt der Umsatz von zu Beginn 80 % auf 53 % nach 9 Tagen. Die Selektivität zu Formaldehyd zeigt einen gegenläufigen Trend und steigt von 77 % zu Beginn auf 87 % gegen Ende des Versuchs.

Der Referenzkatalysator $VO_x/SBA-15$ (Abbildung 65e) zeigt innerhalb der ersten 12 h eine starke Desaktivierung. In dieser Zeit sinkt der Umsatz von ca. 80 % auf lediglich 33 % ab. Anschließend ist eine weitere, weniger intensive Desaktivierung zu erkennen. Nach 9 Tagen Reaktionszeit beträgt der Umsatz an Methanol noch 25 %. Auch die Formaldehyd-Selektivität sinkt mit steigender Reaktionszeit. Diese beträgt zu Beginn 88 % und sinkt anschließend auf 60 % nach 9 Tagen. Dies ist mit einem Anstieg in der Selektivität zu DMM verbunden. Nach 9 Tagen Reaktionszeit ist DMM das Hauptnebenprodukt und die DMM-Selektivität beträgt 30 %.

Zuletzt wurde $Fe_2(MoO_4)_3$ in einem Langzeitversuch in der Methanol-ODH untersucht. Der Umsatz und die Selektivitäten sind in Abbildung 65f zu sehen. Auch dieser Katalysator zeigt eine stetige Desaktivierung über den gesamten Zeitraum von 9 Tagen. Der Umsatz an Methanol sinkt von 66 % zu Beginn auf 27 % nach 9 Tagen. Gleichzeitig sinkt die Formaldehyd-Selektivität von 96 % am Reaktionsstart auf 45 % zum Ende der Reaktionszeit. DMM und DME sind mit Selektivitäten von 34 bzw. 19 % die Hauptnebenprodukte nach 9 Tagen Reaktionszeit.

Zum weiteren Vergleich wurde aus den Umsätzen zum Versuchsbeginn (nach 5 h Reaktionszeit) sowie zum Ende (nach 9 Tagen) die auf die Katalysatormasse bezogene umgesetzte Menge an Methanol berechnet. Diese Werte in Abbildung 66a zu sehen.

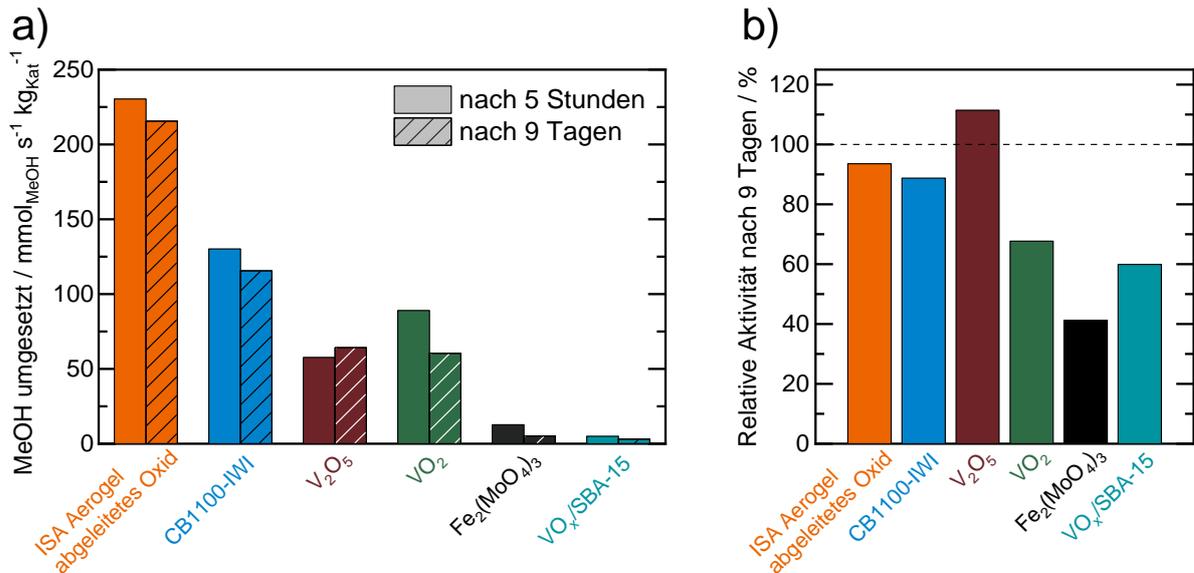


Abbildung 66: a) Umgesetzte Stoffmenge an Methanol an den verschiedenen Katalysatoren zu Beginn des Langzeitversuches (nach 5 h) und nach 9 d Reaktionszeit und b) die relative Aktivität nach 9 Tagen bezogen auf die Anfangsaktivität (320 °C, 10 Vol.-% MeOH, 10 Vol.-% O₂, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP)).

Abbildung 66a spiegelt die bereits in Kapitel 5.3.5 diskutierten Unterschiede in der katalytischen Aktivität wider. Das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid weist mit einer massenbezogenen umgesetzten Stoffmenge an Methanol von 230,5 mmol_{MeOH} s⁻¹ kg_{Kat}⁻¹ zu Beginn des Versuches die höchste Aktivität auf. Dieser Wert beträgt nach 9 Tagen Reaktionszeit noch immer 215,6 mmol_{MeOH} s⁻¹ kg_{Kat}⁻¹. Die „relative Aktivität“ nach 9 Tagen bezogen auf den Anfangswert beträgt somit 93,6 %. Die Werte dieser „relativen Aktivität“ nach 9 Tagen Reaktionszeit ist für jeden Katalysator in Abbildung 66b gezeigt. Die Aktivität des CB1100-IWI beträgt zu Beginn 130,1 mmol_{MeOH} s⁻¹ kg_{Kat}⁻¹ und nach 9 Tagen 115,6 mmol_{MeOH} s⁻¹ kg_{Kat}⁻¹, was noch 88,8 % des Anfangswertes entspricht. Für die Vergleichsmaterialien VO₂, VO_x/SBA-15 und Fe₂(MoO₄)₃ ist eine stärkere Desaktivierung zu beobachten. VO₂ erreicht nach 9 Tagen Reaktionszeit im Vergleich zum Reaktionsbeginn noch 67,3 % der Ausgangsaktivität. Für VO_x/SBA-15 und Fe₂(MoO₄)₃ betragen diese lediglich 59,9 bzw. 41,3 %. Für diese Materialien wurde auch nach 9 Tagen kein stationärer Zustand erreicht und die Desaktivierung schritt stetig voran (vgl. Abbildung 65d-f). Im Vergleich dazu weisen die neuen, MXen- bzw. Carbid-abgeleiteten Katalysatoren neben der erhöhten Aktivität auch eine erhöhte Stabilität auf, da nach kurzer Einlaufzeit nahezu ein stationärer Zustand erreicht wird. V₂O₅ ist das einzige untersuchte Material, welches innerhalb der 9 Tage zunächst an katalytischer Aktivität gewinnt und anschließend einen stationären Zustand erreicht. Somit beträgt die relative Aktivität bezogen auf den Anfangswert nach 9 Tagen 111 %. Allerdings geht dieser Aktivitätsanstieg mit einem Verlust an Formaldehyd-Selektivität einher.

Die Versuche zeigen, dass lediglich die Materialien ISA Aerogel-abgeleitetes Oxid, CB1100-IWI-A sowie das Referenzmaterial V₂O₅ ein nahezu stationäres Verhalten mit keiner bis geringer Desaktivierung zeigen. Dies spricht für eine hohe Stabilität der unter Methanol-ODH-Bedingungen ausgebildeten oxidischen Vanadiumspezies des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids und des CB1100-IWI-A.

5.4 *Post mortem* Charakterisierung ausgewählter Katalysatoren

5.4.1 ISA Aerogel-abgeleitetes Oxid

Das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid zeigte in der ODH von Methanol und Ethanol die höchste katalytische Aktivität. Um mögliche Ursachen für die erhöhte Aktivität zu identifizieren und um Struktur-Aktivitäts-Beziehungen abzuleiten, wurde das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid, welches für 20 h im Temperaturbereich zwischen 240 und 320 °C in der ODH von Methanol getestet wurde, *post mortem* charakterisiert (Namenszusatz: „NR“). REM-Aufnahmen sind in Abbildung 67 gezeigt. Die ungeordnete dreidimensionale Makrostruktur des Aerogels scheint auch nach der Aktivierung und Verwendung in der Methanol-ODH erhalten zu sein (Abbildung 67a). Bei höheren Vergrößerungen sind auf der Oberfläche der Flakes nanoskalige Nadeln zu erkennen. Diese Nadeln waren im $V_4C_3T_x$ -MXen-Aerogel nicht vorhanden. Zusätzlich wurde die spezifische Oberfläche der Probe mittels Ar-Physisorptionsmessungen untersucht. Die Sorptionsisotherme ist im Anhang in Abbildung 111 zu sehen. Die nach der MBET-Methode ermittelte spezifische Oberfläche beträgt nach der Anwendung in der Methanol-ODH $13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Somit liegt die Oberfläche des Materials in der gleichen Größenordnung wie die des $V_4C_3T_x$ -MXen-Aerogels ($16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

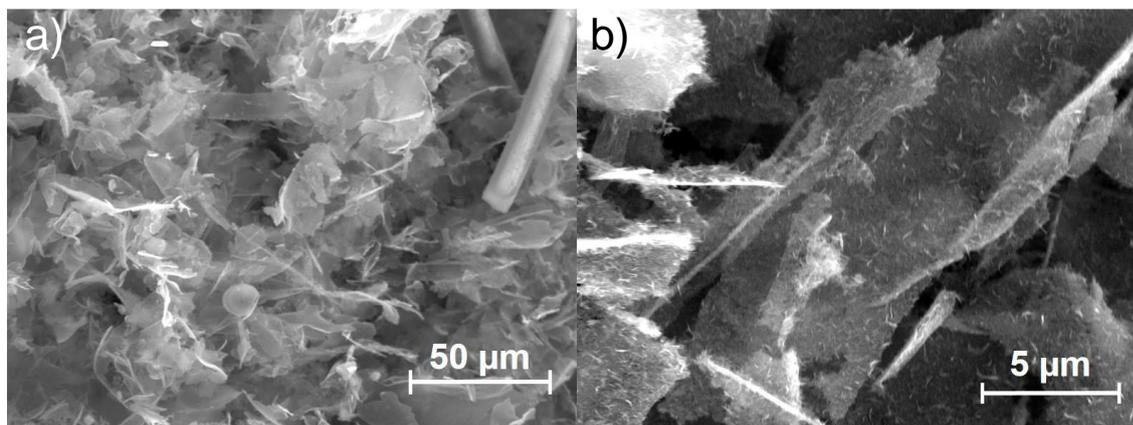


Abbildung 67: *Post mortem* REM-Aufnahmen des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids: a) Übersichtsaufnahme (1000x) und b) Aufnahme in höherer Vergrößerung (10000x).

Die Kristallstruktur des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids wurde *post mortem* mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Das Diffraktogramm der Probe sowie die Diffraktogramme des $V_4C_3T_x$ -Aerogels vor und nach der Aktivierung und ein Literaturdiffraktogramm des $VO_2(B)$ in $C/2m$ -Symmetrie sind in Abbildung 68 zu sehen.^[236]

Die Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm des *post mortem* untersuchten ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids können $VO_2(B)$ zugeordnet werden.^[236] Zusätzlich sind Reflexe von geringer Intensität bei Beugungswinkeln von 37,4, 43,4 und 63,1° (2θ) zu sehen, welche V_8C_7 zugeordnet werden können.^[230] Neben $VO_2(B)$ sind keine weiteren kristallinen Phasen anderer Vanadiumoxide zu erkennen. Der Vergleich des Diffraktogramms nach der *in situ* Aktivierung (Abbildung 68, hellrot) und des Diffraktogramms nach der ODH-Reaktion lässt den Schluss zu, dass sich die $VO_2(B)$ -Phase bereits während der Aktivierung (ersten 2-4 h der Reaktionszeit bei 300 °C und ODH-Bedingungen) bildet und anschließend für eine Reaktionszeit von mindestens 20 h stabil ist.

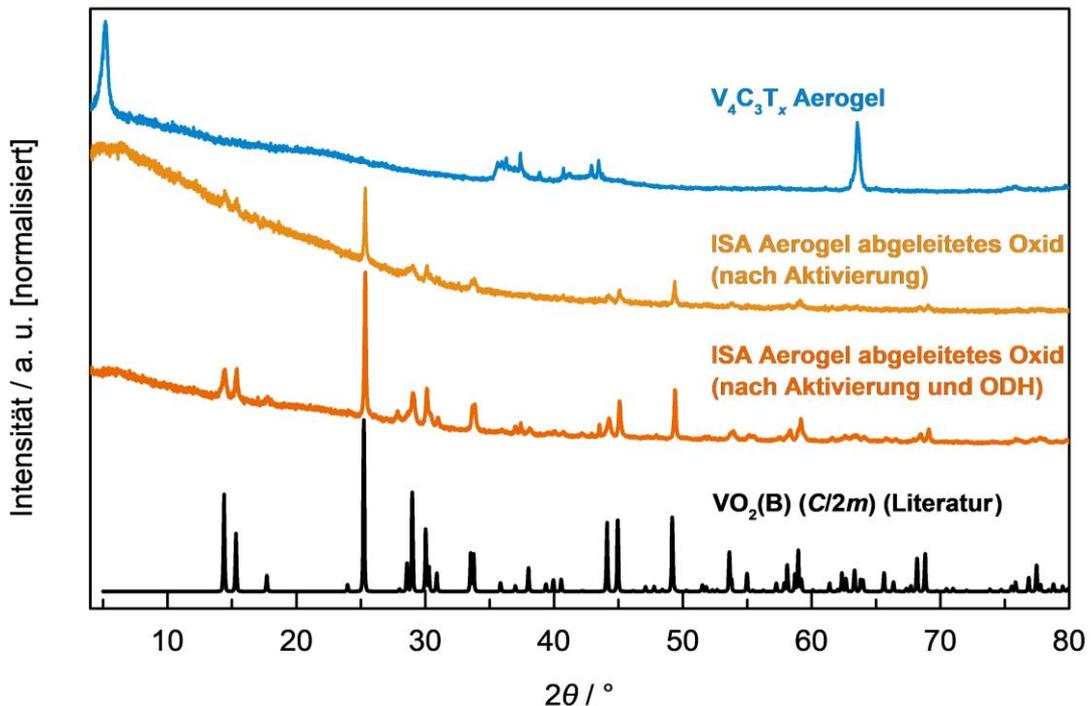


Abbildung 68: Röntgenpulverdiffraktogramme des $V_4C_3T_x$ -Aerogels vor (blau) und nach (hellorange) der *in situ* Aktivierung, des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids nach der ODH-Reaktion (dunkelorange) sowie ein Literaturdiffraktogramm von $VO_2(B)$ (C/2m).^[236]

Das in der Methanol-ODH genutzte ISA Aerogel-abgeleitete Oxid wurde zusätzlich mittels Raman-Spektroskopie charakterisiert. Das Raman-Spektrum der Probe sowie das des $V_4C_3T_x$ -Aerogels vor der Aktivierung ist in Abbildung 70 gezeigt.

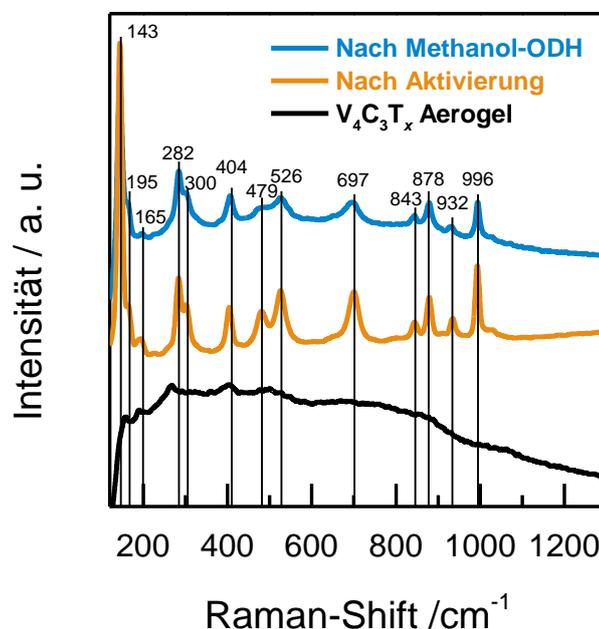


Abbildung 69: VIS-Raman-Spektren des $V_4C_3T_x$ -Aerogels (schwarz; 514,5 nm), des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids nach der *in situ*-Aktivierung (orange; 532 nm) und nach dem Methanol-ODH-Experiment (blau; 514,5 nm).

Das *post mortem* aufgenommene Raman-Spektrum des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids zeigt die gleichen charakteristischen Raman-Banden wie das „frisch“ aktivierte ISA Aerogel-abgeleitete Oxid (vgl. Abbildung 42). Es sind neben den V_2O_5 -Banden bei 143, 195, 282, 300, 404, 497, 526, 697 und 996 cm^{-1} erneut Banden bei 843, 878 und 932 cm^{-1} zu sehen. Nach ZHANG *et al.*

sprechen diese Banden für eine Mischung der Vanadiumoxide VO_2 , V_6O_{13} und V_2O_5 .^[226] Andere Autoren sehen in diesen Banden einen Hinweis auf das gemischtvalente Oxid V_3O_7 .^[71,75,220] Wie zuvor in dem *post mortem* XRD beobachtet, weist auch das *post mortem* Raman-Spektrum die gleichen charakteristischen Banden auf, welche auch direkt nach der *in situ*-Aktivierung gefunden wurden. Somit spricht auch das Raman-Spektrum dafür, dass die Umwandlung des MXen-Aerogels in einen stabilen Katalysator bereits nach wenigen Stunden abgeschlossen ist.

Die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen legen nahe, dass der Bulk des Materials aus der metastabilen (B)-Phase des VO_2 besteht. Die Raman-Untersuchungen hingegen weisen auf eine Mischung von Vanadiumoxiden in unterschiedlichen Oxidationszuständen hin (VO_2 , V_6O_{13} , V_3O_7 , V_2O_5). Die REM-Aufnahmen zeigen durch die Bildung nanoskaliger Nadeln eine Inhomogenisierung der Probe. Diese nanoskaligen Nadeln wurden mittels (HR)TEM und EELS untersucht. Abbildung 70a zeigt eine TEM-Aufnahme der gebildeten Nadeln. Die Inhomogenität der Nadeln lässt eine exakte Aussage zu deren Größe nicht zu. Die Länge reicht von wenigen Hundert Nanometern bis zu mehreren Mikrometern. Der Durchmesser der Nadeln variiert im Bereich von 10 nm bis ca. 100 nm. Der mittlere Oxidationszustand des Vanadiums innerhalb dieser Nadeln wurde mittels EELS bestimmt. Hierzu wurde das Intensitätsverhältnis der V L_3 - zur V L_2 -Kante gebildet und dieses mit VO_2 und V_2O_5 als Referenzmaterialien verglichen. Das Verhältnis $\text{V L}_3/\text{L}_2$ ist in Abbildung 70b gezeigt. Der mittlere Oxidationszustand des Vanadiums innerhalb der drei untersuchten Nadeln berechnet sich zu +4,4. Die mittleren Oxidationszustände der durch Raman-Spektroskopie vermuteten Vanadiumoxide VO_2 , V_6O_{13} , V_3O_7 und V_2O_5 betragen +4, +4,33, +4,67 und +5. Der mittels EELS ermittelte Wert von +4,44 liegt somit im Bereich dieser gemischtvalenten Oxide und stärkt diese These.

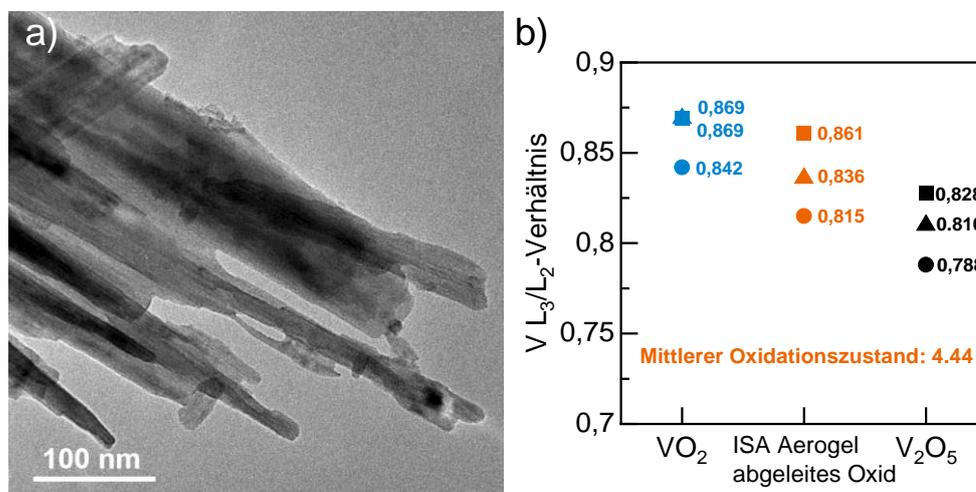


Abbildung 70: TEM-Aufnahme und EELS-Analyse zur Bestimmung des mittleren Oxidationszustandes der unter ODH-Bedingungen gebildeten Stäbchen: a) TEM-Aufnahme und b) Intensitätsverhältnisse der V L_3 - und V L_2 -Kante dreier unterschiedlicher Stäbchen zur Bestimmung des mittleren Oxidationszustandes des Vanadiums.

HRTEM-Untersuchungen der gebildeten Nadeln wurden genutzt, um weitere Hinweise auf die gemischtvalenten Oxide V_6O_{13} und V_3O_7 zu finden. Abbildung 71a zeigt eine HRTEM-Aufnahme eines Nanostäbchens des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids, welche vergrößert in Abbildung 71b und c gezeigt wird. In Abbildung 71b sind die Abstände verschiedener Gitterebenen zu sehen. Die Ebenen mit dem Netzebenenabstand von $5,82 \text{ \AA}$ können der (200)-Gitterebene des V_6O_{13} in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ zugeordnet werden.^[241] In Abbildung 71c wird zusätzlich die Kristallstruktur des V_6O_{13} gezeigt, wobei die im TEM sichtbaren Netzebenen gut mit der theoretischen Kristallstruktur übereinstimmen. In Abbildung 71d-f sind weitere Ausschnitte gezeigt, in denen die (200)-Gitterebene mit einem Netzebenenabstand von ca. $5,85 \text{ \AA}$ gefunden wurde.

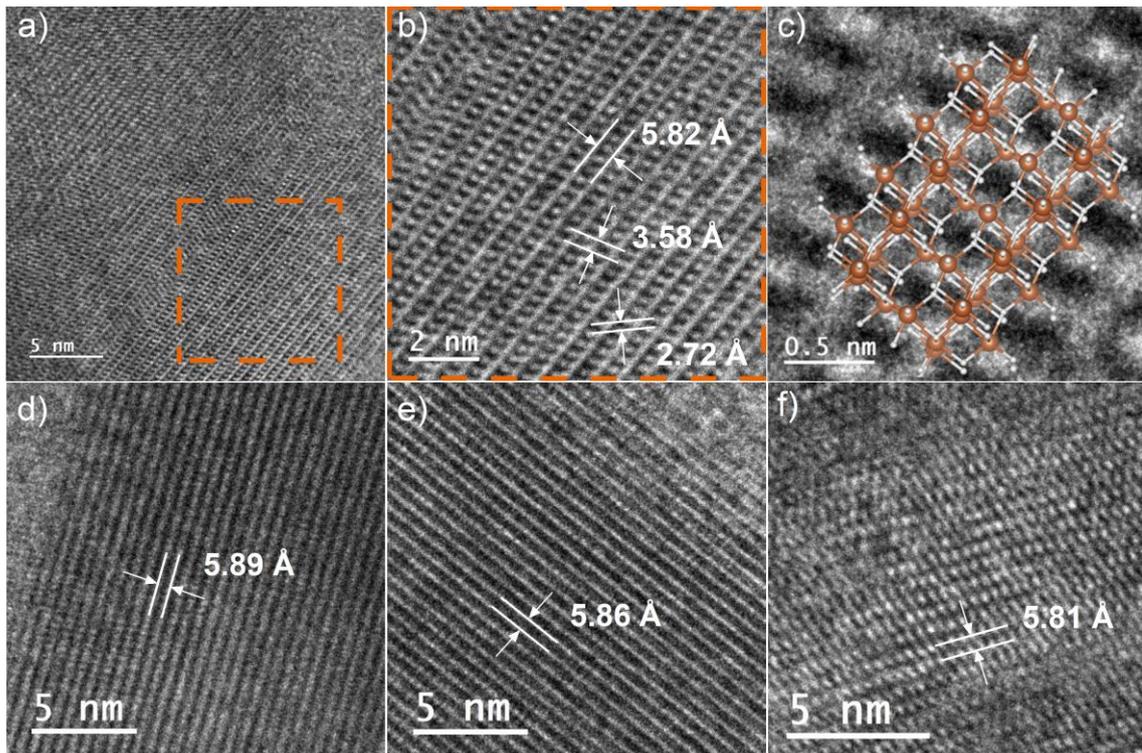


Abbildung 71: HRTEM-Aufnahmen des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids, welche auf die Anwesenheit von V_6O_{13} hinweisen: **a)** HRTEM-Aufnahme einer Nadel des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids, welche in höherer Vergrößerung in **b)** und in **c)** mit der Kristallstruktur von V_6O_{13} gezeigt wird.^[241] Der Netzebenenabstand von ca. 5,85 Å in **b)**, **d)**, **e)** und **f)** konnte der (200)-Gitterebene von V_6O_{13} zugeordnet werden.

Weitere HRTEM-Untersuchungen der Stäbchen des Aerogel-abgeleiteten Oxids geben Hinweise auf die Anwesenheit des gemischtvalenten Oxids V_3O_7 . Die Gitterebenen in den HRTEM-Aufnahmen in Abbildung 72 können der (006)-Ebene des V_3O_7 in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ zugeordnet werden.^[242] Ergänzend lässt sich erwähnen, dass V_3O_7 vermehrt an den Rändern der nanoskaligen Stäbchen gefunden wurde. Da TEM keine statistische Methode ist und hiermit nur ein äußerst geringer Teil der gesamten Probe analysiert wird, reicht diese Beobachtung zur Aussage, dass sich V_3O_7 vermehrt auf der Oberfläche der Stäbchen befindet, nicht aus.

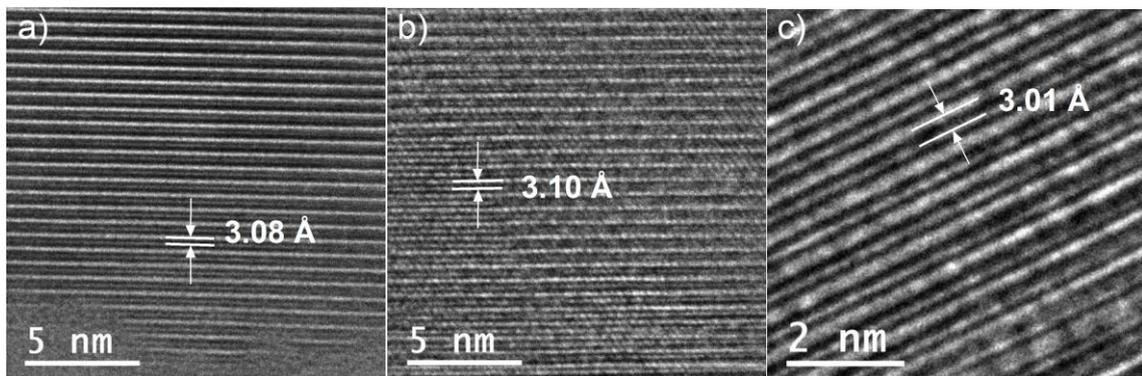


Abbildung 72: HRTEM-Aufnahmen des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids, welche auf die Anwesenheit von V_3O_7 hinweisen. Die Gitterebenen mit einem Netzebenenabstand von ca. 3,04 Å können der (006)-Ebene des V_3O_7 zugeordnet werden.^[242]

Um die Oberfläche des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids nach Anwendung in der Methanol-ODH zu untersuchen, wurden XPS-Analysen durchgeführt. Das XPS-Übersichtsspektrum des Materials sowie zum Vergleich das des $V_4C_3T_x$ -Aerogels sind in Abbildung 73a zu sehen. Das hochaufgelöste V 2p- sowie das C 1s-Spektrum sind in Abbildung 73b und c gezeigt.

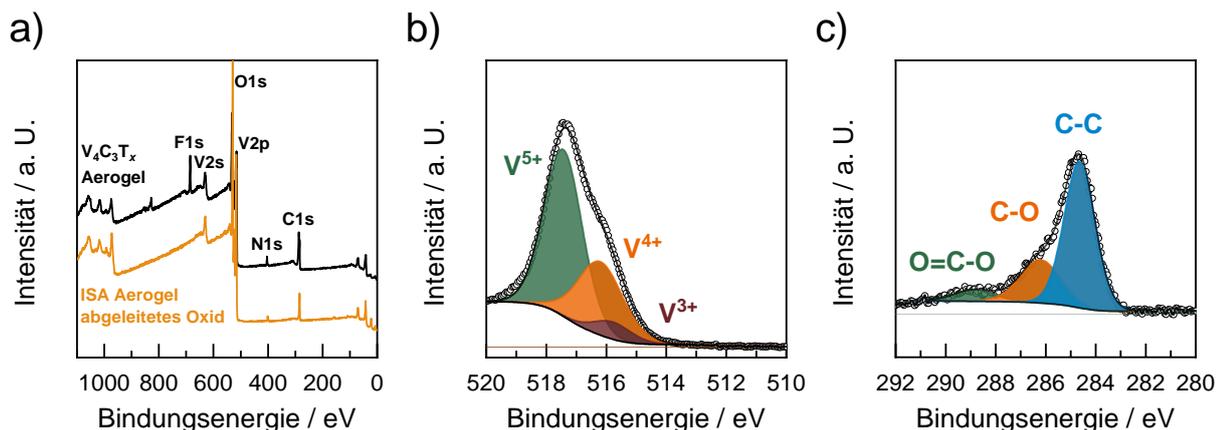


Abbildung 73: XPS-Spektren des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids: **a)** XPS-Übersichtsspektren des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids (orange) und des $V_4C_3T_x$ -Aerogels (schwarz) sowie **b)** hochauflösendes Spektrum der V2P-Region und **c)** hochauflösendes Spektrum der C1s-Region des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids mit Detailanalyse.

Die mittels XPS bestimmte elementare Oberflächenzusammensetzung ist in Tabelle 19 zusammengefasst. Im Vergleich zum $V_4C_3T_x$ -Aerogel weist das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid kein Fluor auf der Oberfläche auf. Bei vergleichbarem Vanadiumanteil ist der Gehalt an Kohlenstoff von 38,8 auf 19,8 % gesunken und der Anteil an Sauerstoff von 30,5 auf 57,5 % gestiegen, was mit der Oxidation des MXens erklärt werden kann. Die Oxidation des Materials spiegelt sich auch im gestiegenen O/V-Verhältnis wider.

Tabelle 19: Mittels XPS bestimmte elementare Oberflächenzusammensetzung sowie das berechnete O/V-Verhältnis des $V_4C_3T_x$ -Aerogels und des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids.

Probe	C / At.-%	O / At.-%	N / At.-%	F / At.-%	V / At.-%	O/V
$V_4C_3T_x$ -Aerogel	38,8	30,5	3,2	9,9	17,7	1,72
ISA Aerogel-abgeleitetes Oxid	19,8	57,5	2,3	-	20,4	2,82

Durch eine Fit-Analyse des in Abbildung 73b gezeigten V2p-Spektrums wurden die Anteile an V^{5+} , V^{4+} , V^{3+} sowie V- T_x und V-C bestimmt. Nach der Aktivierung und Anwendung als Methanol-ODH-Katalysator wurden auf der Oberfläche des Materials keine V-C- und V- T_x -Spezies detektiert. Der Anteil des an Sauerstoff gebundenen Vanadiums in der Oxidationsstufe +5 ist von 8 auf 62 % gestiegen. Auch VO_2 weist einen Anstieg von 21 auf 32 % auf. Der mittels XPS bestimmte mittlere Oxidationszustand des Vanadiums an der Oberfläche des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids berechnet sich zu +4,71. Dieser Wert steht in Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert des gemischtvalenten Oxids V_3O_7 (+4,67).

Tabelle 20: Detailanalyse des hochaufgelösten Spektrums der V 2P Region des $V_4C_3T_x$ -Aerogels und des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids.

	V_2O_5 / At.-%	VO_2 / At.-%	V_2O_3 / At.-%	V- T_x / At.-%	V-C / At.-%
$V_4C_3T_x$ -Aerogel	8	21	17	34	20
ISA Aerogel-abgeleitetes Oxid	62	32	6	-	-

Zusammenfassend lässt sich aus der *post mortem* Charakterisierung des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids schließen, dass es sich bei dem Material um eine Mischung aus verschiedenen Vanadiumoxiden handelt. Die REM-Aufnahmen zeigen nanoskalige Nadeln, welche sich auf einer Struktur bestehend aus makroskopischem Flakes (ähnlich der MXen-Aerogel Struktur) befinden. Die Analyse mittels Raman-Spektroskopie gibt Hinweise auf eine Mischung aus VO_2 , V_6O_{13} , und V_3O_7 und V_2O_5 . Da die Eindringtiefe des VIS-Raman-Lasers mit

einer Wellenlänge von 514,5 nm im Bereich 100-300 nm liegen sollte, werden durch die Raman-Spektroskopie sowohl Informationen der Nadeln auf der Oberfläche als auch vom Bulk des Materials erhalten.^[222-224] Oberflächensensitive Untersuchungen (XPS) sowie die Charakterisierung der nanoskaligen Nadeln (HRTEM, EELS) legen nahe, dass diese aus den gemischtvalenten Oxiden V_6O_{13} und V_3O_7 bestehen, wobei V_3O_7 an der Oberfläche der Nadeln vermutet wird (XPS, HRTEM).

Im Vergleich dazu wurden durch die bulk-sensitive Methode XRD keine dieser gemischtvalenten Oxide gefunden. Im XRD wurden ausschließlich Reflexe gefunden, welche der B-Modifikation des VO_2 zugeordnet werden können. Dies lässt darauf schließen, dass der Anteil der aus V_6O_{13} und V_3O_7 bestehenden Nadeln im Vergleich zum Bulk des Materials sehr gering ist oder über eine geringe Kristallinität verfügt.

5.4.2 Vergleich ausgewählter Materialien

Nachdem das hochaktive ISA Aerogel-abgeleitete Oxid nach Anwendung als Methanol-ODH-Katalysator charakterisiert wurde, soll dieses Material mit dem multi-layer $V_4C_3T_x$ NR, CB1100-IWI NR sowie den Referenz-Vanadiumoxiden VO_2 NR und V_2O_5 NR verglichen werden. Hierzu wurden diese Materialien ebenfalls nach Anwendung als Katalysator in der Methanol-ODH charakterisiert (Namenszusatz NR). Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Katalysatoren nach Anwendung in der Methanol-ODH sind in Abbildung 74 zu sehen.

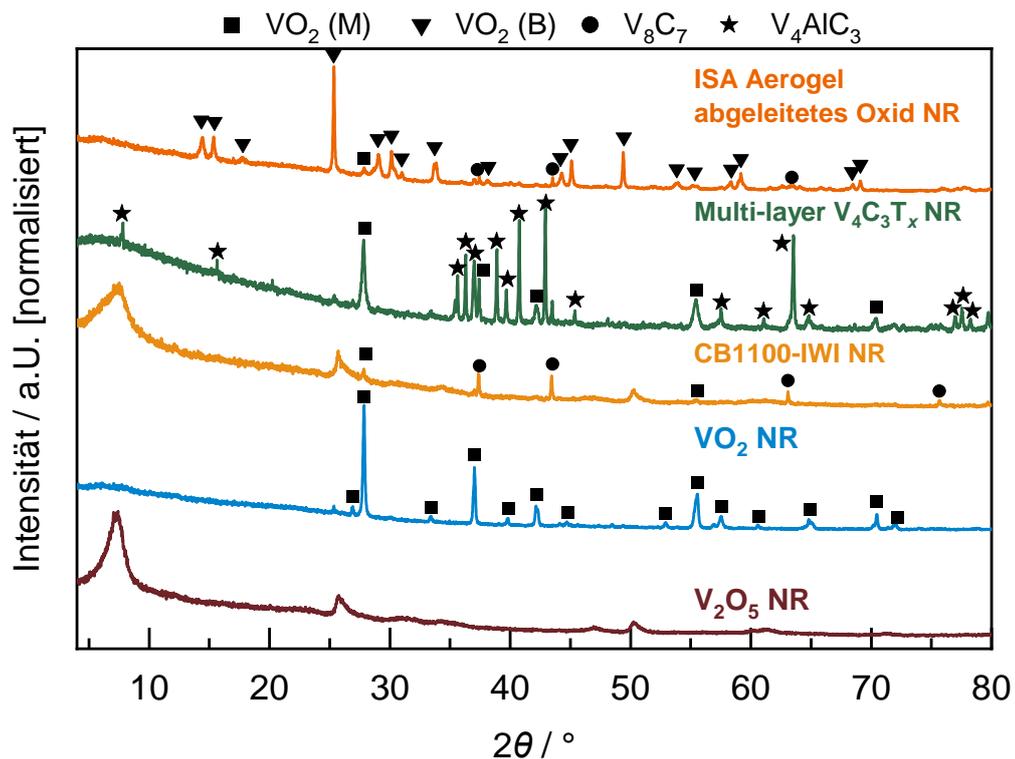


Abbildung 74: *Post mortem* Röntgenpulverdiffraktogramme des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids NR, des multi-layer $V_4C_3T_x$ NR, des CB1100-IWI NR, des VO_2 NR und des V_2O_5 NR mit Zuordnung der Reflexe zu den literaturbekannten Strukturen $VO_2(M)$, $VO_2(B)$, V_8C_7 sowie der MAX-Phase V_4AlC_3 .

Wie zuvor analysiert, besteht der kristalline Bulk des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids nach der Reaktion aus VO_2 in der B-Modifikation mit Verunreinigungen von V_8C_7 . Die Reflexe im Diffraktogramm des multi-layer $V_4C_3T_x$ nach der Reaktion können der V_4AlC_3 MAX-Phase und $VO_2(M)$ zugeordnet werden. MXen-Reflexe sind nicht zu erkennen, was darauf schließen lässt,

dass das multi-layer MXen unter ODH-Bedingungen zu $\text{VO}_2(\text{M})$ oxidiert wurde, wohingegen die MAX-Phase stabil zu sein scheint.

Im Diffraktogramm des CB1100-IWI nach der Reaktion sind Reflexe zu sehen, welche V_8C_7 und $\text{VO}_2(\text{M})$ zuzuordnen sind. Diese Reflexe wurden auch direkt nach der Aktivierung (vgl. Abbildung 50) gefunden. Demnach ist davon auszugehen, dass das CB1100-IWI, welches vor der Reaktion aus V_8C_7 besteht, während der Aktivierung partiell zu VO_2 in der M-Modifikation oxidiert wird. Anschließend ist diese Struktur während der Temperaturvariation unter Methanol-ODH-Bedingungen bei Temperaturen bis zu 320°C stabil. Zusätzlich sind im Diffraktogramm des CB1100-IWI-AR breite Reflexe bei $7,4$, $25,7$ und $50,4^\circ$ (2θ) zu sehen. Diese können keinem bekannten Vanadiumoxid zugeordnet werden.

Im Diffraktogramm des V_2O_5 nach der ODH-Reaktion sind diese unbekannt Reflexe ebenfalls zu sehen. Da außer diesen breiten Reflexen im Diffraktogramm des V_2O_5 NR keine weiteren Reflexe sichtbar sind, ist von einem hohen amorphen Anteil dieser Probe auszugehen. Die scharfen V_2O_5 -Reflexe des Ausgangsmaterials sind nach der Reaktion nicht mehr vorhanden.

Das Referenzmaterial VO_2 liegt nach der Reaktion in der M-Modifikation vor. Diese verzerrte Rutilstruktur ist ein elektrischer Isolator und bei Raumtemperatur die thermodynamisch stabile Modifikation.^[243] Bei 68°C durchläuft dieses Polymorph einen Phasenübergang zur unverzerrten Rutil-Form. Diese Hochtemperaturmodifikation wird $\text{VO}_2(\text{R})$ genannt und ist elektrisch leitend.^[243] Da die ODH-Reaktionen bei Temperaturen $> 200^\circ\text{C}$ durchgeführt wurden, ist davon auszugehen, dass die $\text{VO}_2(\text{M})$ -Phase in den Materialien multi-layer $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x\text{NR}$, CB1100-IWINR und VO_2NR unter Reaktionsbedingungen in der Rutil-Struktur $\text{VO}_2(\text{R})$ vorliegt. Sicherheit über diese Aussage könnten *in situ*-XRD-Messungen geben, welche innerhalb dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden. Zur Veranschaulichung sind die Kristallstrukturen des $\text{VO}_2(\text{M})$ und $\text{VO}_2(\text{R})$ in Abbildung 75 gezeigt.

Das hochaktive ISA Aerogel-abgeleitete Oxid ist das einzige Material, welches nach der ODH-Reaktion VO_2 in der metastabilen, monoklinen B-Modifikation aufweist. Dünne Filme von $\text{VO}_2(\text{B})$ können durch chemische Gasphasenabscheidung, Laserstrahlverdampfen oder Magnetronspütern hergestellt werden.^[73] Des Weiteren kann $\text{VO}_2(\text{B})$ über Hydrothermal- und Sol-Gel-Methoden hergestellt werden, wobei die Phasenreinheit eine große Herausforderung darstellt.^[73] Die Struktur des $\text{VO}_2(\text{B})$ ist in Abbildung 75c zu sehen und besteht aus kantenverknüpften VO_6 -Oktaedern.^[244] Dies führt zu einer „offenen“ Struktur, was die Einlagerung von Ionen erlaubt, weshalb $\text{VO}_2(\text{B})$ als Elektrodenmaterial für Li-Ionenbatterien erforscht wird.^[244] Anwendungen als heterogener Katalysator in der Gasphase sind in der Literatur nicht zu finden.

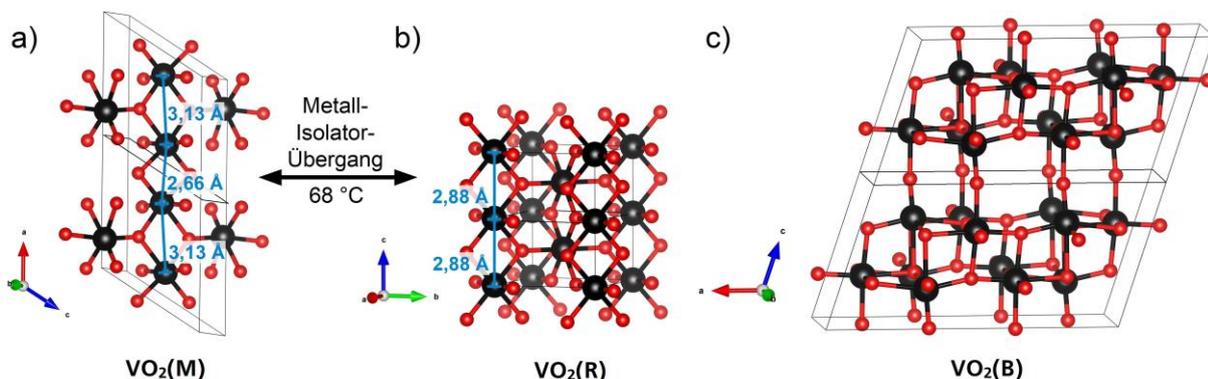


Abbildung 75: Kristallstrukturen dreier Modifikationen des VO_2 : a) $\text{VO}_2(\text{M})$ in verzerrter Rutil-Struktur^[239], b) $\text{VO}_2(\text{R})$ in Rutil-Struktur^[245] und c) metastabiles $\text{VO}_2(\text{B})$.^[236]

Da in oxidischen Katalysatoren der Bulk des Oxids entscheidend für die Aktivität und Selektivität des Katalysators sein kann (Sauerstofftransportfähigkeit, Reduktionsgrad, Stabilität der Host-Struktur, ...), könnte die besondere Struktur des VO₂(B) im Bulk des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids ein wichtiger Unterschied zu den untersuchten Vergleichsmaterialien und zum CB1100-IWI sein.

Die in der Methanol-ODH genutzten Katalysatoren wurden zusätzlich *post mortem* mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Die *post mortem* Raman-Spektren der vier Materialien sind in Abbildung 76 gezeigt.

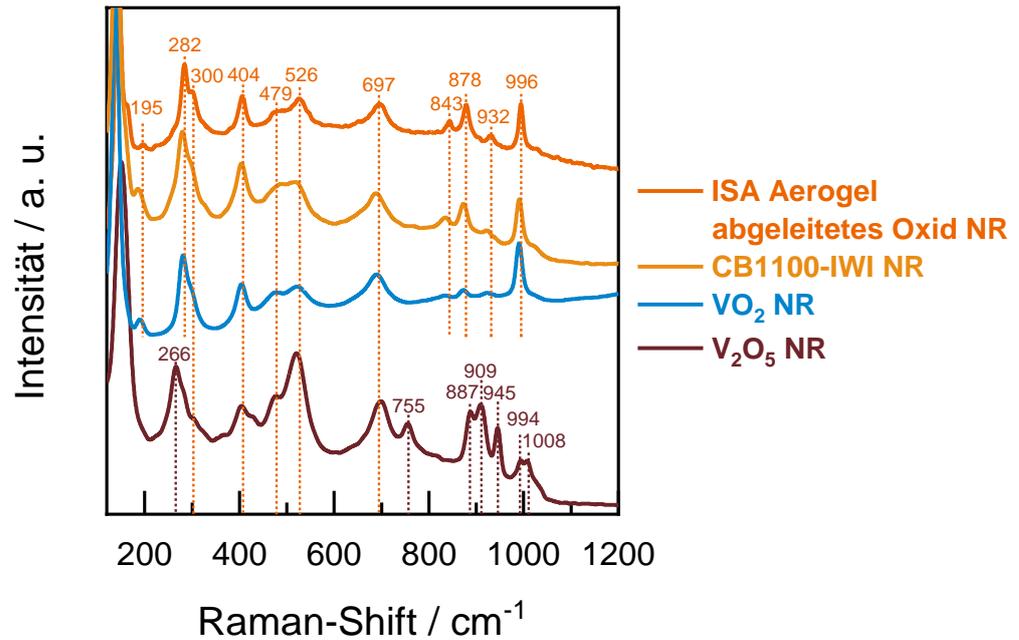


Abbildung 76: *Post mortem* Raman-Spektren des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids NR (dunkelorange, 514,5 nm), des CB1100-IWI NR (hellorange, 532 nm), des VO₂ NR (blau, 532 nm) und des V₂O₅ NR (braun, 532 nm).

Wie bereits im vorherigen Kapitel diskutiert, zeigt das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid nach Anwendung in der Methanol-ODH Banden, welche einer Mischung aus VO₂, V₆O₁₃, V₃O₇ und V₂O₅ zugeordnet werden können. Die *post mortem* Raman-Spektren des CB1100-IWI und des VO₂ zeigen sehr ähnliche Banden. Neben den für V₂O₅ charakteristischen Banden (996, 697, 526, 479, 404, 300, 282, 195 cm⁻¹) weisen die Spektren ebenfalls die für die gemischtvalenten Oxide V₆O₁₃ und V₃O₇ charakteristischen Banden bei 843, 878 und 932 cm⁻¹ auf, wobei die Intensität dieser Banden bei VO₂ AR geringer ist.

Das *post mortem* Raman Spektrum des V₂O₅ unterscheidet sich von den bereits beschriebenen Spektren. Es sind ebenfalls intensive Banden im Bereich zwischen 800 und 959 cm⁻¹ zu sehen, allerdings sind diese im Vergleich zu den anderen Spektren zu höheren Wellenzahlen verschoben. Diese Banden weisen ebenfalls auf die Präsenz gemischtvalenter Oxide hin, jedoch ist davon auszugehen, dass es sich in diesem Material um andere Oxidspezies handelt als beispielsweise im ISA Aerogel-abgeleiteten Oxid. Zusätzlich ist eine unbekannte Bande bei 755 cm⁻¹ zu sehen. Die Vanadylbande bei ca. 1000 cm⁻¹ spaltet sich im Spektrum des V₂O₅ NR-Probe in zwei Banden bei etwa 994 und 1008 cm⁻¹ auf, was auch ein Hinweis auf amorphe Strukturen sein kann.^[221]

Unter ODH-Bedingungen ist für jedes Material eine Restrukturierung festzustellen. Hierbei scheinen sich für die MXen- bzw. Carbid-abgeleiteten Oxide (ISA Aerogel-abgeleitetes Oxid NR

und CB-1100-IWI NR) und das VO_2 oberflächennah ähnliche Vanadiumoxid-Strukturen zu bilden. Auch V_2O_5 bildet unter ODH-Bedingungen gemischtvalente Oxide aus. Aus den Raman-Spektren lässt sich jedoch schließen, dass es sich um andere oxidische Verbindungen handelt. Eine eindeutige Zuordnung ist nicht möglich. Vermutlich ist der Oxidationszustand des Vanadiums im Ausgangsmaterial verantwortlich für die Ausbildung unterschiedlicher Oxide. Das Vanadium in den Materialien ISA Aerogel-abgeleitetes Oxid, CB1100-IWI und VO_2 besitzt vor der Reaktion Oxidationszustände um +4. Somit findet während der Aktivierung und der Reaktion oberflächlich eine Oxidation des Vanadiums statt. Im V_2O_5 besitzt das Vanadium vor Anwendung als ODH-Katalysator den Oxidationszustand +5. Somit wird das Vanadium unter ODH-Bedingungen partiell zu gemischtvalenten Oxiden reduziert. Diese unterschiedliche Ausgangssituation könnte ein Ansatz zur Erklärung der mittels Raman-Spektroskopie nachgewiesenen unterschiedlichen Vanadiumoxidspezies in den Proben sein.

Zusammenfassend lässt sich beobachten, dass das am wenigsten aktive Material V_2O_5 unter ODH-Bedingungen andere gemischtvalente Vanadiumoxide ausbildet als die aktiveren MXen- bzw. Carbid-abgeleiteten Oxide sowie das VO_2 . Des Weiteren ist das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid, welches das aktivste Material darstellt, das einzige Material, welches im Bulk aus VO_2 (B) besteht. Da für die heterogene Gasphasenkatalyse neben den Oberflächenspezies auch der Bulk des Materials mit Eigenschaften wie der Sauerstofftransportfähigkeit entscheidend sein kann, wurden im Folgenden mechanistische Untersuchungen durchgeführt, die sowohl auf die Oberflächeneigenschaften als auch auf Bulkeigenschaften wie Sauerstofftransport und Reduzierbarkeit abzielen. Hierzu wurden das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid und das V_2O_5 als Materialien ausgewählt, um Vergleiche zwischen diesen Materialien anzustellen.

5.5 Kinetische Untersuchungen

Nachdem durch die *post mortem* Charakterisierung für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid mit $\text{VO}_2(\text{B})$ im Bulk und den gemischtvalenten Oxiden V_6O_{13} und V_3O_7 sowie V_2O_5 an der Oberfläche eine besondere Struktur nachgewiesen wurde, wurden nun mittels stationären und transienten Methoden mechanistische Untersuchungen durchgeführt, um Struktur-Aktivitäts-Beziehungen abzuleiten. Hierzu wurden stationäre Temperatur- und Konzentrationsvariationen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der ODH-Reaktion und der Reaktionsordnungen durchgeführt. Über transiente Methoden wie Pulsexperimente, Methanol-TPR und TPSR wurden Informationen über die Reduzierbarkeit, die Beteiligung von Bulk-Sauerstoff an der Reaktion und die Desorptionseigenschaften des Aldehyds gewonnen. Hierbei wurde stets das hochaktive ISA Aerogel-abgeleitete Oxid mit dem weniger aktiven V_2O_5 verglichen.

5.5.1 Stationäre kinetische Untersuchungen

Berechnung des Weisz-Prater-Kriteriums

Um den Einfluss von Porendiffusionslimitierung auf die stationären kinetischen Messungen auszuschließen, wurde für die angewandten Versuchsbedingungen erneut das WEISZ-PRATER-Kriterium konsultiert. Alle für die Berechnung benötigten Größen sind im Anhang in Tabelle 39 zusammengefasst. Für die ODH von Methanol bei 280°C wurde für das Weisz-Prater-Modul ein Wert von $6,17 \cdot 10^{-7}$ und für die ODH von Ethanol bei 260°C ein Wert von $2,81 \cdot 10^{-6}$ berechnet. Diese Werte sind $\ll 1$, weshalb eine mögliche Beeinträchtigung der kinetischen Daten durch Porendiffusionslimitierung mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden kann.

Methanol ODH

Abbildung 77 zeigt den zeitlichen Verlauf des Umsatzes an Methanol und der Selektivität zu Formaldehyd während einer Temperaturvariation an 12 mg V_2O_5 (Abbildung 77a) und 2,2 mg ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid (Abbildung 77b). Es wurden in 10°C -Schritten Temperaturen zwischen 240 und 280°C eingestellt. Aus den dargestellten Umsätzen wurde für jede Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit der Formaldehyd-Bildung r_{FAld} berechnet. Abbildung 77c zeigt die logarithmische Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen den $1/T$ (Arrhenius-Plot).

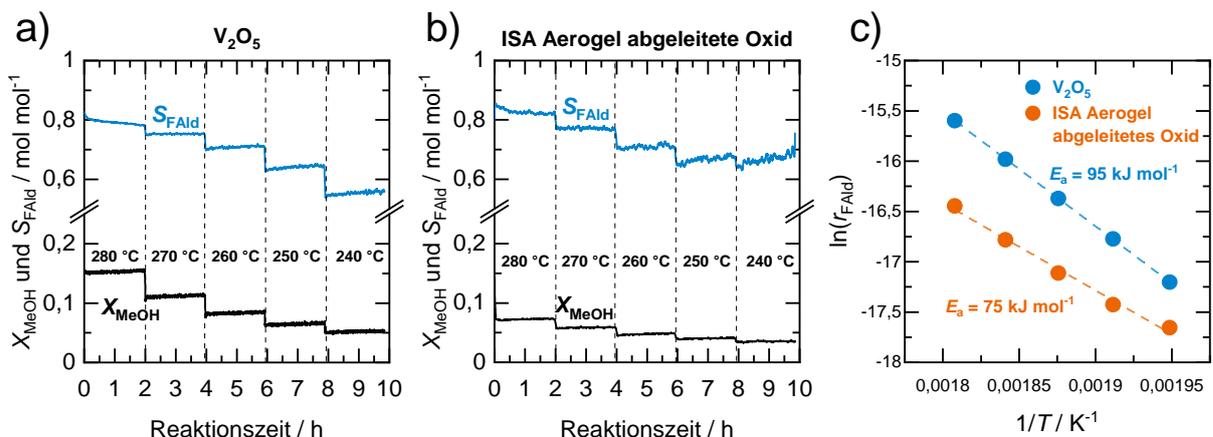


Abbildung 77: Temperaturvariation zur Bestimmung der Aktivierungsenergie: Umsatz an Methanol (MeOH) und Selektivität zu Formaldehyd (FAld) während einer Temperaturvariation an **a)** 12 mg V_2O_5 und **b)** 2,2 mg ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid. **c)** Arrhenius-Plots zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Formaldehyd-Bildung. (10 Vol.-% MeOH, 10 Vol.-% O_2 , Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP)).

Aus der Steigung der linearen Regressionen wurde die Aktivierungsenergie der Formaldehyd-Bildung für beide Katalysatoren ermittelt. Diese berechnet sich für V_2O_5 zu 95 kJ mol^{-1} . In der Literatur konnte kein Vergleichswert für Bulk- V_2O_5 gefunden werden. Für geträgerte VO_x/SiO_2 -Katalysatoren wurden Werte zwischen 79 und 100 kJ mol^{-1} angegeben, was den für V_2O_5 bestimmten Wert von 95 kJ mol^{-1} plausibel erscheinen lässt.^[46,246–248] Die Aktivierungsenergie der Formaldehyd-Bildung an ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid ist mit 75 kJ mol^{-1} um 20 kJ mol^{-1} niedriger als am Bulk- V_2O_5 . Die niedrigere Energiebarriere dieses Reaktionspfades an ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid könnte somit ein Erklärungsansatz für die erhöhte Aktivität dieses Materials liefern.

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Methanols wurde eine Methanol-Konzentration-Variation bei 280°C durchgeführt. Der Umsatz an Methanol und die Selektivitäten zu Formaldehyd für verschiedene Methanol-Startkonzentrationen sind für V_2O_5 in Abbildung 78a und für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid in Abbildung 78b zu sehen. Die Methanol-Startkonzentration wurde im Bereich zwischen 4 und 10 Vol.-% variiert. Die exakten Startkonzentrationen sind den Abbildungen zu entnehmen. Abbildung 78c zeigt die logarithmische Auftragung der Formaldehyd-Bildungsgeschwindigkeit gegen den Logarithmus der Methanol-Startkonzentration.

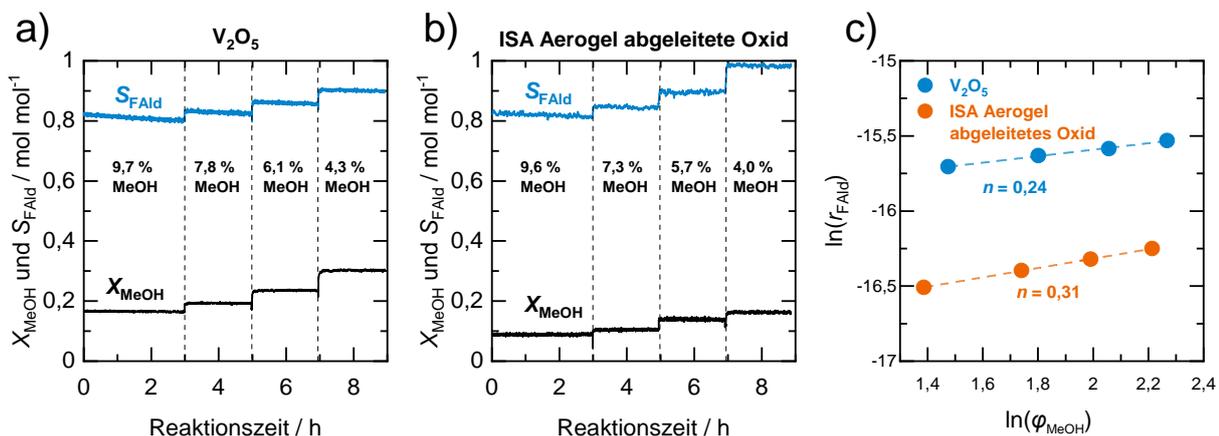


Abbildung 78: Methanol-Konzentration-Variation zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Methanols. Umsatz an Methanol (MeOH) und Selektivität zu Formaldehyd (FAlD) während unterschiedlicher Methanol-Startkonzentrationen an **a)** 12 mg V_2O_5 und **b)** 2,2 mg ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid. **c)** Logarithmische Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen den Logarithmus der Methanol-Startkonzentration zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Methanols. (280°C , φ Vol.-% MeOH, 10 Vol.-% O_2 , Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP)).

Unter der Annahme geringer Umsätze und einer konstanten Sauerstoff-Konzentration lässt sich für Methanol nach dem Potenzansatz die Reaktionsordnung aus der Steigung der linearen Regressionen in Abbildung 78c bestimmen. Diese beträgt für V_2O_5 0,24 und für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid 0,31.

Die Umsätze an Methanol und die Selektivitäten zu Formaldehyd während einer Sauerstoff-Konzentration-Variation bei 280°C an den beiden Materialien sind in Abbildung 79a und in Abbildung 79b zu sehen. Hierbei wurde die Sauerstoff-Startkonzentration im Bereich zwischen 0,7 und 10 Vol.-% variiert. Die exakten Startkonzentrationen sind den jeweiligen Abbildungen zu entnehmen. Abbildung 79c zeigt die zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Sauerstoffs notwendige Auftragung von $\ln(r_{FAlD})$ gegen $\ln(\varphi_{O_2})$. Für V_2O_5 ergibt sich eine Reaktionsordnung bezüglich des Sauerstoffverbrauchs von 0,29. Für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid wird ein Wert von 0,23 erhalten.

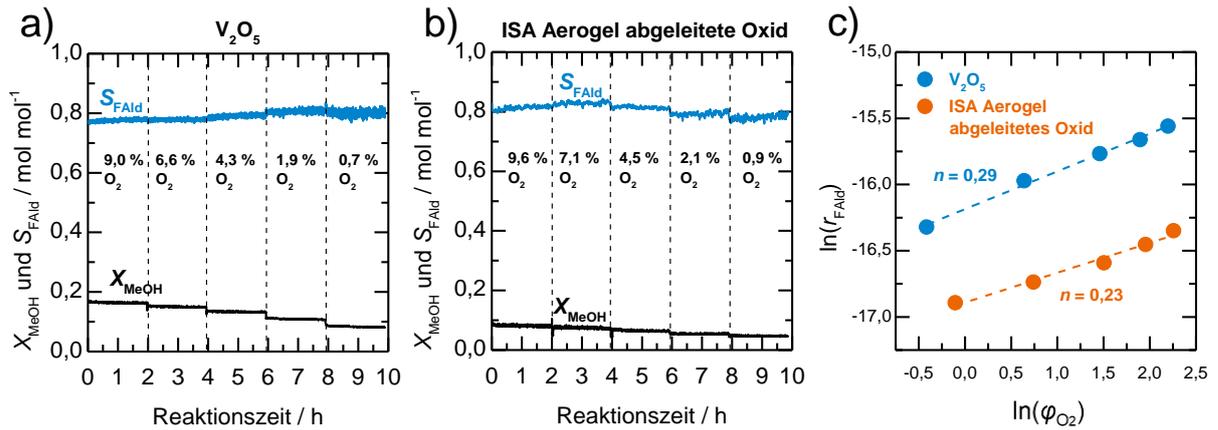


Abbildung 79: Sauerstoff-Konzentration-Variation zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Sauerstoffs. Umsatz an Methanol (MeOH) und Selektivität zu Formaldehyd (FAld) während unterschiedlicher Sauerstoff-Startkonzentrationen an **a)** 12 mg V_2O_5 und **b)** 2,2 mg ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid. **c)** Logarithmische Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen den Logarithmus der Sauerstoff-Startkonzentration zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Sauerstoffs. (280 °C, 10 Vol.-% MeOH, φ Vol.-% O_2 , Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP)).

Zusammenfassend deuten die kinetischen Untersuchungen an V_2O_5 und dem ISA Aerogel-abgeleiteten Oxid aufgrund der leicht unterschiedlichen Reaktionsordnungen auf Unterschiede im Reaktionsmechanismus hin. Mit einer um 20 $kJ mol^{-1}$ geringeren Aktivierungsenergie der ODH-Reaktion an ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid im Vergleich zum V_2O_5 ist hier ein klarer Trend erkennbar. Diese niedrigere Energiebarriere könnte auch eine erste Erklärung für die hohe Aktivität des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids im Vergleich zum V_2O_5 sein.

Ethanol ODH

Neben der Methanol-ODH wurden die kinetischen Untersuchungen an V_2O_5 und dem ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid auch in der Ethanol-ODH durchgeführt. Hierzu wurde eine Temperaturvariation im Bereich zwischen 200 und 260 °C bei geringen Umsätzen zum einen an 25 mg V_2O_5 und zum anderen an 2,8 mg ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid durchgeführt. Die Verläufe des Umsatzes an Ethanol sowie die Selektivität zu Acetaldehyd sind in Abbildung 80a und Abbildung 80b zu sehen. Abbildung 80c zeigt den daraus ermittelten Arrhenius-Plot.

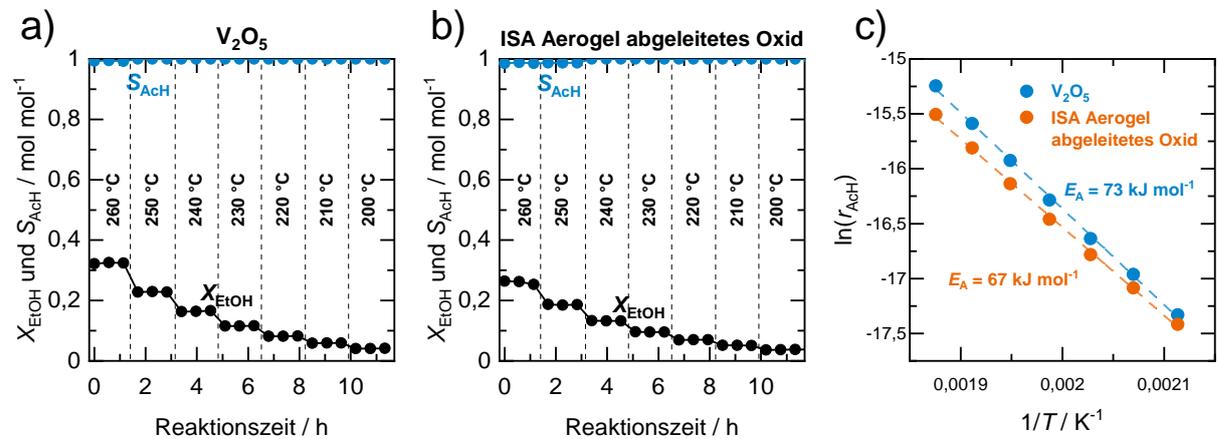


Abbildung 80: Temperaturvariation zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Ethanol-ODH. Umsatz an Ethanol (EtOH) und Selektivität zu Acetaldehyd (Ach) während einer Temperaturvariation an **a)** 25 mg V_2O_5 und **b)** 2,8 mg ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid. **c)** Darstellung der ermittelten Arrhenius-Plots zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Acetaldehyd-Bildung. (5 Vol.-% EtOH, 10 Vol.-% O_2 , Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP)).

Für Bulk- V_2O_5 wurde eine Aktivierungsenergie für die Acetaldehyd-Bildung von 73 kJ mol^{-1} ermittelt. Dieser Wert liegt im Bereich des von BECK *et al.* publizierten Wertes von 77 kJ mol^{-1} .^[47] Für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid wurde eine Aktivierungsenergie von 67 kJ mol^{-1} ermittelt. Somit wird auch für die Ethanol-ODH der Trend zu einer niedrigeren Aktivierungsenergie an ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid gefunden.

Abbildung 81a und Abbildung 81b zeigen den Ethanol-Umsatz und die Selektivität zu Acetaldehyd während einer Ethanol-Konzentration-Variation bei 260°C . Hierbei wurde die Ethanol-Startkonzentration im Bereich zwischen 5 und 10 Vol.-% variiert, um die Reaktionsordnung bezüglich des Ethanol-Verbrauchs zu bestimmen. Die dazu verwendete logarithmische Auftragung der Acetaldehyd-Bildungsgeschwindigkeit gegen den Logarithmus der Ethanol-Startkonzentration ist in Abbildung 81c zu sehen.

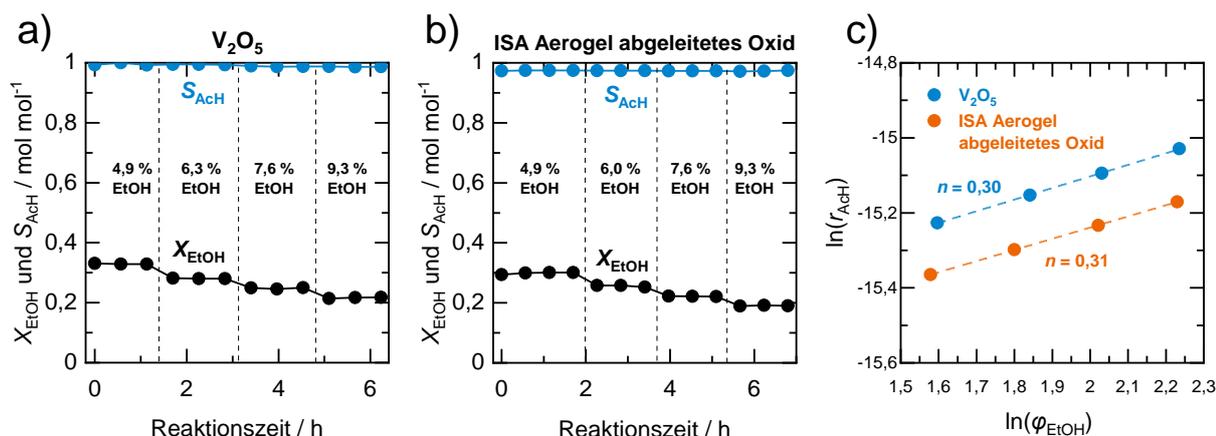


Abbildung 81: Ethanol-Konzentration-Variation zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Ethanols. Umsatz an Ethanol (EtOH) und Selektivität zu Acetaldehyd (AcH) während unterschiedlicher Ethanol-Startkonzentrationen an **a)** 25 mg V_2O_5 und **b)** 2,8 mg ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid. **c)** Logarithmische Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen den Logarithmus der Ethanol-Startkonzentration zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Ethanols. (260°C , φ Vol.-% EtOH, 10 Vol.-% O_2 , Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP)).

Aus den Steigungen der linearen Regressionen in Abbildung 81c konnten die Reaktionsordnungen bezüglich des Ethanols für V_2O_5 zu 0,30 und für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid zu 0,31 bestimmt werden. Demnach wurden hier keine nennenswerten Unterschiede zwischen den beiden Materialien gefunden.

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Sauerstoffs wurde eine Sauerstoff-Konzentration-Variation bei 260°C durchgeführt. Der Verlauf des Umsatzes an Ethanol sowie der Selektivität zu Acetaldehyd während der Variation ist für V_2O_5 in Abbildung 82a und für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid in Abbildung 82b zu sehen. Hierbei wurde die Sauerstoff-Startkonzentration im Bereich zwischen 3 und 10 Vol.-% variiert. Für Bulk- V_2O_5 wurde eine Reaktionsordnung bezüglich des Sauerstoffs von 0,30 bestimmt. Im Gegensatz dazu wurde für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid eine Reaktionsordnung von 0,18 ermittelt.

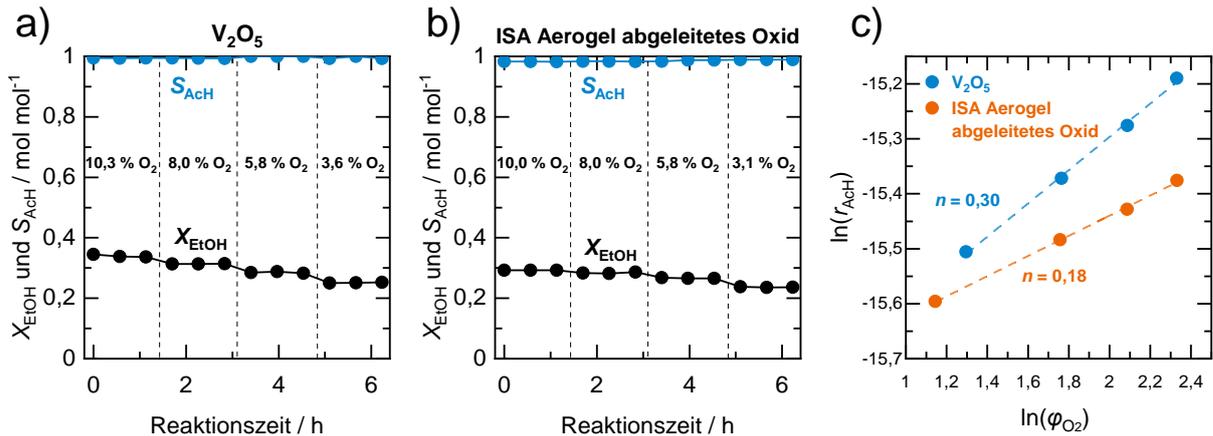


Abbildung 82: Sauerstoff-Konzentration-Variation zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Sauerstoffs. Umsatz an Ethanol (EtOH) und Selektivität zu Acetaldehyd (AcH) während unterschiedlicher Sauerstoff-Startkonzentrationen an **a)** 25 mg V_2O_5 und **b)** 2,8 mg ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid. **c)** Logarithmische Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen den Logarithmus der Sauerstoff-Startkonzentration zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Sauerstoffs. (260 °C, 5 Vol.-% EtOH, ϕ Vol.-% O_2 , Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP)).

Zusammenfassend lässt sich für die kinetische Untersuchung in der Ethanol-ODH festhalten, dass auch für diese Reaktion der Trend zu einer niedrigeren Aktivierungsenergie für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid gefunden wurde. In der Reaktionsordnung bezüglich des Ethanols wurden keine nennenswerten Unterschiede gefunden, wohingegen sich die Reaktionsordnungen des Sauerstoffs unterscheiden.

5.5.2 Temperaturprogrammierte Oberflächenreaktionen (TPSR)

Durch temperaturprogrammierte Oberflächenreaktionen wurden die Sorptionseigenschaften der Zielprodukte Formaldehyd (Methanol-ODH) und Acetaldehyd (Ethanol-ODH) untersucht. Hierzu wurde das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid mit den Referenzmaterialien V_2O_5 und $Fe_2(MoO_4)_3$ verglichen. Bevor die TPSR-Experimente durchgeführt wurden, wurden alle Katalysatoren für 6 h unter ODH-Bedingungen eingefahren. Anschließend wurde bei 100 °C Methanol bzw. Ethanol auf den Katalysator chemisorbiert. 100 °C wurden gewählt, da laut BRIAND *et al.* bei geringeren Temperaturen neben der gewünschten Bildung von Methoxy-Spezies durch Chemisorption auch vermehrt Methanol-Physisorption auftritt.^[249] Bei höheren Temperaturen kann es hingegen bereits zur Formaldehyd-Desorption kommen.^[249] Nach der Chemisorption wurde in inerter Atmosphäre die Temperatur erhöht und die Desorption der Aldehyde mittels QMS analysiert. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Aldehyd-Desorption wurde die Heizrate β während der TPSR variiert (7,5, 10, 15 und 20 °C min⁻¹). Um die Temperatur des Maximums der Aldehyd-Desorption T_{Desorb} zu bestimmen, wurden die experimentellen Daten mit Gauß-Funktionen gefittet und die Temperaturen der Maxima (Erwartungswert) der Gauß-Funktion bestimmt. Dies ist beispielhaft im Anhang in Abbildung 118 gezeigt.

Methanol-TPSR

Abbildung 83a zeigt das mittels QMS detektierte Formaldehyd-Signal in Abhängigkeit zur Temperatur für verschiedene Heizraten β . Bei einer Heizrate von 7,5 °C min⁻¹ liegt das Maximum der Formaldehyd-Desorption T_{Desorb} bei 185 °C. Mit steigender Heizrate verschiebt sich das Maximum zu höheren Temperaturen und beträgt bei einer Heizrate von 20 °C min⁻¹ 215 °C. Durch Auftragung von $\ln(\beta/RT^2)$ gegen $1/T_{Desorb}$ kann nach der REDHEAD-Gleichung (Gleichung 12) aus der Steigung des Graphen die Aktivierungsenergie der Aldehyd-Desorption berechnet werden.^[213] Dieser Berechnung liegt die Annahme einer Desorptionskinetik erster Ordnung zugrunde. Aus der Steigung des Arrhenius-Plots in Abbildung 83b berechnet sich eine Aktivierungsenergie für die Formaldehyd-Desorption von 53 kJ mol⁻¹.

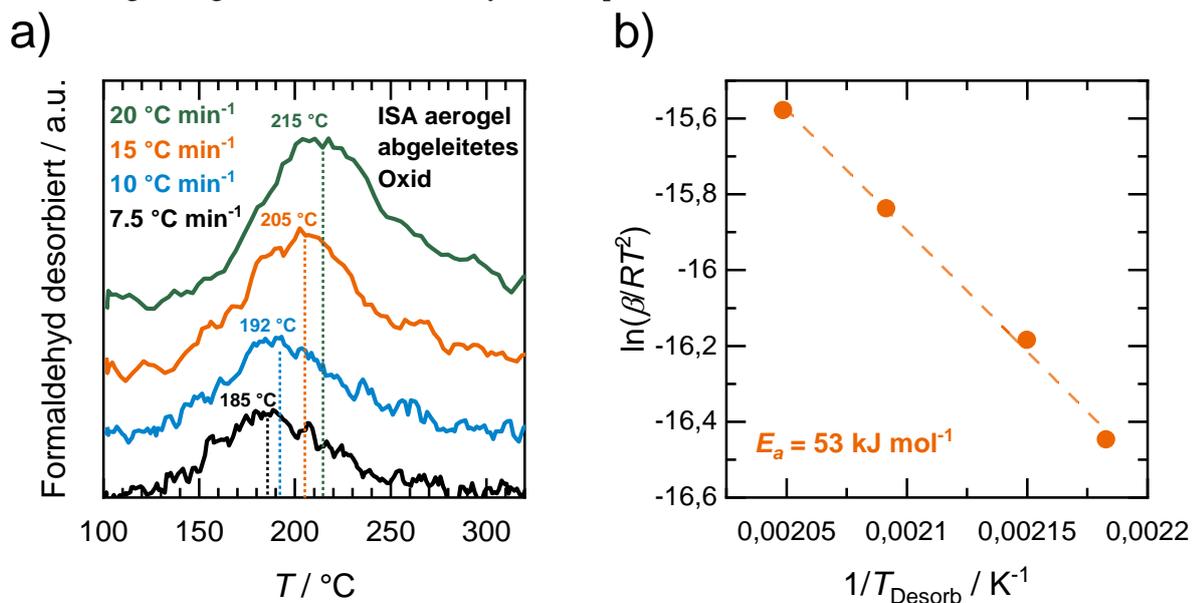


Abbildung 83: a) Formaldehyd-Signal während Methanol-TPSRs mit 15 mg ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid und Heizraten von 7,5, 10, 15 und 20 °C min⁻¹ und b) Bestimmung der Aktivierungsenergie der Formaldehyd-Desorption nach der REDHEAD-Gleichung durch Variation der Heizrate β . (Methanol-Adsorption bei 100 °C, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP) He).

Die Desorptions-Peaks des Formaldehyds für verschiedene Heizraten sowie die Arrhenius-Plots zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Formaldehyd-Desorption an V_2O_5 und $Fe_2(MoO_4)_3$ sind im Anhang in Abbildung 119 und Abbildung 120 gezeigt.

Abbildung 84a zeigt einen Vergleich der Formaldehyd-Desorption bei einer Heizrate von 10 °C min^{-1} für die drei Materialien. Es wird deutlich, dass die Desorptionskurve für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist. Das Maximum liegt für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid bei 192 °C . Für die Vergleichsmaterialien V_2O_5 und $Fe_2(MoO_4)_3$ liegen die Maxima bei $209\text{ bzw. }210\text{ °C}$. Abbildung 84b fasst die aus den Heizratenvariationen gewonnen Arrhenius-Plots für die drei Materialien zusammen. Die Aktivierungsenergie der Formaldehyd-Desorption ist für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid mit 53 kJ mol^{-1} niedriger als für die beiden Referenzmaterialien. Für V_2O_5 wurde eine Aktivierungsenergie von 60 kJ mol^{-1} und für $Fe_2(MoO_4)_3$ eine Aktivierungsenergie von 69 kJ mol^{-1} ermittelt.

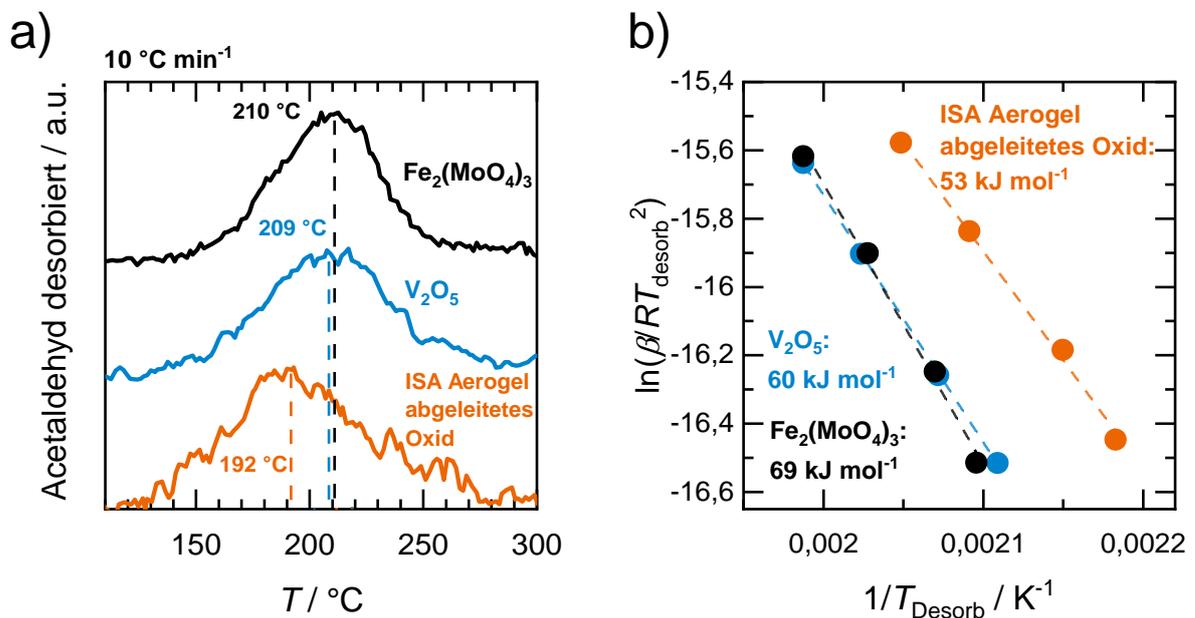


Abbildung 84: a) Vergleich des Signals der Formaldehyd-Desorption bei einer Heizrate von 10 °C min^{-1} für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid, V_2O_5 und $Fe_2(MoO_4)_3$ und b) Vergleich der Arrhenius-Plots nach der REDHEAD-Gleichung zur Bestimmung der Aktivierungsenergien der Formaldehyd-Desorption. (Methanol-Adsorption bei 100 °C , Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP) He).

Die Reihenfolge der ermittelten Aktivierungsenergien (ISA Aerogel-abgeleitetes Oxid $< V_2O_5 < Fe_2(MoO_4)_3$) ist umgekehrt proportional zur Aktivität der Materialien. Nach dem SABATIER-Prinzip ist die Reaktionsgeschwindigkeit stark abhängig von der Bindungsstärke zwischen Intermediat und aktivem Zentrum.^[250] Ist die Bindung zwischen Intermediat und aktivem Zentrum zu stark, führt dies zu geringen Reaktionsgeschwindigkeiten, da die Desorption des Produkts sehr langsam ist. Das SABATIER-Prinzip kann auch auf die Ergebnisse der TPSR-Versuche angewandt werden. Die niedrigere Aktivierungsenergie der Formaldehyd-Desorption für das Aerogel-abgeleitete Oxid stellt eine niedrigere Energiebarriere für die Desorption des Produkts dar. Somit könnte dies die Reaktionsgeschwindigkeit der ODH-Reaktion zu Formaldehyd erhöhen. Die höhere Aktivierungsenergie für die beiden Referenzmaterialien hingegen könnte zu einer langsameren Desorptionsgeschwindigkeit führen. Aktive Zentren wären länger mit dem Intermediat besetzt und die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanol-ODH-Reaktion wäre geringer.

Ethanol-TPSR

Die Ergebnisse der Ethanol-TPSR-Versuche an ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid sind in Abbildung 85 zu sehen. Abbildung 85a zeigt das detektierte Acetaldehyd-Signal während TPSR-Experimenten mit Heizraten von 7,5, 10, 15 und 20 °C min⁻¹. Der Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Acetaldehyd-Desorption nach der REDHEAD-Gleichung ist in Abbildung 85b zu sehen. Das Maximum des Signals der Acetaldehyd-Desorption liegt für eine Heizrate von 7,5 °C bei 182 °C. Die Desorption des Acetaldehyds findet bei niedrigeren Temperaturen im Vergleich zur Formaldehyd-Desorption (195 °C bei $\beta = 7,5^\circ\text{C}$) statt. Bei Erhöhung der Heizrate verschiebt sich das Maximum der Acetaldehyd-Desorption zu höheren Temperaturen und beträgt für eine Heizrate von 20 °C min⁻¹ 211 °C. Aus der Steigung der linearen Regression des Arrhenius-Plots in Abbildung 85b ergibt sich eine Aktivierungsenergie der Acetaldehyd-Desorption von 55 kJ mol⁻¹. Dieser Wert liegt nahe am Wert der Aktivierungsenergie der Formaldehyd-Desorption von 54 kJ mol⁻¹.

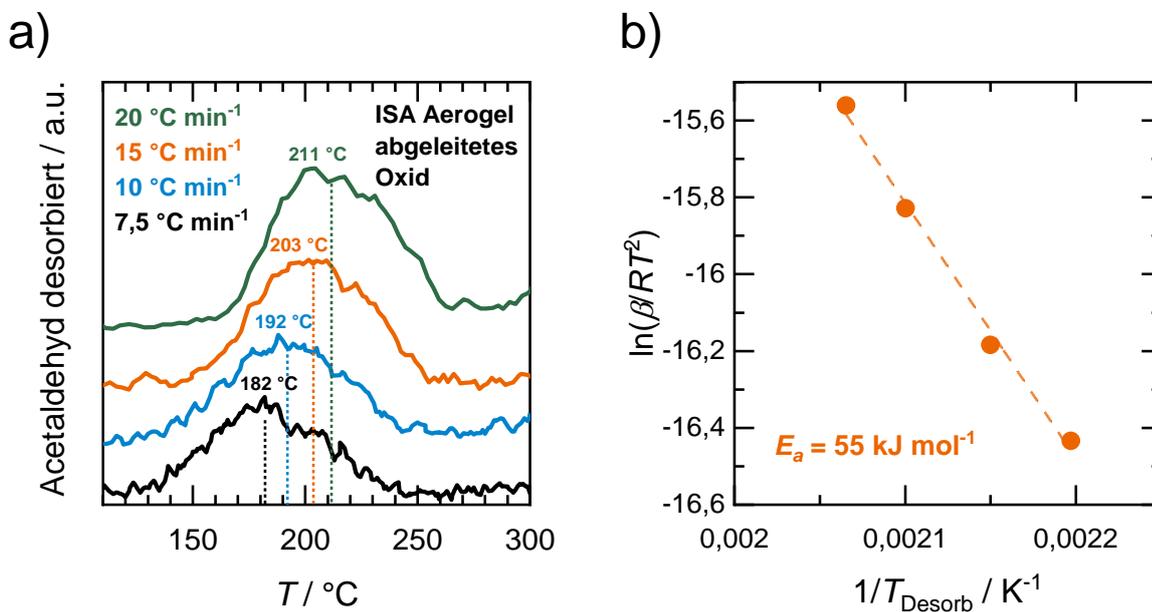


Abbildung 85: a) Acetaldehyd-Signal während der Ethanol-TPSR-Experimenten mit 15 mg ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid und Heizraten von 7,5, 10, 15 und 20 °C min⁻¹ und b) Bestimmung der Aktivierungsenergie der Acetaldehyd-Desorption nach der REDHEAD-Gleichung durch Variation der Heizrate β . (Ethanol-Adsorption bei 100 °C, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP) He).

Die Ergebnisse der TPSR-Experimente mit unterschiedlichen Heizraten an den Vergleichsmaterialien V₂O₅ und Fe₂(MoO₄)₃ sind im Anhang in Abbildung 121 und Abbildung 122 dargestellt. Abbildung 86a zeigt zum Vergleich die Acetaldehyd-Signale für die drei Materialien bei einer Heizrate von 10 °C min⁻¹. Wie zuvor für die Formaldehyd-Desorption beobachtet, ist auch für die Desorption von Acetaldehyd zu erkennen, dass diese an ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid bei niedrigeren Temperaturen stattfindet. Bei einer Heizrate von 10 °C min⁻¹ liegt das Maximum der Acetaldehyd-Desorption für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid bei 192 °C. Für die Vergleichsmaterialien V₂O₅ (199 °C) und Fe₂(MoO₄)₃ (202 °C) liegen die Maxima bei höheren Temperaturen. Auch die aus den Steigungen der Arrhenius-Plots in Abbildung 86b berechneten Aktivierungsenergien der Acetaldehyd-Desorption folgen demselben Trend. Die Aktivierungsenergie beträgt für das Aerogel-abgeleitete Oxid lediglich 55 kJ mol⁻¹ und ist somit geringer als für die Vergleichsmaterialien V₂O₅ (64 kJ mol⁻¹) und Fe₂(MoO₄)₃ (73 kJ mol⁻¹).

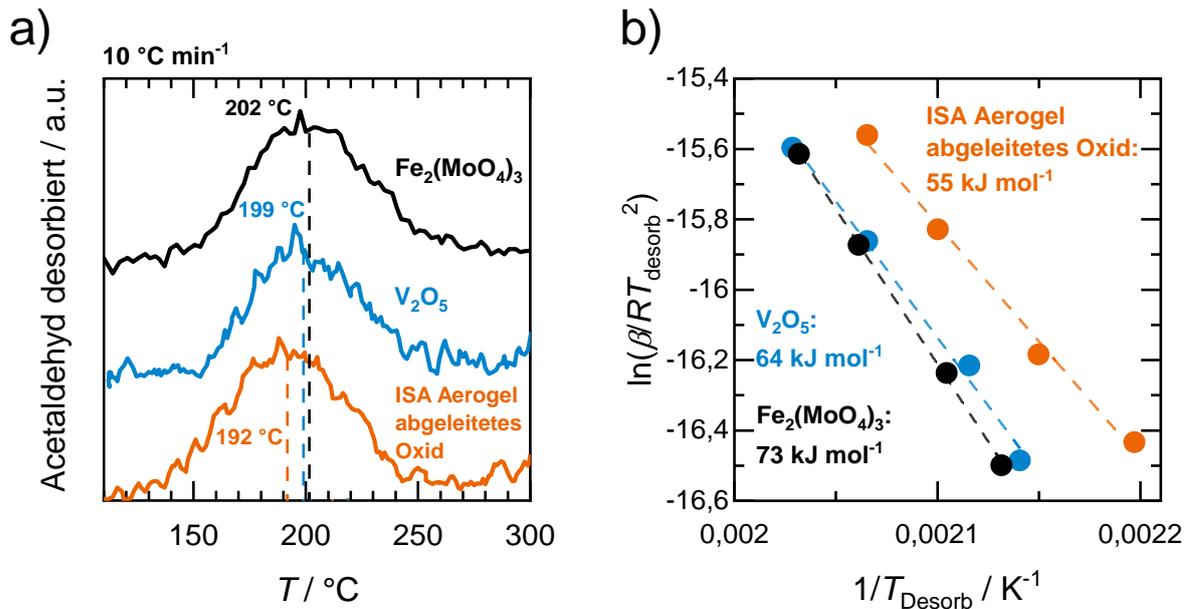


Abbildung 86: a) Vergleich des Signals der Acetaldehyd-Desorption bei einer Heizrate von $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid, V_2O_5 und $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ und b) Vergleich der Arrhenius-Plots nach der REDHEAD-Gleichung zur Bestimmung der Aktivierungsenergien der Acetaldehyd-Desorption. (Ethanol v-Adsorption bei $100\text{ }^\circ\text{C}$, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP) He).

Wie für die Methanol-TPSR-Experimente beobachtet, ist auch für die Ethanol-TPSR-Experimente ein inverser Trend zwischen Aktivierungsenergie der Aldehyd-Desorption und Reaktionsgeschwindigkeit in der Ethanol-ODH zu erkennen. Nach dem SABATIER-Prinzip könnte die geringere Aktivierungsenergie der Aldehyd-Desorption die ODH-Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen.

5.5.3 Temperaturprogrammierte Reduktion mit Methanol (TPR)

Die Reduzierbarkeit des V_2O_5 und des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids durch Methanol aus der Gasphase wurde mittels temperaturprogrammierter Reduktion mit Methanol (Methanol-TPR) untersucht. Hierzu wurden 5 mg der Probe in einem Korund-Tiegel in einer Thermowaage mit einer konstanten Heizrate von 5 °C min^{-1} auf 500 °C erhitzt. Währenddessen wurde die Masse der Probe aufgezeichnet. Zusätzlich wurde das Abgas mittels Massenspektrometer analysiert. Die relativen Massen sowie die Ionenströme der Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse $m/Z = 2, 18, 28, 29$ und 31 in Abhängigkeit zur Temperatur sind in Abbildung 87a für V_2O_5 gezeigt. Diese m/Z -Werte wurden gewählt, da sie charakteristische Ionenfragmente der zu analysierenden Stoffe H_2 ($m/Z = 2$), H_2O ($m/Z = 18$), CO ($m/Z = 28$), Formaldehyd ($m/Z = 29$) und Methanol ($m/Z = 31$) darstellen. Hierbei ist zu erwähnen, dass Formaldehyd wie CO auch auf dem m/Z -Verhältnis 28 fragmentiert. Des Weiteren fragmentiert Methanol auch auf dem für Formaldehyd charakteristischen m/Z -Verhältnis von 29 . Die EI-Massenspektren (EI, *electron impact*) für Methanol und Formaldehyd aus der NIST-Datenbank sind im Anhang in Abbildung 123 zu sehen.^[251]

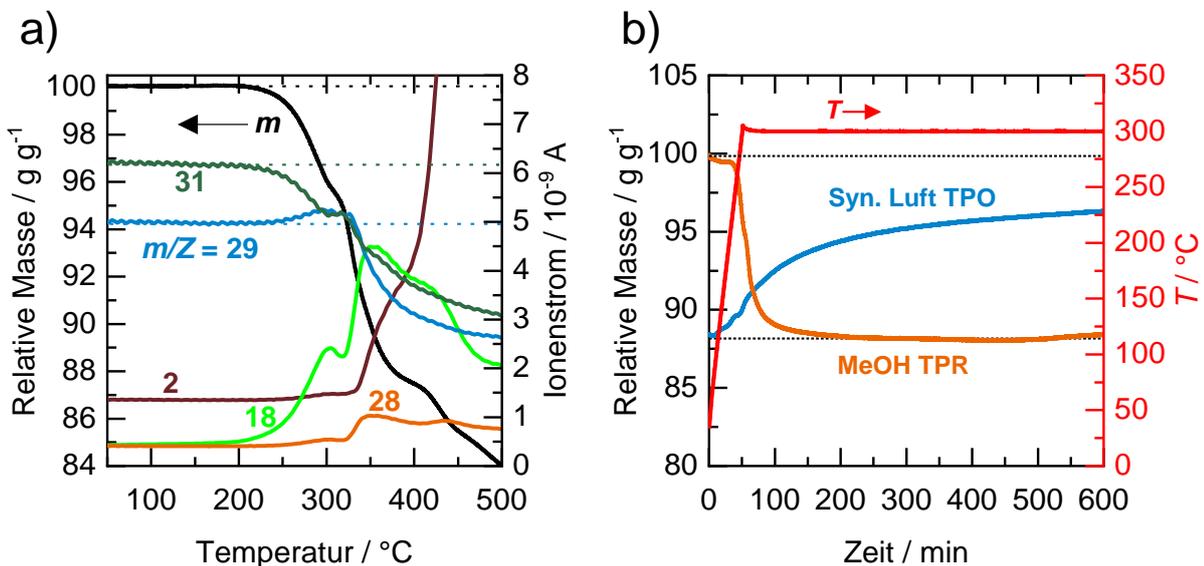


Abbildung 87: a) Methanol-TPR von 5 mg V_2O_5 mit einer Heizrate von 5 °C min^{-1} bis 500 °C . Gezeigt ist die relative Probenmasse sowie die mittels MS detektierten Ionenströme wichtiger m/Z -Verhältnisse. b) Isotherme Reduktion (orange) von 40 mg V_2O_5 mit Methanol bei 300 °C und anschließende Reoxidation bei 300 °C mit synthetischer Luft (blau). (Beide Versuche: 10 Vol.-% Methanol, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP), Heizrate: 5 °C min^{-1}).

Bei Betrachtung der relativen Masse während der Methanol-TPR an V_2O_5 (Abbildung 87a) ist ein Massenverlust ab einer Temperatur von ca. 200 °C zu beobachten. Im Temperaturbereich zwischen 200 und 300 °C ist ebenfalls eine Abnahme des Ionenstroms auf dem m/Z -Verhältnis von 31 (MeOH) zu erkennen, wohingegen auf den m/Z -Verhältnissen von 18 (H_2O) und 29 (Fald) ein Anstieg zu beobachten ist. Diese Beobachtungen können mit dem Beginn der ODH-Reaktion des Methanols zu Formaldehyd und Wasser beschrieben werden (Reaktionsgleichung 18). Da während des TPR-Experiments kein Sauerstoff über die Gasphase dosiert wurde, stammt der Sauerstoff, welcher zur Oxidation des Methanols nötig ist, aus dem Katalysator. Der Ausbau des Sauerstoffs aus dem V_2O_5 erklärt die Abnahme der relativen Masse zwischen 200 und 300 °C von 100 auf ca. 95% .

$200\text{-}300\text{ °C}$:



Reaktionsgleichung 18

Oberhalb von 300 °C ist eine weitere Reduktion des Katalysators zu beobachten. Bis 400 °C ist die relative Masse auf ca. 87 % gesunken. Ab 320 °C ist ein Anstieg der Ionenströme auf m/Z -Verhältnisse von 2 (H_2) und 28 (CO) zu beobachten. Auch der Ionenstrom auf $m/Z = 18$ zeigt einen weiteren Anstieg bis zu einer Temperatur von 350 °C. Die Bildung von H_2 deutet auf die direkte Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd (Reaktionsgleichung 19) oder CO (Reaktionsgleichung 20) hin. Da das Wasser-Signal in diesem Temperaturbereich noch immer steigt, ist davon auszugehen, dass oberhalb von 320 °C die oxidative Dehydrierung und die direkte Dehydrierung parallel ablaufen.

320-400 °C:



Auch eine Verkokung des Katalysators bei hohen Temperaturen ist denkbar, da die Ionenströme der kohlenstoffhaltigen Fragmente (28, 29, 31) bei Temperaturen ab 400 °C allesamt sinken. Eine Quantifizierung ist an dieser Stelle nicht möglich. Nach Erreichen von 500 °C wurde diese Temperatur für 1 h gehalten, wobei die relative Masse den stationären Wert von 83,5 % erreicht. Unter der Annahme, dass die Massenänderung ausschließlich durch den Ausbau von Sauerstoff verursacht wird, berechnet sich die Zusammensetzung des reduzierten Oxids zu $V_2O_{3,12}$.

Des Weiteren wurde mit 40 mg V_2O_5 eine isotherme Reduktion mit Methanol bei 300 °C durchgeführt. Hierzu wurde der Katalysator unter 10 Vol.-% Methanol mit 5 °C min^{-1} auf 300 °C erhitzt und diese Temperatur für 10 h gehalten. Der zeitliche Verlauf der relativen Masse während der stationären Reduktion mit Methanol bei 300 °C ist in Abbildung 87b zu sehen. Bereits nach ca. 3 h wird ein Plateau bei 88,1 % erreicht, was einer Zusammensetzung von $V_2O_{3,65}$ entsprechen würde. Der mittlere Oxidationszustand des Vanadiums in diesem Oxid beträgt +3,65. Anschließend wurde das Material bei 300 °C mit synthetischer Luft reoxidiert. Der Verlauf der relativen Masse während der Reoxidation ist ebenfalls in Abbildung 87b zu sehen. Als Startpunkt wurde hier die relative Masse gewählt, welche am Ende des Reduktionsexperiments erreicht wurde. Eine Massenzunahme auf 100 % entspräche somit der vollständigen Reoxidation zum V_2O_5 . Aus Abbildung 87b wird ersichtlich, dass die Reoxidation durch Sauerstoff langsamer abläuft als die Reduktion mit Methanol. Nach 5 h ist die relative Masse von 88,1 % zu Beginn auf lediglich 95 % gestiegen. Der Ausgangswert von 100 % wird auch nach 10 h bei 300 °C unter synthetischer Luft nicht erreicht (96,3 %).

Die temperaturprogrammierte Reduktion des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids mit Methanol ist in Abbildung 88 zu sehen, welche sowohl die relative Masse als auch die Ionenströme der Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse 2, 18, 28, 29 und 31 zeigt. Im Gegensatz zum V_2O_5 , welches erst bei Temperaturen $> 200\text{ °C}$ eine Massenabnahme und ODH-Aktivität zeigt, ist für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid bereits bei einer Temperatur um 150 °C eine leichte Abnahme der relativen Masse sowie des Ionenstroms auf dem m/Z -Verhältnis 31 und ein leichter Anstieg für $m/Z = 18$ zu sehen. Diese Beobachtung deckt sich mit den Methanol-TPSR-Experimenten. Hier wurden für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid niedrigere Desorptionstemperaturen für Formaldehyd gefunden. Das Maximum der Formaldehyd-Desorption lag für das V_2O_5 bei 201 °C (Heizrate: $7,5\text{ °C min}^{-1}$) und für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid bei 185 °C (Heizrate: $7,5\text{ °C min}^{-1}$, mit einem Onset bei ca. 120 °C). Im Temperaturbereich ab 290 bis 400 °C ist eine Abnahme in der relativen Masse von 99,2 auf 95,7 % zu beobachten. Gleichzeitig steigen die Ionenströme mit m/Z von 2, 18 und 28, wohingegen die Ionenströme auf den Massen 29 und 31 sinken. Dies spricht erneut für das parallele Ablaufen der ODH-Reaktion sowie der direkten

Dehydrierungen zu H₂, Formaldehyd und CO. Der Anstieg in der relativen Masse oberhalb von 400 °C ist ein klares Anzeichen für die Verkokung des Katalysators.

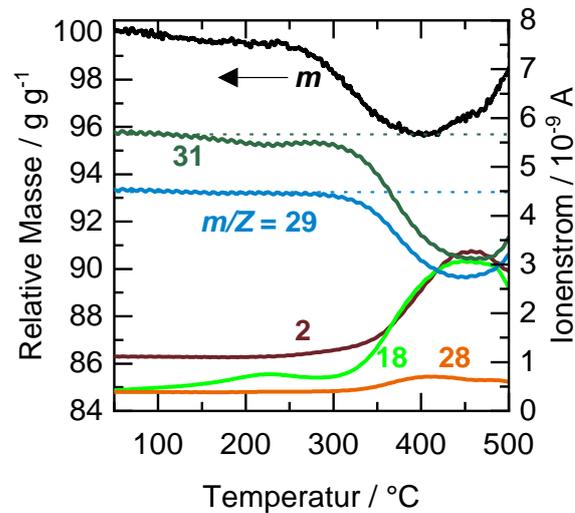


Abbildung 88: Temperaturprogrammierte Reduktion von 5 mg ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid mit einer Heizrate von 5 °C min⁻¹ bis 500 °C. Gezeigt sind die relativen Probenmassen sowie die mittels MS detektierten Ionenströme wichtiger *m/Z*-Verhältnisse. (10 Vol.-% Methanol, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP)).

Bei 300 °C beträgt die relative Masse des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids 97,3 %. Ausgehend von VO₂ beträgt der Oxidationszustand bei 300 °C +3,72 und liegt somit im Bereich des bei 300 °C isothermen reduzierten V₂O₅. Aufgrund apparativer Probleme war es nicht möglich, die isotherme Reduktion bei 300 °C mit ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid durchzuführen.

Die niedrigste relative Masse während der TPR wird bei ca. 400 °C erreicht und beträgt 95,1 %. Unter der Annahme, dass das Startmaterial überwiegend aus VO₂(B) besteht und die Massenänderung lediglich durch den Ausbau von Sauerstoff verursacht wird, berechnet sich die Summenformel des Oxids bei 400 °C zu VO_{1,75} bzw. V₂O_{3,5}. Eine Reduktion bis zu V₂O₃ wie für das V₂O₅ beobachtet, ist für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid nicht zu erkennen.

Es lässt sich zusammenfassen, dass sich die Reduzierbarkeit des V₂O₅ und des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids mit Methanol unterscheidet. Für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid wurde bereits bei Temperaturen < 200 °C eine Reduktion des Katalysators durch Methanol unter Bildung von Wasser (ODH) festgestellt. Dieser Prozess fand an V₂O₅ erst oberhalb 200 °C statt. Diese Erkenntnis deckt sich mit den Methanol-TPSR-Experimenten, in denen für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid niedrigere Formaldehyd-Desorptionstemperaturen gefunden wurden. Unter der Annahme, dass die Ausgangsmaterialien, wie zuvor charakterisiert, aus V₂O₅ bzw. VO₂(B) bestehen, erreichen beide Materialien bei 300 °C einen ähnlichen Oxidationszustand von +3,65 bis +3,72. Für das V₂O₅ konnte bei höheren Temperaturen eine weitere Reduktion bis V₂O_{3,1} beobachtet werden. Für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid hingegen wurde eine Zunahme der relativen Masse bei Temperaturen > 400 °C beobachtet, welche vermutlich durch Verkokung verursacht wurde.

Des Weiteren zeigte die stationäre Reoxidation des reduzierten V₂O₅ bei 300 °C, dass die Reoxidation durch Sauerstoff langsamer verläuft als die Reduktion mit Methanol. Diese Beobachtung könnte als Grundlage für weitere kinetische Untersuchungen dienen, welche sich vermehrt auf den Schritt der Reoxidation des Katalysators unter ODH-Bedingungen beziehen könnten.

5.5.4 Pulsexperimente

Die TPSR- und TPR-Experimente haben gezeigt, dass sich das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid sowohl in den Aldehyd-Desorptionseigenschaften als auch in der Reduzierbarkeit durch Methanol im Temperaturfenster der untersuchten ODH-Reaktionen (200-320 °C) von V₂O₅ unterscheidet. Die Aldehyd-Desorptionseigenschaften sind hierbei eher eine Oberflächeneigenschaft des Materials und stark von der elektronischen Struktur der aktiven Zentren abhängig. Die Reduzierbarkeit hingegen ist auch eine Bulk-Eigenschaft des Oxids und setzt beispielsweise eine stabile Host-Struktur und den Sauerstofftransport durch den Bulk an die Oberfläche voraus. Um mehr Informationen über den Transport von Bulk-Sauerstoff an die Oberfläche des Materials und dessen Beteiligung an der ODH-Reaktion zu erlangen, wurden Methanol- und Ethanol-Pulsexperimente durchgeführt. Mit Hilfe dieser Versuche kann bei gleichbleibender Temperatur der Reduktionsgrad des Katalysators von Puls zu Puls erhöht werden. Auf diese Weise werden Informationen bezüglich der Abhängigkeit von Aktivität und Selektivität vom Reduktionsgrad bei gleichbleibender Reaktionstemperatur zugänglich. Des Weiteren können durch eine Variation der Pulsabstände Informationen über die Partizipation von Bulk-Sauerstoff an der Reaktion erhalten werden.

Bevor die Pulsexperimente an den beiden zu vergleichenden Katalysatoren durchgeführt wurden, wurden Methanol-Pulse im Leerrohr bei 300 °C durchgeführt, um die Analytik zu überprüfen und die eingebrachte Stoffmenge an Methanol pro Puls zu bestimmen. Die Volumenanteile an Methanol während der Methanol-Pulse im Leerrohr sind im Anhang für die Pulsabstände von 1, 2 und 3 min in Abbildung 126 zu sehen. Die daraus mittels Integration berechnete Stoffmenge an Methanol pro Puls ist im Anhang in Abbildung 127 zu sehen. Innerhalb der ersten 5 Pulse ist ein leichter Anstieg in der Stoffmenge an Methanol zu beobachten. Ab Puls 6 wird für alle Pulsabstände ein stationärer Wert von 2,25 μmol Methanol pro Puls erhalten.

Des Weiteren wurden Leerrohr-Pulsexperimente mit Ethanol bei 280 °C durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind ebenfalls im Anhang in Abbildung 126 und Abbildung 127 gezeigt. Für die Ethanol-Experimente wird ab Puls 4 für alle Pulsabstände ein stationärer Zustand erreicht. Die eingebrachte Stoffmenge an Ethanol pro Puls wird im Durchschnitt zu 2,2 μmol Ethanol berechnet.

In den durchgeführten Pulsexperimenten wurde der jeweilige Katalysator zunächst für 6 h unter ODH-Bedingungen (10 Vol.-% Methanol, 10 Vol.-% Sauerstoff, 300 °C bzw. 10 Vol.-% Ethanol, 10 Vol.-% Sauerstoff, 280 °C) eingefahren, bis ein stationärer Zustand erreicht wurde. Anschließend wurde der Katalysator bei gleicher Temperatur für 1 h mit synthetischer Luft oxidiert. Nach Spülen mit Helium wurden 50 definierte Methanol- bzw. Ethanol-Reduktionspulse auf den Katalysator gegeben und das Abgas mittels QMS analysiert. Der Abstand zwischen den Pulsen wurde zwischen 1, 2 und 3 min variiert.

Methanol-Reduktionspulse

Zunächst sollen die Methanol-Pulsexperimente mit einem Puls-Abstand von 1 min für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid mit V₂O₅ verglichen werden. Die mittels QMS detektierten Volumenanteile von Methanol, Formaldehyd, Methylformiat, CO und H₂O während des Puls-Experimentes bei 300 °C sind gegen die Zeit in Abbildung 89 aufgetragen.

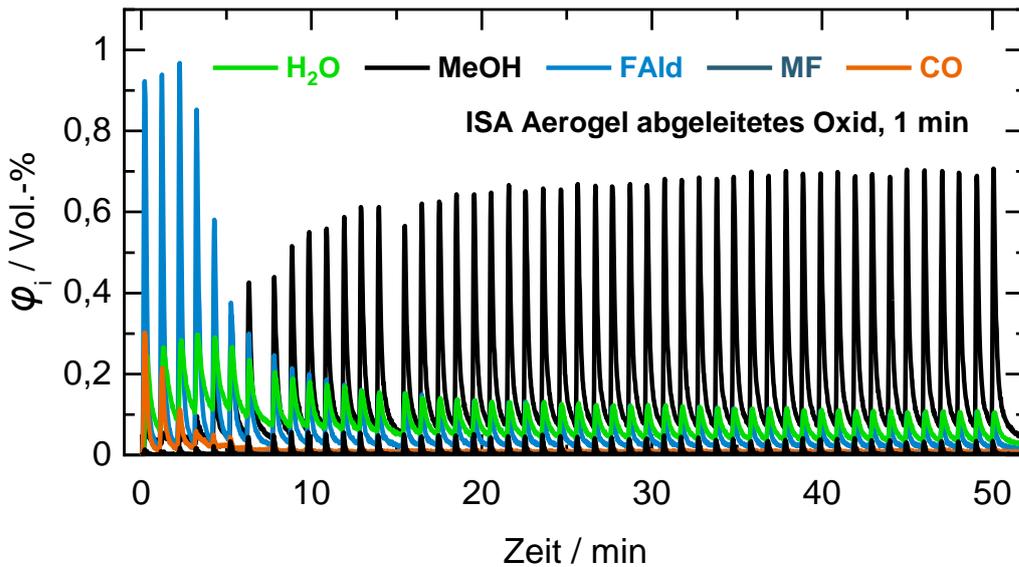


Abbildung 89: Detektierte Volumenanteile an Methanol (MeOH), Formaldehyd (FAld), Methylformiat (MF), CO und H₂O während Methanol-Reduktionspulsen an 15 mg ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid mit einem Pulsabstand von 1 min. (300 °C, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP)).

Während der ersten 4 Pulse wird Methanol fast vollständig ($X_{\text{MeOH}} > 90\%$) in Formaldehyd und CO umgewandelt. Das Maximum des detektierten Formaldehyd-Volumenanteils nimmt von 0,97 Vol.-% bei Puls 3 auf 0,2 Vol.-% bei Puls 10 ab und sinkt dann leicht auf 0,1 Vol.-% nach 50 Pulsen. Gleichzeitig ist ein Anstieg des Methanol-Volumenanteils mit steigender Pulsanzahl zu erkennen. Zur besseren Übersicht und Quantifizierung wurden die Volumenanteile über das jeweilige Pulsintervall integriert und daraus die Stoffmenge der jeweiligen Komponente für jeden Puls berechnet. Die bestimmten Stoffmengen von Methanol, Formaldehyd, Methylformiat und CO pro Puls sind in Abbildung 90 gezeigt.

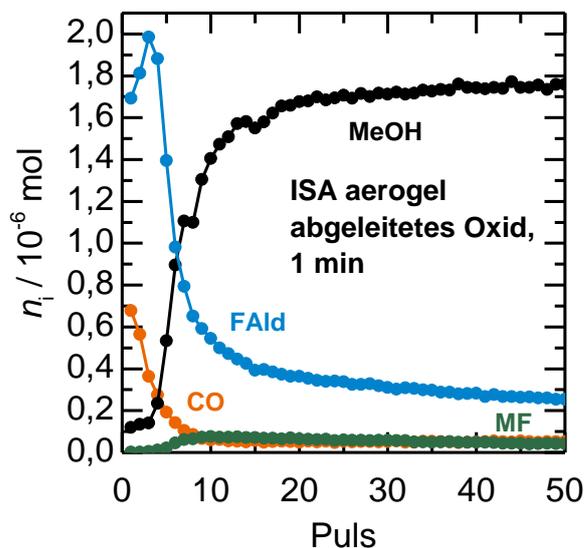


Abbildung 90: Berechnete Stoffmengen an Methanol (MeOH), Formaldehyd (FAld), Methylformiat (MF) und CO pro Puls während Methanol-Reduktionspulsen mit einem Pulsabstand von 1 min an 15 mg ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid. (300 °C, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP)).

Abbildung 90 verdeutlicht den hohen Umsatz an Methanol und die Bildung von CO und Formaldehyd innerhalb der ersten 5 Pulse. Zwischen Puls 3 und 10 sinkt die gebildete Formaldehyd-Stoffmenge von 2,0 auf 0,5 μmol und nähert sich anschließend einem Wert von 0,2 μmol nach 50 Pulsen.

Dieser Verlauf kann wie folgt erläutert werden: Zu Beginn des Experiments ist die Oberfläche des Materials aufgrund der oxidativen Vorbehandlung hochoxydiert; es sind viele oxydierte aktive Zentren auf der Oberfläche vorhanden. Diese sind in der Lage, auch ohne zusätzlichen Gasphasen-Sauerstoff Methanol zu Formaldehyd und CO zu oxidieren. Durch die ersten drei Pulse wird deutlich, dass eine hochoxydierte Oberfläche zwar eine sehr hohe Aktivität, jedoch auch eine geringere Selektivität zu Formaldehyd aufweist, weshalb in den ersten drei Pulsen große Mengen an CO gebildet werden. Da in diesem Experiment kein gasförmiger Sauerstoff zur Reoxidation der aktiven Zentren vorhanden ist, nimmt die Anzahl oxydierter aktiver Zentren mit ansteigender Pulsanzahl ab, was zu einer Abnahme der katalytischen Aktivität führt. Neben der Reoxidation durch Gasphasensauerstoff ist auch eine Reoxidation aktiver Zentren an der Katalysatoroberfläche durch Bulk-Sauerstoff denkbar. Hierauf wird genauer im Rahmen der Diskussion der Pulsabstandsvariation genauer eingegangen.

Das Methanol-Reduktionspulsexperiment wurde, wie oben beschrieben, mit einem Pulsabstand von 1 min auch an 15 mg V_2O_5 durchgeführt. Die detektierten Volumenanteile an Methanol, Formaldehyd, Methylformiat, CO und Wasser sind in Abbildung 91 zu sehen. Zusätzlich wurden mittels Integration die Stoffmengen der einzelnen Komponenten für jeden Puls berechnet. Die Auftragung der Stoffmengen gegen die Pulszahl ist in Abbildung 92 gezeigt. In beiden Abbildungen ist ein wellenförmiger Verlauf der gebildeten Menge an Formaldehyd bzw. der verbrauchten Menge an Methanol zu erkennen. Das Methanol des ersten Pulses wird zu 74 % umgesetzt. Hierbei wird nahezu ausschließlich Formaldehyd gebildet (1,56 μmol). Somit ist die Aktivität des V_2O_5 zu Beginn des Pulsexperimentes geringer als die des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids ($X_{\text{MeOH}} > 95\%$ in den ersten 3 Pulsen). Anschließend sinkt die gebildete Menge an Formaldehyd wie erwartet bis zu Puls 8 auf 0,86 μmol ab, während die Methanol-Stoffmenge entsprechend zunimmt (1,55 μmol). Im Gegensatz zum ISA Aerogel-abgeleiteten Oxid ist für das V_2O_5 ab Puls 9 eine erneute Zunahme der gebildeten Formaldehyd-Stoffmenge und somit der Aktivität des Materials zu beobachten. So steigt die gebildete Formaldehyd-Stoffmenge von Puls 8 bis Puls 24 auf 1,41 μmol an. Im gleichen Zeitraum ist ein Anstieg in der gebildeten Menge an CO zu beobachten. Anschließend sinkt die gebildete Menge an Formaldehyd auf 0,43 μmol nach Puls 50 und die Methanol-Stoffmenge steigt auf 1,38 μmol an. Gleichzeitig ist die gebildete Stoffmenge an CO ab Puls 30 mit einem Wert von ca. 0,22 μmol bis Puls 50 nahezu konstant.

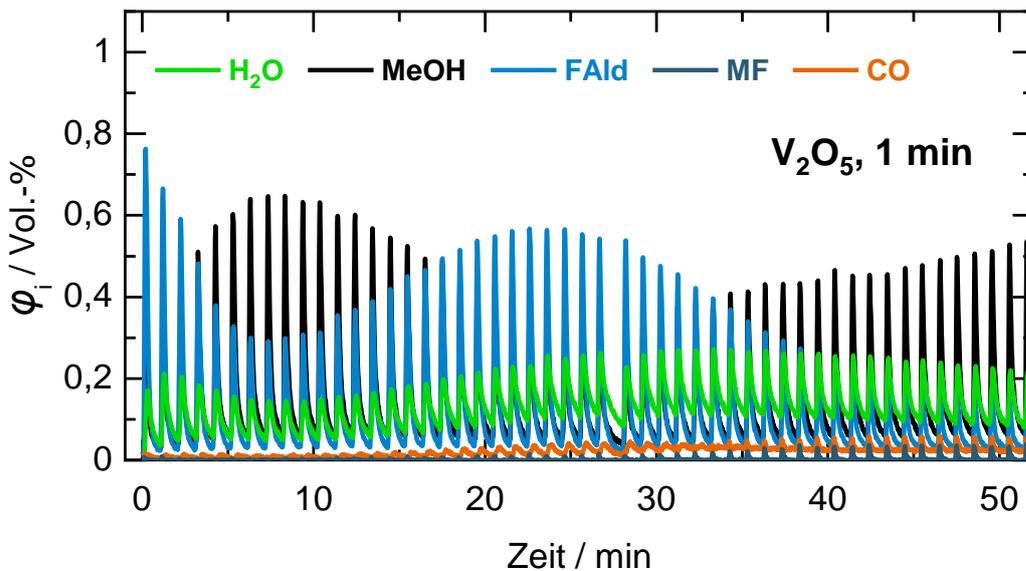


Abbildung 91: Detektierte Volumenanteile an Methanol (MeOH), Formaldehyd (FAld), Methylformiat (MF), CO und H₂O während Methanol-Reduktionspulsen an 15 mg V₂O₅ mit einem Pulsabstand von 1 min. (300 °C, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP)).

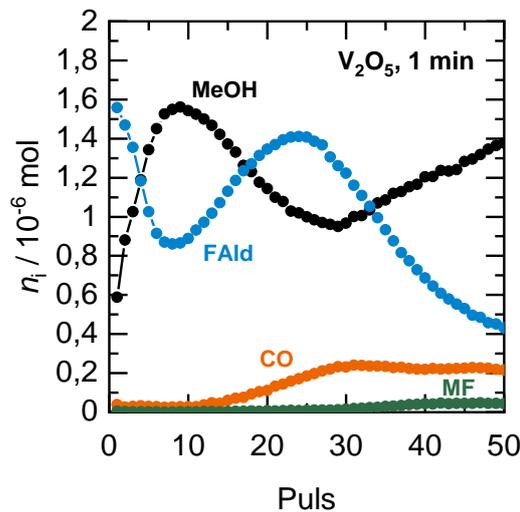


Abbildung 92: Berechnete Stoffmengen an Methanol (MeOH), Formaldehyd (FAld), Methylformiat (MF) und CO pro Puls während Methanol-Reduktionspulsen mit einem Pulsabstand von 1 min an 15 mg V₂O₅. (300 °C, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP)).

Der wellenförmige Verlauf der gebildeten Formaldehyd-Stoffmenge während der Puls-Experimente mit V₂O₅ zeigt große Unterschiede zum Experiment mit dem ISA Aerogel-abgeleiteten Oxid. Eine mögliche Ursache hierfür könnte die Beteiligung von Bulk-Sauerstoff an der ODH-Reaktion sein. Da sich die Struktur des Bulks der beiden Materialien unterscheidet, könnte dies durch Effekte wie den Sauerstofftransport vom Bulk an die Oberfläche zur Reoxidation aktiver Zentren einen großen Einfluss auf die katalytische Aktivität haben. Um den Einfluss des Bulk-Sauerstoffs zu studieren, wurde die Zeit zwischen den einzelnen Pulsen variiert. Das Methanol-Puls-Experiment wurde hierfür für beide Materialien zusätzlich mit Pulsabständen von 2 und 3 min durchgeführt. Die detektierten Volumenanteile an Methanol, Formaldehyd, Methylformiat, CO und Wasser gegen die Zeit sind im Anhang in Abbildung 128 für V₂O₅ und in Abbildung 129 für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid gezeigt. Die daraus berechneten Stoffmengen der einzelnen Komponente pro Puls sind im Anhang in Abbildung 130 zu finden. Zur besseren Übersicht ist in Abbildung 93 lediglich die gebildete Menge an

Formaldehyd während der Experimente mit verschiedenen Pulsabständen an V_2O_5 (Abbildung 93a) und an ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid (Abbildung 93b) gezeigt.

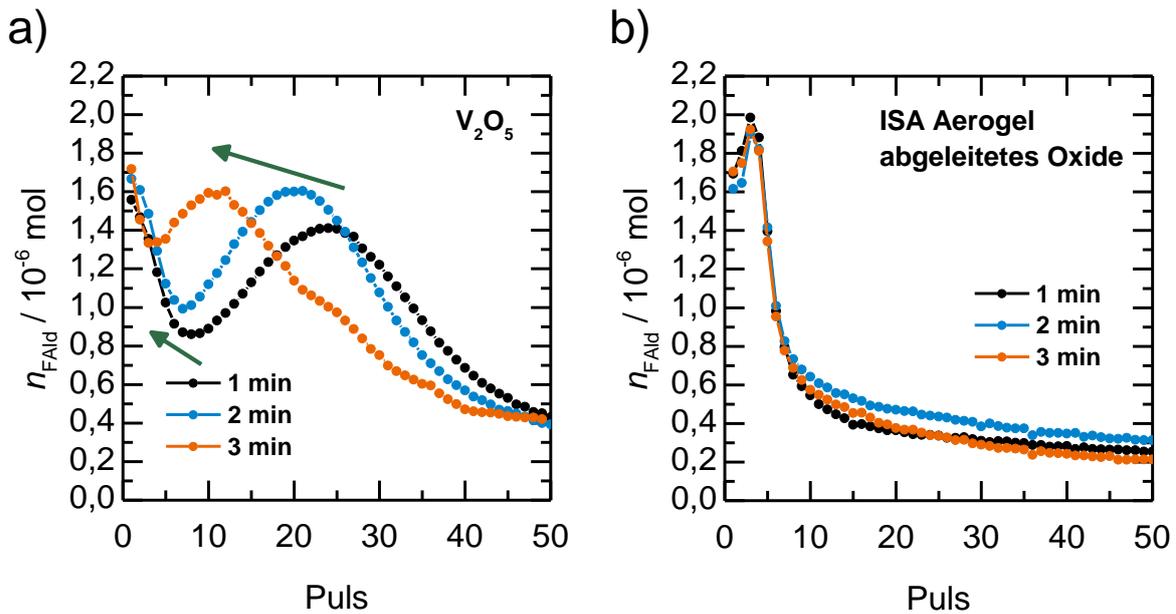
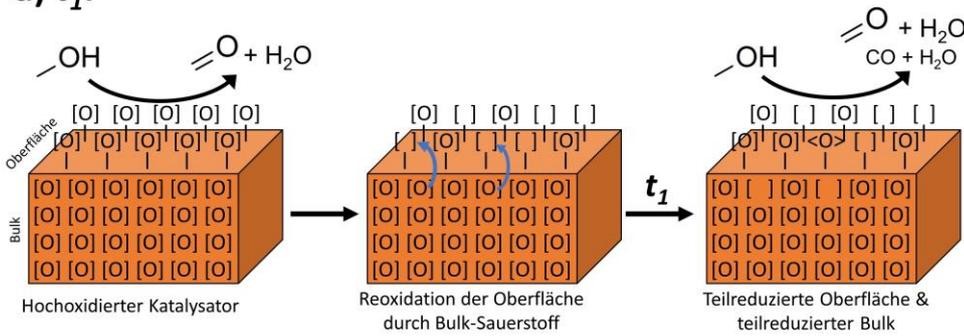


Abbildung 93: Berechnete Stoffmengen an Formaldehyd pro Puls während Methanol-Reduktionspulsen mit Pulsabständen von 1, 2 und 3 min an **a)** 15 mg V_2O_5 (die grünen Pfeile weisen auf die Verschiebung der Maxima bzw. Minima mit variierendem Pulsabstand hin) und an **b)** 15 mg ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid. (300 °C, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP)).

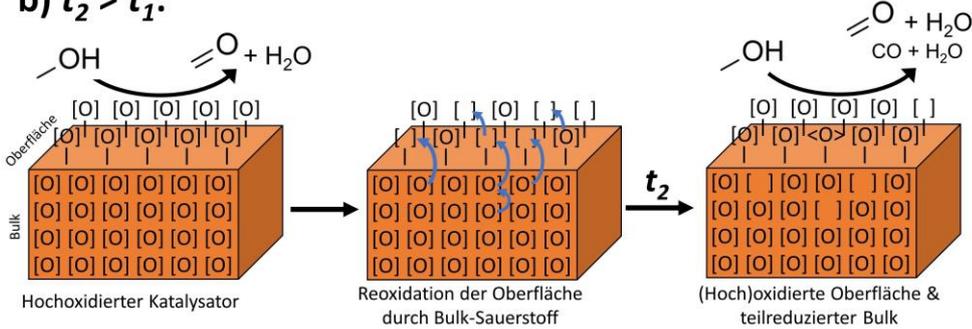
Bei Betrachtung der Verläufe der gebildeten Stoffmengenanteile während der Pulsexperimente an V_2O_5 fällt auf, dass für jeden Pulsabstand ein wellenförmiges Verhalten festzustellen ist. Jedoch sind klare Verschiebungen der lokalen Minima und Maxima zu erkennen. Bei einem Pulsabstand von 1 min sinkt die gebildete Menge an Formaldehyd von 1,55 μmol im ersten Puls auf das lokale Minimum von 0,86 μmol in Puls 8 ab. Das lokale Minimum ist bei einem Pulsabstand von 2 min bereits nach 7 Pulsen (0,99 μmol) und bei einem Pulsabstand von 3 min nach 4 Pulsen (1,33 μmol) erreicht. Somit verschiebt sich das Minimum bei höheren Pulsabständen zu niedrigeren Pulszahlen. Dieser Trend ist auch in den nachfolgenden Maxima zu erkennen. Das lokale Maximum ist für einen Pulsabstand von 1 min nach 24 Pulsen (1,41 μmol), für einen Pulsabstand von 2 min nach 20 Pulsen (1,60 μmol) und für einen Pulsabstand von 3 min nach 12 Pulsen (1,56 μmol) erreicht.

Diese Verschiebung spricht für eine Beteiligung von Bulk-Sauerstoff an der ODH-Reaktion von Methanol. In Schema 10a und b sind für V_2O_5 die hypothetisch ablaufenden Prozesse während der Reduktionspulse für zwei unterschiedliche Pulsabstände t_1 und t_2 gezeigt, wobei $t_2 > t_1$ gilt. In Schema 10a ist zunächst die Ausgangssituation des Katalysators zu sehen, in welcher sowohl die Oberfläche als auch der Bulk des Katalysators hochoxidiert ist. Durch einen Methanol-Puls wird die Oberfläche teilweise reduziert, was mit der Bildung von Formaldehyd und Wasser einhergeht. In der Zeit zwischen den Pulsen kann Bulk-Sauerstoff an die Oberfläche diffundieren und diese reoxidieren. Dies führt zu Sauerstoff-Leerstellen im Bulk des Katalysators. Da die Zeit zwischen den Pulsen kurz ist (Schema 10a), wird die Oberfläche nicht vollständig durch Bulk-Sauerstoff reoxidiert und eine Abnahme der Aktivität innerhalb der ersten Pulse ist zu beobachten.

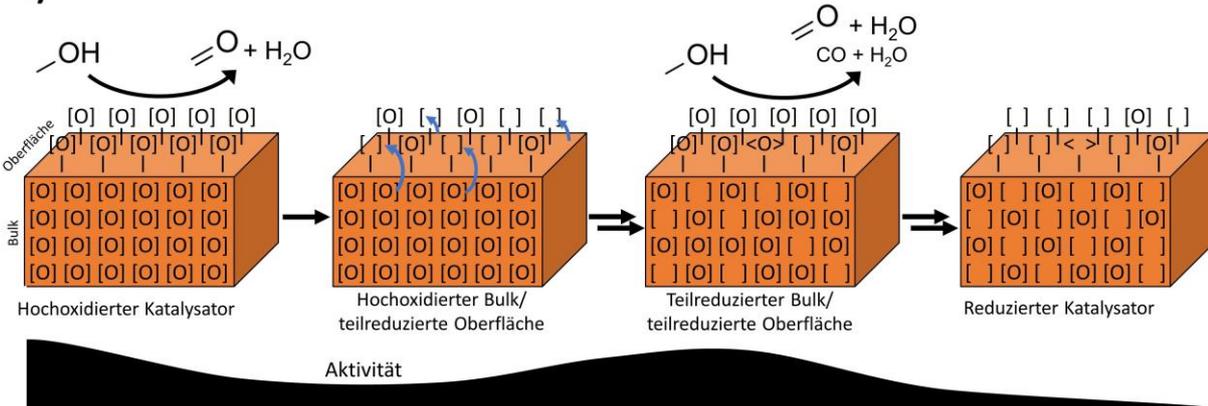
a) t_1 :



b) $t_2 > t_1$:



c)



[O] Selektiver Oberflächensauerstoff

[O] Bulk-Sauerstoff

<O> Unselektiver Oberflächensauerstoff

[] Sauerstoff-Leerstelle

↗ Sauerstoff-Diffusion

Schema 10: Vereinfachte schematische Darstellung der hypothetischen Katalysatorzustände und der Prozesse während der ersten Pulse im Methanol-Pulseexperimente an V_2O_5 mit **a)** kurzer Zeit zwischen den Pulsen und **b)** längerer Zeit zwischen den Pulsen. **c)** Korrelation der Katalysatorzustände mit der beobachteten wellenförmigen katalytischen Aktivität während der 50 Methanol-Reduktionspulse.

Wird nun die Zeit zwischen den Methanol-Pulsen erhöht (Schema 10b), ist zwischen den Pulsen mehr Zeit für die Sauerstoff-Diffusion zur Oberfläche und deren Reoxidation vorhanden. Dies führt dazu, dass mehr Zentren an der Oberfläche durch Bulk-Sauerstoff reoxidiert werden können. Somit ist der Aktivitätsverlust innerhalb der ersten Pulse für größere Pulsabstände weniger stark ausgeprägt (Minima: 1 min: $0,86 \mu\text{mol FAlD}$ bei Puls 8; 3 min: $1,34 \mu\text{mol FAlD}$ bei Puls 4).

Für den erneuten Anstieg der Aktivität während der Methanol-Pulseexperimente an V_2O_5 lässt sich folgende Hypothese formulieren, welche vereinfacht in Schema 10c dargestellt ist: Mit fortschreitender Pulszahl wird der Bulk des Oxids teilreduziert. Dies führt zu einer höheren

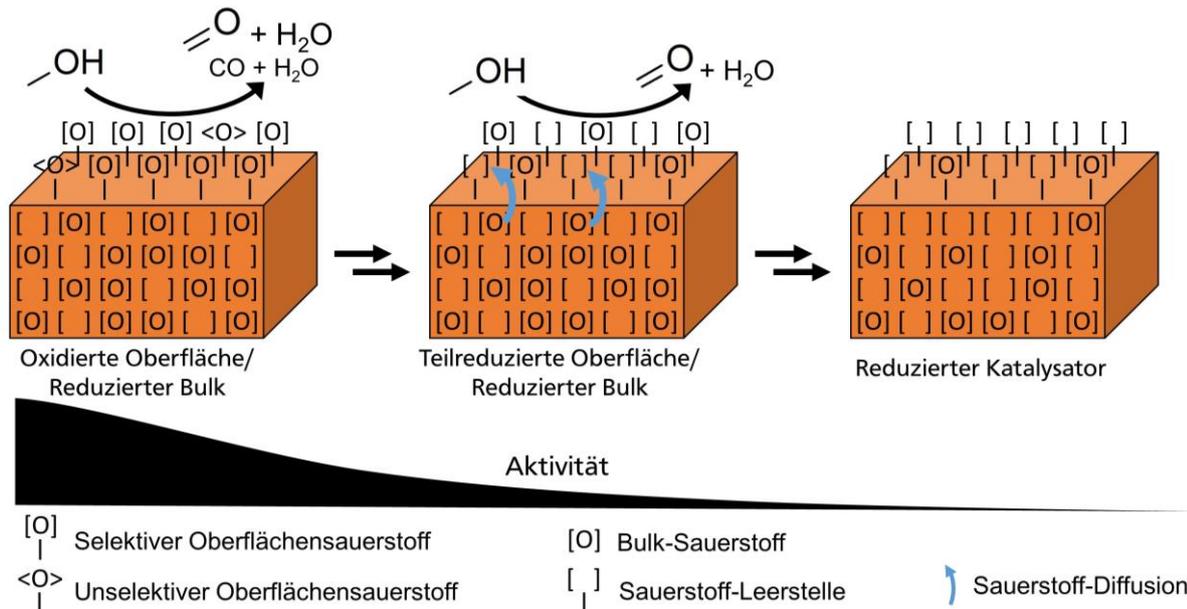
Sauerstoffmobilität innerhalb des Bulks und somit auch zur schnelleren Diffusion von Sauerstoff aus dem Bulk zur Oberfläche, was die Reoxidation vieler aktiver Zentren und somit eine erhöhte Aktivität ermöglicht. Mit fortschreitender Pulsanzahl und einer Teilreduktion des Bulks ist zusätzlich eine Veränderung im Selektivitätsmuster zu erkennen. Bei erneutem Anstieg der Aktivität wird neben der Bildung von Formaldehyd auch CO detektiert. Somit lässt sich zusätzlich die Hypothese formulieren, dass ein teilreduzierter Bulk zu Änderungen in der elektronischen Struktur des Materials und zur Ausbildung unselektiver Zentren führt. Mit weiter fortschreitender Pulsanzahl ist das Sauerstoffreservoir im Bulk des Katalysators erschöpft und die Aktivität sinkt.

Die Beteiligung des Bulk-Sauerstoffs wird auch durch die Gesamtmenge an aus dem Katalysator ausgebauten Sauerstoff bestätigt. Diese beträgt für die drei Versuche zwischen 71 und 85 μmol . Dies entspricht zwischen 17 und 21 % des gesamten Sauerstoffs in der eingesetzten Probe (Annahme: V_2O_5 mit stöchiometrischem Sauerstoffanteil von 71,4 Mol-% bzw. 44,0 Gew.-%). BRIAND *et al.* quantifizierten mittels Methanol-Chemisorption gekoppelt mit *in situ*-Infrarot-Spektroskopie die Dichte an ODH-aktiven Zentren auf der Oberfläche von Bulk- V_2O_5 und berechneten für 300 °C einen Wert von 5,8 $\mu\text{mol m}^{-2}$.^[252] Unter der Annahme, dass keine Reoxidation der aktiven Zentren stattfindet und jedes aktive Zentrum ein Sauerstoff-Atom abgeben kann, könnte bei der eingewogenen Masse von 15 mg und einer spezifischen Oberfläche von 5,3 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ lediglich 0,4 μmol Sauerstoff aus dem Katalysator ausgebaut werden. Da die ermittelten Werte zwischen 71 und 85 μmol ein Vielfaches davon darstellen, wird die These der Reoxidation aktiver Zentren durch Bulk-Sauerstoff auch durch diese Beobachtung gestärkt.

Das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid weist hingegen ein anderes Verhalten auf. Die Variation der Pulsabstände scheint nahezu keinen Einfluss auf die gebildete Stoffmenge an Formaldehyd zu haben (Abbildung 93b). Für alle Pulsabstände zeigt die gebildete Formaldehyd-Stoffmenge in den ersten 3 Pulsen einen Anstieg, welcher mit der Abnahme des gebildeten CO einhergeht. Die Maxima bei Puls 3 liegen mit 1,97 (1 min), 1,90 (2 min) und 1,92 μmol Formaldehyd (3 min) auf sehr ähnlichem Niveau. Auch in der folgenden Abnahme der Aktivität kann kein eindeutiger Trend bezüglich der variierenden Pulsabstände gefunden werden.

Dies führt zu zwei möglichen Hypothesen, welche die Prozesse während der Methanol-Reduktionspulse im ISA Aerogel-abgeleiteten Oxid erklären könnten. Zum einen deuten der hohe Reduktionsgrad im Bulk des Materials zu Beginn des Versuches, welcher aus $\text{VO}_2(\text{B})$ besteht, und die fehlende Verschiebung der Kurven während der Pulsabstandsvariation auf die These hin, dass kein Bulk-Sauerstoff an der ODH-Reaktion teilnimmt. Gegen diese These spricht die Menge an aus dem Katalysator ausgebauten Sauerstoff. Diese liegt für die Versuche an ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid bei 29-40 μmol , was bei der eingesetzten Masse von 15 mg zwischen 8 und 11 % des gesamten im Material enthaltenen Sauerstoffs entspricht (Annahme: Sauerstoffanteil entspricht dem des VO_2 (38,6 Gew.-%)). Durch die von BRIAND *et al.* bestimmte Dichte an Aktivzentren für die Methanol-ODH an Bulk- V_2O_5 kann auch für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid näherungsweise die Menge an Sauerstoff berechnet werden, welche nur durch aktive Zentren auf der Oberfläche ohne Reoxidation durch Bulk-Sauerstoff abgegeben werden kann. Mit der Einwaage von 15 mg und der spezifischen Oberfläche des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids von 13 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ berechnet sich dieser Wert zu 1,2 μmol . Dieser Wert ist um ein Vielfaches kleiner als die tatsächlich ausgebaute Menge an Sauerstoff, was auf die Beteiligung von Bulk-Sauerstoff schließen lässt.

Dies führt zur zweiten Hypothese, welche die fehlende Verschiebung der Kurven der Formaldehyd-Bildung bei verschiedenen Pulsabständen erklären könnte. Der bereits zu Beginn des Versuchs reduzierte Bulk im ISA Aerogel-abgeleiteten Oxid könnte einen schnellen Sauerstofftransport durch den Bulk ermöglichen. Ist der Prozess des Sauerstofftransports aus dem Bulk an die Oberfläche und die nachfolgende Reoxidation sehr schnell, ist es möglich, dass dieser Effekt bei den gewählten Pulsabständen von 1, 2 und 3 min nicht sichtbar ist. Eine schematische Darstellung dieser Hypothese ist in Schema 11 zu sehen.



Schema 11: Vereinfachte schematische Darstellung der hypothetischen Katalysatorzustände und der Prozesse während der Methanol-Pulsversuche an ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid.

Zu Beginn weist der Katalysator einen (teil-)reduzierten Bulk und eine oxidierte Oberfläche auf. Durch die Methanol-Pulse wird nach und nach die Oberfläche reduziert. Aufgrund der höheren Anzahl an Sauerstoffleerstellen im Bulk des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids führt schneller Sauerstofftransport aus dem Bulk an die Oberfläche zur Reoxidation der aktiven Zentren. Wenn der Transport des Sauerstoffs aus dem Bulk an die Oberfläche des Materials schneller ist als die an der Oberfläche stattfindende ODH-Reaktion, kann dies dazu führen, dass bei Variation des Pulsabstandes keine Verschiebung der Maxima/Minima zu beobachten ist. Eine weitere Verringerung der Zeit zwischen den Pulsen könnte diese These bestätigen, jedoch ist dies aufgrund von Überlagerung der Pulssignale apparativ mit großen Herausforderungen verbunden. Zusätzlich stützt die CO-Bildung innerhalb der ersten Pulse die zuvor für den V_2O_5 -Katalysator formulierte These, dass ein teilreduzierter Bulk die Bildung unselektiver Zentren begünstigt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich die Materialien in der Geschwindigkeit des Sauerstofftransports durch den Bulk an die Oberfläche unterscheiden. Während das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid durch den höheren Reduktionsgrad und somit einer höheren Anzahl an Sauerstoffleerstellen im Bulk ($\text{VO}_2(\text{B})$) einen sehr schnellen Sauerstofftransport zeigt, ist dieser im hochoxidierten V_2O_5 langsamer.

Ethanol-Reduktionspulse

Neben den intensiv diskutierten Methanol-Pulsversuchen wurden zusätzlich Reduktionspulse mit Ethanol als Reduktionsmittel durchgeführt. Hierzu wurden jeweils 10 mg des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids bzw. V_2O_5 bei 280°C für 6 h unter Ethanol-ODH-

Bedingungen eingefahren (10 Vol.-% EtOH, 10 Vol.-% O₂). Dies ist im Anhang in Abbildung 125 zu sehen. Die Volumenanteile an Ethanol, Acetaldehyd, CO und H₂O sind für das Ethanol-Pulsexperiment bei 280 °C mit einem Pulsabstand von 1 min an 10 mg ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid in Abbildung 94 gezeigt. Die mittels Integration bestimmten Stoffmengen der einzelnen Komponenten pro Puls sind in Abbildung 95 dargestellt.

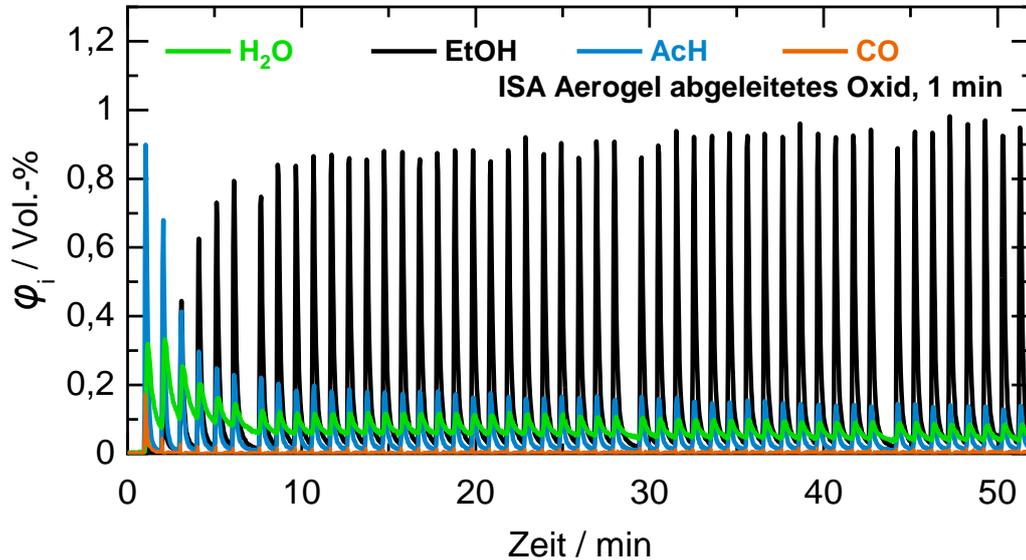


Abbildung 94: Detektierte Volumenanteile an Ethanol (EtOH), Acetaldehyd (AcH), CO und H₂O während Ethanol-Reduktionspulsen an 10 mg ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid mit einem Pulsabstand von 1 min. (280 °C, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP)).

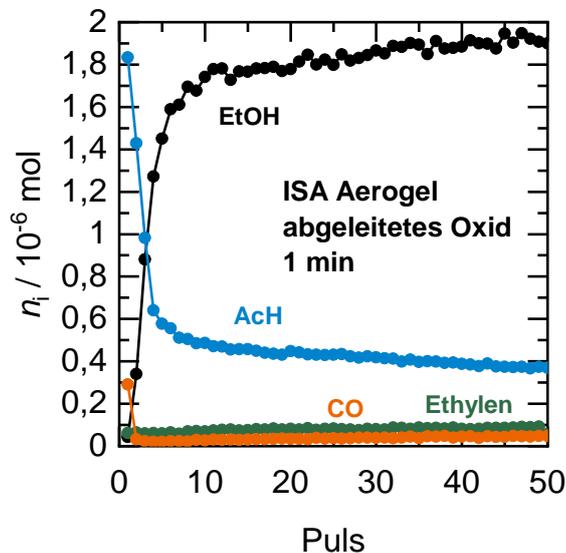


Abbildung 95: Berechnete Stoffmengen an Ethanol (EtOH), Acetaldehyd (AcH), Ethylen und CO pro Puls während Ethanol-Reduktionspulsen mit einem Pulsabstand von 1 min an 10 mg ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid. (280 °C, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP)).

Der Verlauf der gebildeten Stoffmenge an Aldehyd ähnelt dem Verlauf der Methanol-Pulsexperimente an ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid. Im ersten Puls wird Ethanol vollständig zu Acetaldehyd (1,83 μ mol) und CO (0,29 μ mol) umgesetzt. In den folgenden 5 Pulsen sinkt die Stoffmenge an Acetaldehyd auf 0,56 μ mol ab, wohingegen die Stoffmenge an Methanol auf 1,61 μ mol ansteigt. Demnach ist innerhalb der ersten 6 Pulse ein Einbruch der Aktivität zu sehen, der mit der Reduktion der aktiven Zentren auf der Oberfläche durch das Ethanol erklärt werden kann. In den nachfolgenden Pulsen ist bis zum Puls 50 eine leichte Abnahme des gebildeten Acetaldehyds auf 0,31 μ mol zu beobachten.

Auch für die Ethanol-Pulseexperimente zeigt das V_2O_5 ein abweichendes Verhalten. Die Volumenanteile an Ethanol, Acetaldehyd, CO und H_2O sind für den Versuch mit einem Pulsabstand von 1 min bei $280\text{ }^\circ\text{C}$ an $10\text{ mg } V_2O_5$ in Abbildung 97 zu sehen. Die daraus berechneten Stoffmengenanteile der Komponenten pro Puls sind in Abbildung 97 gezeigt.

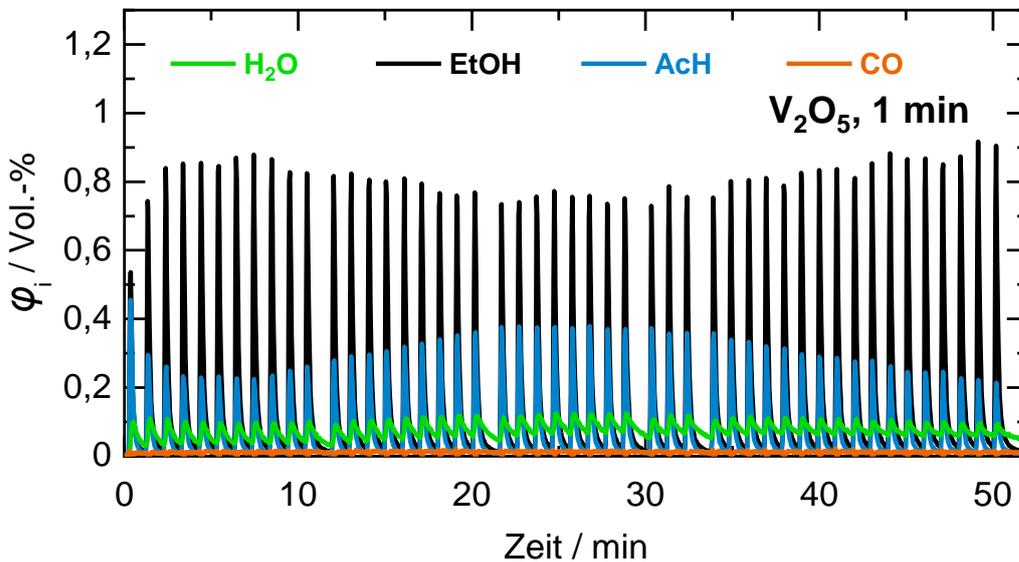


Abbildung 96: Detektierte Volumenanteile an Ethanol (EtOH), Acetaldehyd (AcH), CO und H_2O während Ethanol-Reduktionspulsen an $10\text{ mg } V_2O_5$ mit einem Pulsabstand von 1 min. ($280\text{ }^\circ\text{C}$, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP)).

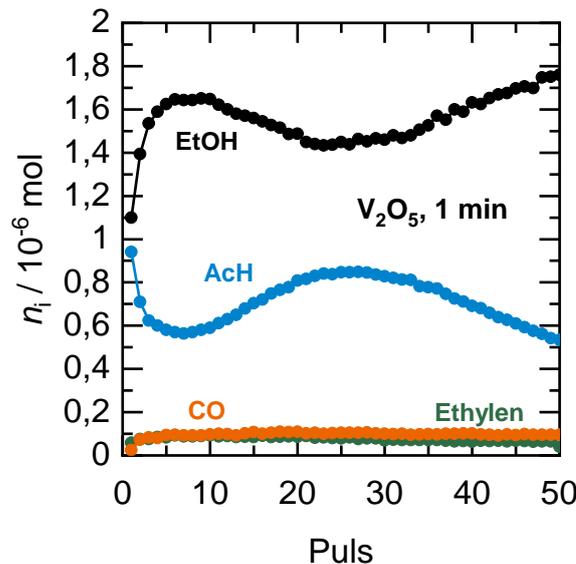


Abbildung 97: Berechnete Stoffmengenanteile an Ethanol (EtOH), Acetaldehyd (AcH), Ethylen und CO pro Puls während Ethanol-Reduktionspulsen mit einem Pulsabstand von 1 min an $10\text{ mg } V_2O_5$. ($280\text{ }^\circ\text{C}$, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP)).

Für die Ethanol-Pulseexperimente an V_2O_5 ist erneut ein wellenförmiges Verhalten der gebildeten Stoffmenge an Acetaldehyd und der Stoffmenge an Ethanol zu beobachten. Im ersten Puls werden $0,94\text{ }\mu\text{mol}$ Acetaldehyd gebildet. Anschließend sinkt die Stoffmenge an Acetaldehyd bis zu einem lokalen Minimum bei Puls 7 ($0,56\text{ }\mu\text{mol}$). Danach ist eine Aktivitätszunahme zu beobachten, sodass bei Puls 27 ein lokales Maximum mit einer gebildeten Acetaldehyd-Stoffmenge von $0,85\text{ }\mu\text{mol}$ erreicht wird. Es folgt eine erneute Abnahme der gebildeten Stoffmenge an Acetaldehyd, bis bei Puls 50 noch $0,53\text{ }\mu\text{mol}$ Acetaldehyd gebildet wurden.

Die Variation der Dauer zwischen den Pulsen ist in Abbildung 98a für das V_2O_5 und in Abbildung 98b für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid zu sehen. Gezeigt sind die Acetaldehyd-Stoffmengen pro Puls. Wie zuvor in den Methanol-Pulsexperimenten beobachtet, ist für das V_2O_5 eine Verschiebung der Kurven erkennbar. So verschiebt sich beispielsweise das lokale Minimum für die verschiedenen Pulsabstände von Puls 7 (1 min) zu Puls 6 (2 min) bzw. zu Puls 5 (1 min). Deutlicher wird die Verschiebung bei Betrachtung der lokalen Maxima. Diese lag für einen Pulsabstand von 1 min bei Puls 27 und verschiebt sich für einen Abstand von 2 min zu Puls 25 und für einen Abstand von 3 min zu Puls 22. Wie im vorherigen Kapitel erläutert, deutet dies auf die Beteiligung von Bulk-Sauerstoff an der ODH-Reaktion hin. Auch die über den Zeitraum von 50 Ethanol-Pulsen aus dem Katalysator ausgebaute Stoffmenge an Sauerstoff bestätigt die Beteiligung von Bulk-Sauerstoff. Diese liegt für V_2O_5 zwischen $47,5 \mu\text{mol}$ (1 min) und $57,9 \mu\text{mol}$ (3 min), was für V_2O_5 17,3 bzw. 21,1 % des gesamten Sauerstoffs im Katalysator entspricht. Da der Verlauf dieser Kurven denen der Methanol-Pulsexperimente sehr ähnelt, sei für genauere Erläuterungen der Prozesse und Hypothesen auf das vorherige Kapitel verwiesen.

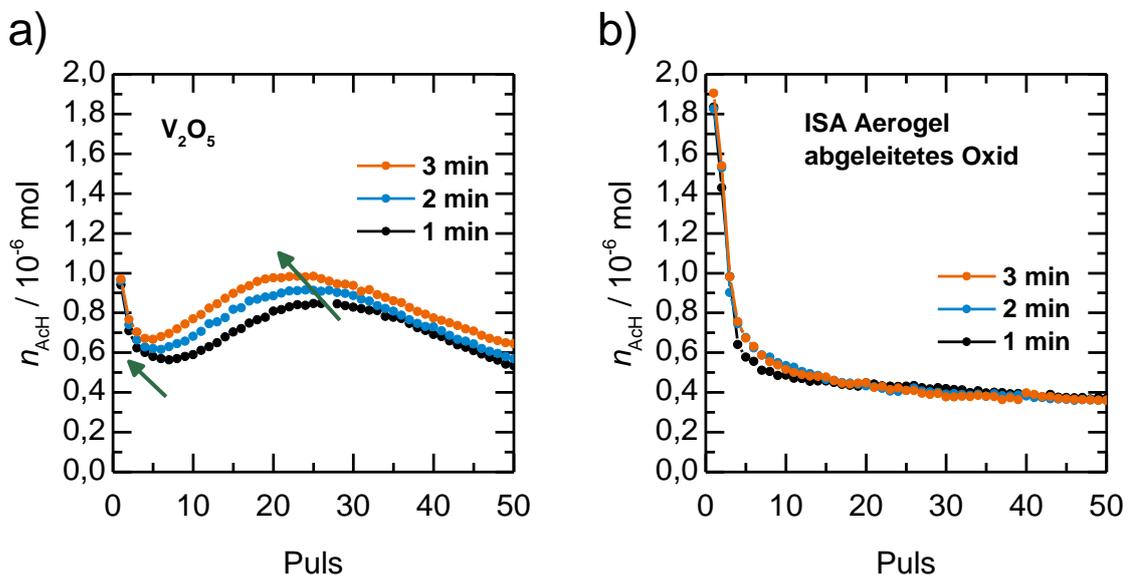


Abbildung 98: Berechnete Stoffmengenanteile an Acetaldehyd pro Puls während Ethanol-Reduktionspulsen mit Pulsabständen von 1, 2 und 3 min an **a)** 10 mg V_2O_5 und an **b)** 10 mg ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid. (280 °C, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP)).

Wie zuvor während der Methanol-Pulsexperimente beobachtet, lässt sich auch für die Ethanol-Pulsexperimente an ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid kein klarer Trend während der Variation der Pulsabstände erkennen (vgl. Abbildung 98b). Die gesamte Stoffmenge an Sauerstoff, die aus dem Katalysator ausgebaut wird, liegt für die Experimente an ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid zwischen $38,2$ und $39,7 \mu\text{mol}$. Dies entspricht unter der Annahme, dass das Material überwiegend aus VO_2 besteht, 15,9 bzw. 16,5 % des gesamten im Material enthaltenen Sauerstoffs. Somit wird auch für die Ethanol-Pulsexperimente die Beteiligung von Bulk-Sauerstoff an der Reaktion postuliert. Durch das Fehlen einer Verschiebung der Kurven während der Variation der Pulsabstände lässt sich erneut die These aufstellen, dass die Sauerstofftransport-Prozesse im Bulk und vom Bulk an die Oberfläche in diesem Material sehr schnell ablaufen. Für eine genauere Erläuterung der Hypothesen und ablaufenden Prozesse sei erneut auf das vorherige Kapitel verwiesen.

6 Zusammenfassung

Diese Arbeit befasste sich mit der Entwicklung, Charakterisierung und Testung neuartiger MXen- und Carbid-abgeleiteter Vanadiumoxidkatalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Methanol und Ethanol zu den entsprechenden Aldehyden. Im Folgenden sollen die Kernaussagen dieser Arbeit zusammengefasst werden.

Charakterisierung und katalytische Eigenschaften der Referenzmaterialien

Zunächst wurden Referenz-Katalysatorsysteme charakterisiert und auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht. Hierzu gehörten die Bulk-Vanadiumoxide VO_2 und V_2O_5 sowie der geträgerte Vanadiumoxidkatalysator $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$. Des Weiteren wurde ein dem *FormOx*-Katalysator nachempfunder Eisenmolybdatkatalysator untersucht. Für die Methanol-ODH zeigte sich, dass die Vanadiumoxide VO_2 und V_2O_5 eine höhere Aktivität als der Eisenmolybdatkatalysator aufweisen. Dieser erreichte jedoch bei hohen Umsätzen von $> 90\%$ die beste Formaldehyd-Selektivität von ca. 95% (VO_2 : ca. 85% und V_2O_5 : ca. 88%). Diese Trends wurden auch für die ODH von Ethanol zu Acetaldehyd gefunden. Darüber hinaus sei erwähnt, dass mit dem Eisenmolybdatkatalysator $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ bei 280°C eine Acetaldehyd-Ausbeute von ca. 90% resultiert. Somit besitzt der im *FormOx*-Prozess eingesetzte Eisenmolybdatkatalysator auch ein großes Potential für etwaige Anwendungen als Ethanol-ODH-Katalysator zur nachhaltigen Acetaldehyd-Synthese.

Synthese und katalytische Eigenschaften der MXen-abgeleiteten Oxide

Ausgehend von einem $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ -multi-layer MXen wurde ein $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ -MXen-Aerogel hergestellt. Die Kristallstruktur des $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ blieb während der Aerogel-Synthese erhalten und die spezifische Oberfläche konnte von $< 1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ auf $13\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ erhöht werden. Das $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ -Aerogel wurde zum einen an synthetischer Luft und zum anderen unter Methanol-ODH-Bedingungen bei 300°C aktiviert und in einen oxidischen Katalysator überführt. Es zeigte sich, dass die *in situ*-Aktivierung zu einem gemischtvalenten Material führt. Der Bulk dieses ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids besteht aus metastabilem $\text{VO}_2(\text{B})$. Zusätzlich bilden sich nanoskalige Nadeln, welche aus einem Gemisch der gemischtvalenten Oxide V_3O_7 und V_6O_{13} bestehen. Dem an Luft oxidierten SAA Aerogel-abgeleiteten Oxid konnte mittels XRD keine Kristallstruktur eindeutig zugeordnet werden. Raman-Messungen deuten jedoch auf einen hohen Oxidationszustand des Vanadiums hin, da lediglich V_2O_5 -Banden beobachtet wurden. Da das partiell reduzierte ISA Aerogel-abgeleitete Oxid in der Methanol-ODH sowohl eine höhere Aktivität als auch eine bessere Stabilität zeigte, wurden weitere Untersuchungen mit diesem Material durchgeführt.

Zusätzlich wurde das multi-layer $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ -MXen delaminiert und auf einer pyrogenen Kieselsäure geträgert. In dem so erhaltenen $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysator dient die pyrogene Kieselsäure weniger als klassischer Träger, sondern eher als „Abstandshalter“, welcher die Reorganisation der MXen-Schichten zu einem multi-layer MXen verhindert.

Im Vergleich der katalytischen Eigenschaften des multi-layer MXens, des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids und des $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x/\text{SiO}_2$ in der ODH von Methanol und Ethanol zu den entsprechenden Aldehyden wurden große Aktivitätsunterschiede festgestellt. So zeigte das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid im Vergleich zum multi-layer MXen in beiden Reaktionen eine 15- bis 18-fach höhere, auf die Katalysatormasse bezogene Aktivität. Bezogen auf die eingesetzte Vanadiumstoffmenge, zeigt das geträgerte $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x/\text{SiO}_2$ ähnlich hohe Aktivitäten. Verglichen mit den Referenzmaterialien übertraf das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid mit

145,5 mmol_{FAlD} s⁻¹ kg_{Kat}⁻¹ (300 °C) bzw. 90,4 mmol_{AcH} s⁻¹ kg_{Kat}⁻¹ (280 °C) deren Aktivität um den Faktor 3 bis 16.

Synthese und katalytische Eigenschaften Ruß-abgeleiteter Carbide

Neben den MXen-abgeleiteten Katalysatoren wurden Ruß-abgeleitete Vanadiumcarbide als Präkursoren für Katalysatoren für die ODH von Methanol untersucht. Hierzu wurde ein mit Vanadium imprägnierter Ruß unter inerten Bedingungen auf Temperaturen zwischen 900 und 1300 °C erhitzt, was zur Bildung poröser Vanadiumcarbide und Vanadiumcarbid/-oxid-Hybriden führte. Diese Präkursoren wurden anschließend *in situ* unter Methanol-ODH-Bedingungen bei 300 °C partiell oxidiert. Es zeigte sich, dass sowohl die Synthesetemperatur als auch die Imprägnierungsmethode starken Einfluss auf die katalytische Aktivität und Stabilität der Materialien haben. Der Katalysator CB-1100-IWI, welcher mittels *incipient wetness*-Imprägnierung und bei 1100 °C hergestellt wurde, zeigte eine höhere Stabilität und mit 67,3 mmol_{FAlD} s⁻¹ kg_{Kat}⁻¹ (300 °C) ebenfalls eine höhere Aktivität als die Referenzmaterialien. Die *post mortem* Charakterisierung des Katalysators zeigte, dass der Bulk des Materials zum einen aus dem Vanadiumcarbid V₈C₇ und zum anderen aus VO₂ besteht. Im Vergleich zum ISA Aerogel-abgeleiteten Oxid liegt das VO₂ allerdings nicht in der B-, sondern in der M-Modifikation vor. Im Raman-Spektrum wurden auch für diesen Katalysator Banden gefunden, welche auf die gemischtvalenten Oxide V₆O₁₃ und V₃O₇ hinweisen.

Somit lässt sich festhalten, dass innerhalb dieser Arbeit die katalytisch aktivsten Vanadiumoxidkatalysatoren im Bulk aus kristallinem VO₂ in der B- oder M-Modifikation bestehen und zusätzlich die gemischtvalenten Oxide V₆O₁₃ und V₃O₇ beinhalten.

Kinetische Untersuchungen

Um Informationen über den Ursprung der hohen Aktivität des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids zu erhalten, wurden verschiedene stationäre und transiente Experimente durchgeführt, welche Aufschluss über Desorptionseigenschaften der Produkte, Reduzierbarkeit des Katalysators und Sauerstofftransport im Bulk des Katalysators geben. Als Referenzmaterial wurde das weniger aktive, hochoxydierte Bulk-V₂O₅ gewählt.

In temperaturprogrammierten Oberflächenreaktionen wurden für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid niedrigere Desorptionstemperaturen von Formaldehyd und Acetaldehyd gefunden. Zusätzlich lag die Aktivierungsenergie der Formaldehyd-Desorption für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid mit 53 kJ mol⁻¹ niedriger als für die Referenzmaterialien (V₂O₅: 60 kJ mol⁻¹, Fe₂(MoO₄)₃: 69 kJ mol⁻¹). Der gleiche Trend wurde für die Desorption von Acetaldehyd gefunden. Die experimentell bestimmten Aktivierungsenergien der Aldehyd-Desorption korrelieren somit umgekehrt proportional mit der ODH-Aktivität der Materialien. Nach dem SABATIER-Prinzip könnte die niedrigere Aktivierungsenergie zu einer schnelleren Desorption des Produkts führen, was wiederum die Reaktionsgeschwindigkeit der ODH-Reaktion erhöhen kann.

Die temperaturprogrammierte Reduktion mit Ethanol zeigte, dass das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid bei niedrigeren Temperaturen (< 200 °C) durch Methanol reduziert wird als das hochoxydierte V₂O₅. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den TPSR-Experimenten. Der bei 300 °C resultierende Oxidationszustand liegt für beide Materialien bei ca. +3,6. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur zeigte das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid einen Massenanstieg, welcher durch Verkokung erklärt werden könnte. Im Vergleich dazu wurde das V₂O₅ bei höheren Temperaturen weiter reduziert, bis zu einem theoretischen Oxidationszustand

von +3,1. Da diese weitere Reduktion für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid nicht beobachtet wurde, lässt den Schluss zu, dass die reduzierte Struktur des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids bei 300 °C stabiler ist als die des V_2O_5 . Außerdem wurde durch ein isothermes Reduktions-/Oxidations-Experiment bei 300 °C an V_2O_5 gezeigt, dass die Reoxidation durch synthetische Luft bei 300 °C langsamer abläuft als die Reduktion durch Methanol.

Zuletzt wurde mittels Methanol- und Ethanol-Reduktionspulsexperimenten die Beteiligung von Bulk-Sauerstoff an der ODH-Reaktion untersucht. Für beide untersuchten Substrate wurden für das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid und das V_2O_5 unterschiedliche Verhalten gefunden. Die Aktivität an V_2O_5 zeigte mit zunehmenden Reduktionspulsen ein wellenförmiges Verhalten. Bei Erhöhung der Dauer zwischen den Pulsen wurde eine Verschiebung der Minima und Maxima zu niedrigeren Pulszahlen beobachtet. Dieses Verhalten spricht für eine Beteiligung von Bulk-Sauerstoff. Ein wellenförmiges Verhalten und eine Abhängigkeit der Aktivität vom Pulsabstand konnte während der Pulsexperimente an ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid nicht gefunden werden. Die Menge an aus dem Katalysator ausgebauten Sauerstoff lässt jedoch auch auf eine Beteiligung von Bulk-Sauerstoff schließen. Dies führt zur Hypothese, dass der Sauerstoff-Transport aus dem Bulk an die Oberfläche des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids aufgrund einer höheren Anzahl an Sauerstoffleerstellen im Bulk sehr schnell und auf einer kleineren Zeitskala abläuft, als die gewählte Dauer zwischen den Pulsen. Daher wurde trotz Beteiligung von Bulk-Sauerstoff während der Pulsabstandsvariation keine Verschiebung der Kurven beobachtet.

Die mechanistischen Untersuchungen zeigten, dass sich das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid sowohl in Oberflächeneigenschaften wie der Aldehyd-Desorption als auch in Bulk-Eigenschaften wie der Reduzierbarkeit und des Sauerstoff-Transports im Bulk vom hochoxidierten V_2O_5 unterscheidet. Eine schnellere Desorption der Produkte, eine Reduktion bei niedrigeren Temperaturen sowie ein schnellerer Sauerstofftransport aus dem Bulk an die Oberfläche des Materials machen das ISA Aerogel-abgeleitete Oxid zu einem hochaktiven ODH-Katalysator.

7 Literaturverzeichnis

- [1] M. Carus, F. Kähler, O. Porc, “Global Carbon Demand for Chemicals and Derived Materials,” **2021**.
- [2] Y. Li, W. Tang, Y. Chen, J. Liu, C. von F. Lee, *Fuel*. **2019**, *242*, 673–686.
- [3] P. Bajpai, *Future of Bioethanol*, Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2021 **2021**.
- [4] FAO, OECD, *OECD-FAO Agric. Outlook*. **2015**, 145.
- [5] A. Mohsenzadeh, A. Zamani, M. J. Taherzadeh, *ChemBioEng Rev.* **2017**, *4* 2, 75–91.
- [6] M. Cozzolino, R. Tesser, M. Di Serio, P. D’Onofrio, E. Santacesaria, *Catal. Today*. **2007**, *128*, 191–200.
- [7] M. Eckert, G. Fleischmann, R. Jira, H. M. Bolt, K. Golka, in *Ullmann’s Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2012**.
- [8] G. Reuss, W. Disteldorf, A. O. Gamer, A. Hilt, in *Ullmann’s Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2012**.
- [9] K. I. Ivanov, D. Y. Dimitrov, *Catal. Today*. **2010**, *154* 3–4, 250–255.
- [10] A. Andersson, M. Hernelind, O. Augustsson, *Catal. Today*. **2006**, *112* 1–4, 40–44.
- [11] A. Gaur, M. Stehle, K. V. Raun, J. Thrane, A. D. Jensen, J. D. Grunwaldt, M. Høj, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22* 20, 11713–11723.
- [12] A. Gaur, M. Schumann, K. V. Raun, M. Stehle, P. Beato, A. D. Jensen, J. D. Grunwaldt, M. Høj, *ChemCatChem*. **2019**, *11* 19, 4871–4883.
- [13] Budak, M. Geißler, D. Becker, A. Kruth, A. Quade, R. Haberkorn, G. Kickelbick, B. J. M. Etzold, V. Presser, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* 5, 4275–4285.
- [14] Y. Zhou, X. Li, Y. Chai, Z. Wu, J. Lin, X. Pan, Y. Han, L. Li, H. Qi, Y. Su, et al., *Res. Sq.* **2020**.
- [15] L. Yu, B. Liu, Y. Wang, F. Yu, J. Ma, *J. Power Sources*. **2021**, *490*, 229250.
- [16] Y. Gogotsi, B. Anasori, *ACS Nano*. **2019**, *13* 8, 8491–8494.
- [17] G. Deysher, C. E. Shuck, K. Hantanasirisakul, N. C. Frey, A. C. Foucher, K. Maleski, A. Sarycheva, V. B. Shenoy, E. A. Stach, B. Anasori, et al., *ACS Nano*. **2020**, *14* 1, 204–217.
- [18] A. VahidMohammadi, J. Rosen, Y. Gogotsi, *Science (80-.)*. **2021**, *372*, 1165–1179.
- [19] Á. Morales-García, F. Calle-Vallejo, F. Illas, *ACS Catal.* **2020**, *10* 22, 13487–13503.
- [20] X. Zhang, J. Lei, D. Wu, X. Zhao, Y. Jing, Z. Zhou, *J. Mater. Chem. A*. **2016**, *4* 13, 4871–4876.
- [21] C. Cheng, X. Zhang, Z. Yang, Z. Zhou, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2018**, *10* 38, 32903–32912.
- [22] C. Cheng, X. Zhang, Z. Yang, K. Hermansson, *Adv. Theory Simulations*. **2019**, *2* 8, 1–10.
- [23] C. Cheng, X. Zhang, M. Wang, S. Wang, Z. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* 5, 3504–3513.
- [24] X. Yang, Z. Lu, C. Cheng, Y. Wang, X. Zhang, Z. Yang, W. Lu, *J. Phys. Chem. C*. **2020**, *124* 7, 4090–4100.
- [25] I. Hermans, E. S. Spier, U. Neuenschwander, N. Turrà, A. Bäiker, *Top. Catal.* **2009**, *52* 9, 1162–1174.
- [26] J. H. Teles, I. Hermans, G. Franz, A. R. Sheldon, in *Ullmann’s Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2015**.
- [27] S. Rebsdatt, D. Mayer, in *Ullmann’s Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2012**.
- [28] D. Arntz, M. Höpp, S. Jacobi, J. Sauer, T. Ohara, T. Sato, N. Shimizu, G. Prescher, H. Schwind, O. Weiberg, in *Ullmann’s Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2005**.
- [29] T. Ohara, T. Sato, N. Shimizu, G. Prescher, H. Schwin, O. Weiberg, K. Marten, H. Greim, T. D. Schaffer, P. Nandi, in *Ullmann’s Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2020**.
- [30] K. Lohbeck, H. Haferkorn, W. Fuhrmann, N. Fedke, in *Ullmann’s Encycl. Ind. Chem.*, Vol. 22, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2012**.

- [31] P. M. Lorz, F. K. Towae, W. Enke, R. Jäckh, N. Bhargava, W. Hillesheim, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2012**.
- [32] R. J. Sheehan, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2012**.
- [33] D. Kahlich, U. Wiechern, J. Lindner, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2005**.
- [34] H. H. Kung, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 45, Elsevier B.V **1989**.
- [35] F. Cavani, *Catal. Today*. **2010**, 157 1–4, 8–15.
- [36] J. C. Vadrine, *J. Energy Chem.* **2016**, 25 6, 936–946.
- [37] I. C. Bafas, I. E. Constantinou, C. G. Vayenas, *Chem. Eng. J.* **2001**, 82 1–3, 109–115.
- [38] D. Linke, D. Wolf, M. Baerns, O. Timpe, R. Schlögl, S. Zeyß, U. Dingerdissen, *J. Catal.* **2002**, 205 1, 16–31.
- [39] P. Botella, E. García-González, A. Dejoz, J. M. López Nieto, M. I. Vázquez, J. González-Calbet, *J. Catal.* **2004**, 225 2, 428–438.
- [40] E. Heracleous, A. A. Lemonidou, *J. Catal.* **2006**, 237 1, 162–174.
- [41] Y. M. Liu, W. L. Feng, T. C. Li, H. Y. He, W. L. Dai, W. Huang, Y. Cao, K. N. Fan, *J. Catal.* **2006**, 239 1, 125–136.
- [42] H. G. Lintz, S. P. Müller, *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, 357 2, 178–183.
- [43] B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, *Catal. Today*. **2003**, 78, 25–46.
- [44] V. I. E. Bruyère, L. A. Garcia Rodenas, P. J. Morando, M. A. Blesa, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2001**, 24, 3593–3597.
- [45] M. Baltes, O. Collart, P. Van Der Voort, E. F. Vansant, *Langmuir*. **1999**, 15 18, 5841–5845.
- [46] G. Deo, I. E. Wachs, *J. Catal.* **1994**, 146 2, 323–334.
- [47] B. Beck, M. Harth, N. G. Hamilton, C. Carrero, J. J. Uhlrich, A. Trunschke, S. Shaikhutdinov, H. Schubert, H. J. Freund, R. Schlögl, et al., *J. Catal.* **2012**, 296, 120–131.
- [48] C. A. Carrero, R. Schloegl, I. E. Wachs, R. Schomaecker, *ACS Catal.* **2014**, 4 10, 3357–3380.
- [49] K. Inumaru, M. Misono, T. Okuhara, *Appl. Catal. A Gen.* **1997**, 149 1, 133–149.
- [50] J. Keränen, P. Carniti, A. Gervasini, E. Iiskola, A. Auroux, L. Niinistö, *Catal. Today*. **2004**, 91–92, 67–71.
- [51] H. Poelman, B. F. Sels, M. Olea, K. Eufinger, J. S. Paul, B. Moens, I. Sack, V. Balcaen, F. Bertinchamps, E. M. Gaigneaux, et al., *J. Catal.* **2007**, 245 1, 156–172.
- [52] B. Schimmoeller, H. Schulz, A. Ritter, A. Reitzmann, B. Kraushaar-Czarnetzki, A. Baiker, S. E. Pratsinis, *J. Catal.* **2008**, 256 1, 74–83.
- [53] I. Rossetti, L. Fabbrini, N. Ballarini, C. Oliva, F. Cavani, A. Cericola, B. Bonelli, M. Piumetti, E. Garrone, H. Dyrbeck, et al., *J. Catal.* **2008**, 256 1, 45–61.
- [54] I. E. Wachs, *Dalt. Trans.* **2013**, 42 33, 11762–11769.
- [55] J. Haber, T. Machej, T. Czeppe, *Surf. Sci.* **1985**, 151 1, 301–310.
- [56] C. B. Wang, Y. Cai, I. E. Wachs, *Langmuir*. **1999**, 15 4, 1223–1235.
- [57] C. A. Carrero, R. Schloegl, I. E. Wachs, R. Schomaecker, *ACS Catal.* **2014**, 4 10, 3357–3380.
- [58] M. O. Guerrero-Pérez, *Catal. Today*. **2017**, 285, 226–233.
- [59] N. Steinfeldt, D. Müller, H. Berndt, *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, 272 1–2, 201–213.
- [60] A. Khodakov, J. Yang, S. Su, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Catal.* **1998**, 177 2, 343–351.
- [61] F. Roozeboom, M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, J. A. Moulijn, J. Medema, V. H. J. De Beer, P. J. Gellings, *J. Phys. Chem.* **1980**, 84 21, 2783–2791.
- [62] M. Sanati, A. Andersson, L. R. Wallenberg, B. Rebenstorf, *Appl. Catal. A, Gen.* **1993**, 106 1, 51–72.
- [63] A. Dinse, B. Frank, C. Hess, D. Habel, R. Schomäcker, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, 289 1–2, 28–37.
- [64] P. Forzatti, E. Tronconi, A. S. Elmi, G. Busca, *Appl. Catal. A Gen.* **1997**, 157 1–2, 387–

- 408.
- [65] I. E. Wachs, *Catal. Today*. **2005**, 100 1–2, 79–94.
- [66] I. E. Wachs, Y. Chen, J. M. Jehng, L. E. Briand, T. Tanaka, *Catal. Today*. **2003**, 78, 13–24.
- [67] S. Benomar, A. Massó, B. Solsona, R. Issaadi, J. M. López Nieto, *Catalysts*. **2018**, 8 4.
- [68] L. J. Burcham, I. E. Wachs, *Catal. Today*. **1999**, 49 4, 467–484.
- [69] R. Enjalbert, J. Galy, *Acta Cryst.* **1986**, C42, 1467–1469.
- [70] J. H. Park, J. M. Coy, T. Serkan Kasirga, C. Huang, Z. Fei, S. Hunter, D. H. Cobden, *Nature*. **2013**, 500 7463, 431–434.
- [71] P. Shvets, O. Dikaya, K. Maksimova, A. Goikhman, *J. Raman Spectrosc.* **2019**, 50 8, 1226–1244.
- [72] Y. Zhang, *Mater. Sci. Pol.* **2016**, 34 1, 169–176.
- [73] Y. Zhang, N. Chen, Y. Zhou, H. Lai, P. Liu, W. Xie, *CrystEngComm*. **2022**, 24 3, 518–542.
- [74] A. Kämper, I. Hahndorf, M. Baerns, *Top. Catal.* **2000**, 11–12 1–4, 77–84.
- [75] R. Berenguer, M. O. Guerrero-Pérez, I. Guzmán, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *ACS Omega*. **2017**, 2 11, 7739–7745.
- [76] D. Gasser, A. Baiker, *J. Catal.* **1988**, 113 2, 325–333.
- [77] K. V. Raun, M. Thorhauge, M. Høj, A. D. Jensen, *Chem. Eng. Sci.* **2019**, 202, 347–356.
- [78] Horng-yih Cheng, *Mater. Res. Bull.* **1979**, 14 12, 1583–1590.
- [79] A. P. V. Soares, M. F. Portela, A. Kiennemann, *Catal. Rev.* **2005**, 47 1, 125–174.
- [80] B. R. Yeo, G. J. F. Pudge, K. G. Bugler, A. V. Rushby, S. Kondrat, J. Bartley, S. Golunski, S. H. Taylor, E. Gibson, P. P. Wells, et al., *Surf. Sci.* **2016**, 648, 163–169.
- [81] S. Zhang, M. Han, *Molecules*. **2020**, 25 10.
- [82] P. Mars, D. W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.* **1954**, 3, 41–59.
- [83] M. Heid, Vergleichende Studie Zur Sauerstoffdynamik in Mo / V / W-Mischoxid-Katalysatoren in Der Ungesättigter Aldehyde, Technische Universität Darmstadt **2018**.
- [84] R. K. Grasselli, *Top. Catal.* **2002**, 21, 79–88.
- [85] P. Kampe, Selektivoxidation von Acrolein Zu Acrylsäure an Mo / V / W-Mischoxiden – Vom Transienten Isotopentausch Über Die Mathematische Modellierung Zum Mechanismus, TU Darmstadt **2007**.
- [86] M. Heid, S. Knoche, N. Gora, D. Ohlig, A. Drochner, B. J. M. Etzold, H. Vogel, *ChemCatChem*. **2017**, 9 12, 2390–2398.
- [87] G. W. Keulks, L. D. Krenzke, T. M. Notermann, *Selective Oxidation of Propylene*, Vol. 27 **1979**.
- [88] E. V. Hoefs, J. R. Monnier, G. W. Keulks, *J. Catal.* **1979**, 57 2, 331–337.
- [89] T. V. Andrushkevich, *Catal. Rev.* **1993**, 35 2, 213–259.
- [90] S. Kühn, D. Weber, M. Lerch, T. Ressler, *ChemCatChem*. **2016**, 8 4, 758–766.
- [91] O. Y. Ovsitser, K. S. Guljaev, V. D. Sokolovskii, *Catal. Letters*. **1991**, 8 5–6, 379–384.
- [92] J. C. Védrine, I. Fechete, *Comptes Rendus Chim.* **2016**, 19 10, 1203–1225.
- [93] J. C. Vedrine, *ChemInform*. **2003**, 34 28, 97–106.
- [94] J. Haber, *Catal. Today*. **2009**, 142 3–4, 100–113.
- [95] J. T. Grant, J. M. Venegas, W. P. Mcdermott, I. Hermans, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 2769–2815.
- [96] K. V. Raun, J. Johannessen, K. McCormack, C. C. Appel, S. Baier, M. Thorhauge, M. Høj, A. D. Jensen, *Chem. Eng. J.* **2019**, 361 August 2018, 1285–1295.
- [97] A. P. V. Soares, M. F. Portela, A. Kiennemann, *Catal. Commun.* **2001**, 2 5, 159–164.
- [98] V. V. Kaichev, G. Y. Popova, Y. A. Chesalov, A. A. Saraev, D. Y. Zemlyanov, S. A. Beloshapkin, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, T. V. Andrushkevich, V. I. Bukhtiyarov, *J. Catal.* **2014**, 311, 59–70.
- [99] S. Knoche, M. Heid, N. Gora, D. Ohlig, A. Drochner, C. Hess, B. Etzold, H. Vogel, *ChemCatChem*. **2019**, 11 14, 3242–3252.
- [100] J. Thrane, U. V. Mentzel, M. Thorhauge, M. Høj, A. D. Jensen, *Catalysts*. **2021**, 11 11, 1–70.

-
- [101] F. Roozeboom, P. D. Cordingley, P. J. Gellings, *J. Catal.* **1981**, *472*, 464–472.
- [102] L. Makedonski, V. Nikolov, A. Anastasov, M. Stancheva, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2004**, *81* 1, 21–25.
- [103] R. Häggblad, M. Massa, A. Andersson, *J. Catal.* **2009**, *266* 2, 218–227.
- [104] M. Massa, R. Häggblad, A. Andersson, *Top. Catal.* **2011**, *54* 10–12, 685–697.
- [105] M. Massa, R. Häggblad, S. Hansen, A. Andersson, *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *408* 1–2, 63–72.
- [106] R. Häggblad, S. Hansen, L. R. Wallenberg, A. Andersson, *J. Catal.* **2010**, *276* 1, 24–37.
- [107] B. M. Reddy, *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Prepr.* **1992**, *37* 4, 1251–1255.
- [108] R. Häggblad, J. B. Wagner, S. Hansen, A. Andersson, *J. Catal.* **2008**, *258* 2, 345–355.
- [109] R. Tesser, M. Diserio, E.- Santacesaria, M. Cozzolino, in *DGMK-Tagungsbericht 2005*.
- [110] C. T. Wang, M. T. Chen, D. L. Lai, *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, *94* 12, 4471–4477.
- [111] H. Zhang, Z. Liu, Z. Feng, C. Li, *J. Catal.* **2008**, *260* 2, 295–304.
- [112] C. Hess, *Surf. Sci.* **2006**, *600* 18, 3695–3701.
- [113] T. V. Andrushkevich, V. V. Kaichev, Y. A. Chesalov, A. A. Saraev, V. I. Bukhtiyarov, *Catal. Today.* **2017**, *279*, 95–106.
- [114] H. Zimmermann, R. Walzl, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KfA, Weinheim **2012**.
- [115] B. Kilos, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. C.* **2009**, *113* 7, 2830–2836.
- [116] J. Pang, M. Yin, P. Wu, X. Li, H. Li, M. Zheng, T. Zhang, *Green Chem.* **2021**, *23* 20, 7902–7916.
- [117] T. Takei, N. Iguchi, M. Haruta, *Catal. Surv. from Asia.* **2011**, *15* 2, 80–88.
- [118] P. Čičmanec, Y. Ganjkhanelou, J. Kotera, J. M. Hidalgo, Z. Tišler, R. Bulánek, *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, *564* July, 208–217.
- [119] B. Jørgensen, S. B. Kristensen, A. J. Kunov-Kruse, R. Fehrmann, C. H. Christensen, A. Riisager, *Top. Catal.* **2009**, *52* 3, 253–257.
- [120] R. Bulánek, P. Čičmanec, J. Kotera, I. Boldog, *Catal. Today.* **2019**, *324*, 106–114.
- [121] R. Tesser, V. Maradei, M. Di Serio, E. Santacesaria, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43* 7, 1623–1633.
- [122] E. Santacesaria, A. Sorrentino, R. Tesser, M. Di Serio, A. Ruggiero, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *204–205*, 617–627.
- [123] J. L. Lakshmi, N. J. Ihasz, J. M. Miller, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2001**, *165* 1–2, 199–209.
- [124] V. I. Sobolev, E. V. Danilevich, K. Y. Koltunov, *Kinet. Catal.* **2013**, *54* 6, 730–734.
- [125] P. Ober, S. Rogg, C. Hess, *ACS Catal.* **2020**, *10* 5, 2999–3008.
- [126] P. Waleska, S. Rupp, C. Hess, *J. Phys. Chem. C.* **2018**, *122* 6, 3386–3400.
- [127] P. Waleska, C. Hess, *Catal. Letters.* **2018**, *148* 8, 2537–2547.
- [128] A. Malmusi, J. Velasquez Ochoa, T. Tabanelli, F. Basile, C. Lucarelli, S. Agnoli, F. Carraro, G. Granozzi, F. Cavani, *Appl. Catal. A Gen.* **2019**, *570*, 139–147.
- [129] V. I. Sobolev, K. Y. Koltunov, *ChemCatChem.* **2011**, *3* 7, 1143–1145.
- [130] G. V. Mamontov, M. V. Grabchenko, V. I. Sobolev, V. I. Zaikovskii, O. V. Vodyankina, *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *528*, 161–167.
- [131] V. V. Dutov, G. V. Mamontov, V. I. Sobolev, O. V. Vodyankina, *Catal. Today.* **2016**, *278*, 164–173.
- [132] A. S. Blokhina, I. A. Kurzina, V. I. Sobolev, K. Y. Koltunov, G. V. Mamontov, O. V. Vodyankina, *Kinet. Catal.* **2012**, *53* 4, 477–481.
- [133] P. Liu, E. J. M. Hensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* 38, 14032–14035.
- [134] F. Herold, S. Prosch, N. Oefner, K. Brunnengräber, O. Leubner, Y. Hermans, K. Hofmann, A. Drochner, J. P. Hofmann, W. Qi, et al., *Angew. Chemie Int. Ed.* **2021**, *60* 11, 5898–5906.
- [135] R. D. Weinstein, A. R. Ferens, R. J. Orange, P. Lemaire, *Carbon N. Y.* **2011**, *49* 2, 701–707.
- [136] V. V. Kaichev, Y. A. Chesalov, A. A. Saraev, A. Y. Klyushin, A. Knop-Gericke, T. V. Andrushkevich, V. I. Bukhtiyarov, *J. Catal.* **2016**, *338*, 82–93.

-
- [137] J. E. Gatt, H. Nair, C. D. Baertsch, *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *99* 1–2, 127–134.
- [138] Y. L. Xiong, R. Castillo, C. Papadopoulou, L. Daza, J. Ladrière, P. Ruiz, B. Delmon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *68* C, 425–432.
- [139] K. A. Thavornprasert, B. De La Goublaye De Ménorval, M. Capron, J. Gornay, L. Jalowiecki-Duhamel, X. Sécordel, S. Cristol, J. L. Dubois, F. Dumeignil, *Biofuels.* **2012**, *3* 1, 25–34.
- [140] V. Srihari, D. S. Viswanath, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1982**, *32* 7–12, 868–876.
- [141] H. H. Hwu, J. G. Chen, *Chem. Rev.* **2005**, *105* 1, 185–212.
- [142] R. B. Levy, M. Boudart, *Science (80-.)*. **1973**, *181* 4099, 547–549.
- [143] T. C. Xiao, A. P. E. York, V. C. Williams, H. Al-Megren, A. Hanif, X. Y. Zhou, M. L. H. Green, *Chem. Mater.* **2000**, *12* 12, 3896–3905.
- [144] M. K. Neylon, S. Choi, H. Kwon, K. E. Curry, L. T. Thompson, *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, *183* 2, 253–263.
- [145] H. Kwon, L. T. Thompson, J. Eng, J. G. Chen, *J. Catal.* **2000**, *190* 1, 60–68.
- [146] W. Luc, F. Jiao, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49* 7, 1351–1358.
- [147] N. I. Il'Chenko, Y. I. Pyatnitskii, N. V. Pavlenko, *Theor. Exp. Chem.* **1998**, *34* 5, 239–256.
- [148] S. V. Didziulis, K. D. Butcher, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* 1, 93–109.
- [149] J. G. Chen, *Chem. Rev.* **1996**, *96* 4, 1477–1498.
- [150] C. Giordano, M. Antonietti, *Nano Today.* **2011**, *6* 4, 366–380.
- [151] R. Kapoor, S. T. Oyama, *J. Solid State Chem.* **1995**, *120* 2, 320–326.
- [152] F. Meunier, P. Delporte, B. Heinrich, C. Bouchy, C. Crouzet, C. Pham-Huu, P. Panissod, J. J. Lerou, P. L. Mills, M. J. Ledoux, *J. Catal.* **1997**, *169* 1, 33–44.
- [153] Z. Zhao, Y. Liu, H. Cao, S. Gao, M. Tu, *Vacuum.* **2008**, *82* 8, 852–855.
- [154] Z. Zhao, Y. Liu, H. Cao, S. Gao, M. Tu, *Powder Technol.* **2008**, *181* 1, 31–35.
- [155] B. Yang, H. Zheng, Z. Zhao, J. Zheng, F. Chen, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* **2019**, *34* 2, 332–336.
- [156] H. Wiesenberger, W. Lengauer, P. Etmayer, *Acta Mater.* **1998**, *46* 2, 651–666.
- [157] V. N. Lipatnikov, P. Etmayer, *Met. Powder Rep.* **1998**, *53* 5, 39–40.
- [158] A. I. Gusev, A. S. Kurlov, I. A. Bobrikov, A. M. Balagurov, *JETP Lett.* **2015**, *102* 3, 154–160.
- [159] J. D. Venables, D. Kahn, R. G. Lye, *Philos. Mag.* **1968**, *18* 151, 177–192.
- [160] W. Lengauer, *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* **2012**, December 2012.
- [161] A. H. Ghaneya, O. N. Carlson, *J. Less-Common Met.* **1985**, *109* 1, 57–69.
- [162] A. L. Bowman, T. C. Wallace, J. L. Yarnell, R. G. Wenzel, E. K. Storms, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19* 1, 6–9.
- [163] H. Lin, B. W. Tao, Q. Li, Y. R. Li, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **2012**, *31*, 138–140.
- [164] L. Yan, E. Wu, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **2007**, *25* 2, 125–129.
- [165] M. Mahajan, K. Singh, O. P. Pandey, *Adv. Mater. Res.* **2012**, *585*, 95–99.
- [166] J. Ma, M. Wu, Y. Du, S. Chen, J. Ye, L. Jin, *Mater. Lett.* **2009**, *63* 11, 905–907.
- [167] J. Janek, M. Martin, K. D. Becker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* 17, 3010.
- [168] Q. Lu, C. J. Chen, W. Luc, J. G. Chen, A. Bhan, F. Jiao, *ACS Catal.* **2016**, *6* 6, 3506–3514.
- [169] H. Bin Wu, B. Y. Xia, L. Yu, X. Y. Yu, X. W. Lou, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1–8.
- [170] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, *Adv. Mater.* **2011**, *23* 37, 4248–4253.
- [171] M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, *Adv. Mater.* **2014**, *26* 7, 992–1005.
- [172] M. Ghidui, M. R. Lukatskaya, M. Q. Zhao, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, *Nature.* **2015**, *516* 7529, 78–81.
- [173] S. Lai, J. Jeon, S. K. Jang, J. Xu, Y. J. Choi, J. H. Park, E. Hwang, S. Lee, *Nanoscale.* **2015**, *7* 46, 19390–19396.
- [174] G. Tontini, M. Greaves, S. Ghosh, V. Bayram, S. Barg, *J. Phys. Mater.* **2020**, *3* 2, 022001.
- [175] V. Natu, M. Clites, E. Pomerantseva, M. W. Barsoum, *Mater. Res. Lett.* **2018**, *6* 4, 230–235.

- [176] W. Bao, L. Liu, C. Wang, S. Choi, D. Wang, G. Wang, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* 13, 1–11.
- [177] D. Zhao, M. Clites, G. Ying, S. Kota, J. Wang, V. Natu, X. Wang, E. Pomerantseva, M. Cao, M. W. Barsoum, *Chem. Commun.* **2018**, *54* 36, 4533–4536.
- [178] L. Xiu, Z. Wang, M. Yu, X. Wu, J. Qiu, *ACS Nano.* **2018**, *12* 8, 8017–8028.
- [179] S. A. Shah, T. Habib, H. Gao, P. Gao, W. Sun, M. J. Green, M. Radovic, *Chem. Commun.* **2017**, *53* 2, 400–403.
- [180] W. Bao, X. Tang, X. Guo, S. Choi, C. Wang, Y. Gogotsi, G. Wang, *Joule.* **2018**, *2* 4, 778–787.
- [181] R. Bian, G. He, W. Zhi, S. Xiang, T. Wang, D. Cai, *J. Mater. Chem. C.* **2019**, *7* 3, 474–478.
- [182] L. Li, M. Zhang, X. Zhang, Z. Zhang, *J. Power Sources.* **2017**, *364*, 234–241.
- [183] J. Liu, H. Bin Zhang, X. Xie, R. Yang, Z. Liu, Y. Liu, Z. Z. Yu, *Small.* **2018**, *14* 45, 1–10.
- [184] X. Wang, Q. Fu, J. Wen, X. Ma, C. Zhu, X. Zhang, D. Qi, *Nanoscale.* **2018**, *10* 44, 20828–20835.
- [185] S. Venkateshalu, A. N. Grace, *Appl. Mater. Today.* **2020**, *18*, 100509.
- [186] B. Anasori, Y. Gogotsi, *2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes)*, Springer Nature Switzerland AG 2019 **2019**.
- [187] Z. Li, Y. Wu, *Small.* **2019**, *15* 29, 1–10.
- [188] Q. Shan, X. Mu, M. Alhabeab, C. E. Shuck, D. Pang, X. Zhao, X. F. Chu, Y. Wei, F. Du, G. Chen, et al., *Electrochem. commun.* **2018**, *96*, 103–107.
- [189] Y. Dall’Agnese, P. L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* 12, 2305–2309.
- [190] A. Vahidmohammadi, A. Hadjikhani, S. Shahbazmohamadi, M. Beidaghi, *ACS Nano.* **2017**, *11* 11, 11135–11144.
- [191] X. Liang, A. Garsuch, L. F. Nazar, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* 13, 3907–3911.
- [192] R. Cheng, T. Hu, H. Zhang, C. Wang, M. Hu, J. Yang, C. Cui, T. Guang, C. Li, C. Shi, et al., *J. Phys. Chem. C.* **2019**, *123* 2, 1099–1109.
- [193] X. Liang, A. Garsuch, L. F. Nazar, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* 13, 3907–3911.
- [194] M.-I. Chirica, A. G. Mirea, S. Neatu, M. Florea, M. W. Barsoum, F. Neatu, *J. Mater. Chem. A.* **2021**.
- [195] X. Sun, Y. Gao, C. Zhao, S. Deng, X. Zhong, G. Zhuang, Z. Wei, J. guo Wang, *Adv. Theory Simulations.* **2019**, *2* 2, 1–10.
- [196] Z. Li, L. Yu, C. Milligan, T. Ma, L. Zhou, Y. Cui, Z. Qi, N. Libretto, B. Xu, J. Luo, et al., *Nat. Commun.* **2018**, *9* 1, 1–8.
- [197] J. Diao, M. Hu, Z. Lian, Z. Li, H. Zhang, F. Huang, B. Li, X. Wang, D. S. Su, H. Liu, *ACS Catal.* **2018**, *8* 11, 10051–10057.
- [198] E. B. Deeva, A. Kurllov, P. M. Abdala, D. Lebedev, S. M. Kim, C. P. Gordon, A. Tsoukalou, A. Fedorov, C. R. Müller, *Chem. Mater.* **2019**, *31* 12, 4505–4513.
- [199] A. Kurllov, E. B. Deeva, P. M. Abdala, D. Lebedev, A. Tsoukalou, A. Comas-Vives, A. Fedorov, C. R. Müller, *Nat. Commun.* **2020**, *11* 1, 1–11.
- [200] R. Thakur, A. Vahidmohammadi, J. Smith, M. Hoffman, J. Moncada, M. Beidaghi, C. A. Carrero, *ACS Catal.* **2020**, *10* 9, 5124–5134.
- [201] J. Matsushita, T. Nakayama, *J. Adv. Sci.* **1998**, *10* 2/3, 97–99.
- [202] C. Santafé, C. Borgianni, *Oxid. Met.* **1975**, *9* 5, 415–425.
- [203] Ö. Budak, P. Srimuk, M. Aslan, H. Shim, L. Borchardt, V. Presser, *ChemSusChem.* **2021**, *14* 1, 398–407.
- [204] M. Zeiger, T. Ariyanto, B. Krüner, N. J. Peter, S. Fleischmann, B. J. M. Etzold, V. Presser, *J. Mater. Chem. A.* **2016**, *4* 48, 18899–18909.
- [205] M. Naguib, O. Mashtalir, M. R. Lukatskaya, B. Dyatkin, C. Zhang, V. Presser, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, *Chem. Commun.* **2014**, *50* 56, 7420–7423.
- [206] H. Ghassemi, W. Harlow, O. Mashtalir, M. Beidaghi, M. R. Lukatskaya, Y. Gogotsi, M. L. Taheri, *J. Mater. Chem. A.* **2014**, *2* 35, 14339–14343.
- [207] Y. Fang, Y. Zhang, C. Miao, K. Zhu, Y. Chen, F. Du, J. Yin, K. Ye, K. Cheng, J. Yan, et al.,

- Nano-Micro Lett.* **2020**, *12* 1.
- [208] Y. Fang, R. Hu, B. Liu, Y. Zhang, K. Zhu, J. Yan, K. Ye, K. Cheng, G. Wang, D. Cao, *J. Mater. Chem. A*. **2019**, *7* 10, 5363–5372.
- [209] Y. Li, X. Deng, J. Tian, Z. Liang, H. Cui, *Appl. Mater. Today*. **2018**, *13*, 217–227.
- [210] Y. Tian, Y. An, H. Wei, C. Wei, Y. Tao, Y. Li, B. Xi, S. Xiong, J. Feng, Y. Qian, *Chem. Mater.* **2020**, *32* 9, 4054–4064.
- [211] T. Su, R. Peng, Z. D. Hood, M. Naguib, I. N. Ivanov, J. K. Keum, Z. Qin, Z. Guo, Z. Wu, *ChemSusChem*. **2018**, *11* 4, 688–699.
- [212] J. C. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York **1955**.
- [213] P. A. Redhead, *Vacuum*. **1962**, *12* 4, 203–211.
- [214] H. Tian, I. E. Wachs, L. E. Briand, *J. Phys. Chem. B*. **2005**, *109* 49, 23491–23499.
- [215] J. Sejkora, J. Čejka, R. Malíková, A. López, Y. Xi, R. L. Frost, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, *130*, 83–89.
- [216] P. D. Battle, A. K. Cheetham, G. J. Long, G. Longworth, *Inorg. Chem.* **1982**, *21* 12, 4223–4228.
- [217] N. Oefner, F. Heck, M. Dürl, L. Schumacher, H. K. Siddiqui, U. I. Kramm, C. Hess, A. Möller, B. Albert, B. J. M. Etzold, *ChemCatChem*. **2021**.
- [218] K. V. Raun, L. F. Lundegaard, J. Chevallier, P. Beato, C. C. Appel, K. Nielsen, M. Thorhauge, A. D. Jensen, M. Høj, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8* 18, 4626–4637.
- [219] C. C. Wang, C. L. Lu, F. S. Shieu, H. C. Shih, *Materials (Basel)*. **2021**, *14* 2, 1–11.
- [220] J. Ma, Q. Wu, Y. Chen, *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44* 5, 1142–1147.
- [221] C. L. Londoño-Calderón, C. Vargas-Hernández, J. F. Jurado, *Rev. Mex. Fis.* **2010**, *56* 5, 411–415.
- [222] M. Valdés, M. F. Pascual-Winter, A. Bruchhausen, W. Schreiner, M. Vázquez, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2018**, *215* 24, 1–10.
- [223] J. Song, C. Yang, H. Hu, X. Dai, C. Wang, H. Zhang, *Sci. China Physics, Mech. Astron.* **2013**, *56* 11, 2065–2070.
- [224] F. Ureña-Begara, A. Crunteanu, J. P. Raskin, *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *403*, 717–727.
- [225] K. D. Rogers, *Powder Diffr.* **1993**, *8* 4, 240–244.
- [226] C. Zhang, Q. Yang, C. Koughia, F. Ye, M. Sanayei, S. J. Wen, S. Kasap, *Thin Solid Films.* **2016**, *620*, 64–69.
- [227] L. Rivoira, M. L. Martínez, O. Anunziata, A. Beltramone, *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *254*, 96–113.
- [228] Q. N. K. Nguyen, N. T. Yen, N. D. Hau, H. L. Tran, *J. Chem.* **2020**, *2020*.
- [229] A. Andersson, J. Holmberg, R. Häggblad, *Top. Catal.* **2016**, *59* 17–18, 1589–1599.
- [230] A. W. Henfrey, B. E. F. Fender, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1970**, *26* 11, 1882–1883.
- [231] M. H. Tran, T. Schäfer, A. Shahraei, M. Dürrschnabel, L. Molina-Luna, U. I. Kramm, C. S. Birkel, *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1* 8, 3908–3914.
- [232] M. Alhabeb, K. Maleski, B. Anasori, P. Lelyukh, L. Clark, S. Sin, Y. Gogotsi, *Chem. Mater.* **2017**, *29* 18, 7633–7644.
- [233] J. G. Choi, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *148* 1, 64–72.
- [234] J. Zhou, S. Lin, Y. Huang, P. Tong, B. Zhao, X. Zhu, Y. Sun, *Chem. Eng. J.* **2019**, *373*, 203–212.
- [235] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Inc., Eden Prairie, Minnesota **1995**.
- [236] Y. Oka, T. Yao, N. Yamamoto, Y. Ueda, A. Hayashi, *J. Solid State Chem.* **1993**, *105*, 271–278.
- [237] L. W. Finger, R. M. Hazen, *J. Appl. Phys.* **1980**, *51* 10, 5362–5367.
- [238] K. Nakamura, M. Yashima, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2008**, *148* 1–3, 69–72.
- [239] N. Peys, P. Adriaensens, S. Van Doorslaer, S. Gielis, E. Peeters, C. De Dobbelaere, S. De

-
- Gendt, A. Hardy, M. K. Van Bael, *Dalt. Trans.* **2014**, 43 33, 12614–12623.
- [240] T. H. Kim, B. Ramachandra, J. S. Choi, M. B. Saidutta, K. Y. Choo, S. D. Song, Y. W. Rhee, *Catal. Letters.* **2004**, 98 2–3, 161–165.
- [241] Ö. Bergström, T. Gustafsson, J. O. Thomas, *Solid State Ionics.* **1998**, 110 3–4, 179–186.
- [242] K. Waltersson, B. Forslund, K. A. Wilhelmi, S. Andersson, J. Galy, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1974**, 30 11, 2644–2652.
- [243] M. Liu, B. Su, Y. Tang, X. Jiang, A. Yu, *Adv. Energy Mater.* **2017**, 7 23.
- [244] S. Lee, I. N. Ivanov, J. K. Keum, H. N. Lee, *Sci. Rep.* **2016**, 6, 1–7.
- [245] D. B. McWhan, M. Marezio, J. P. Remeika, P. D. Dernier, *Phys. Rev. B.* **1974**, 10 2, 490–495.
- [246] J. L. Bronkema, A. T. Bell, *J. Phys. Chem. C.* **2008**, 112 16, 6404–6412.
- [247] W. C. Vining, J. Strunk, A. T. Bell, *J. Catal.* **2012**, 285 1, 160–167.
- [248] M. A. Smith, A. Zoelle, Y. Yang, R. M. Rioux, N. G. Hamilton, K. Amakawa, P. K. Nielsen, A. Trunschke, *J. Catal.* **2014**, 312, 170–178.
- [249] L. E. Briand, A. M. Hirt, I. E. Wachs, *J. Catal.* **2001**, 202 2, 268–278.
- [250] G. Rothenberg, *Catalysis - Concepts and Green Applications*, Vol. 22, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KFAA, Weinheim **2008**.
- [251] D. NIST Mass Spectrometry Data Center, William E. Wallace, in *NIST Chem. WebBook, NIST Stand. Ref. Database Number 69*, Gaithersburg MD **2022**.
- [252] L. J. Burcham, L. E. Briand, I. E. Wachs, *Langmuir.* **2001**, 17 20, 6175–6184.

8 Anhang

8.1 Experimentelle Details

8.1.1 Verwendete Chemikalien und Gase

Tabelle 21: Alphabetische Auflistung aller verwendeter Chemikalien und Materialien.

Substanz	Hersteller	Reinheit
Acetaldehyd	Acros Organics	> 99,5 %
Aceton	Fisher Chemicals	> 99,8 %
Ammoniumheptamolybdat	Merck	> 99 %
Ammoniummetavanadat	Carl Roth	> 99,8 %
Dimethoxymethan/Methylal	Acros Organics	> 99,5 %
Eisennitrat nonahydrat	Merck	> 98 %
Ethanol	Fisher	> 99 %
Ethylacetat	Carl Roth	> 99,5 %
Essigsäure	Acros Organics	> 99,8 %
Methanol	Carl Roth	> 99,95 %
Methylformiat	Sigma-Aldrich	99 %
Molekularsieb 3 Å	Carl Roth	-
Oxalsäure Dihydrat	Merck	> 99,5 %
Para-Formaldehyd	Alfa Aesar	97 %
Pluronic P123	BASF	-
Printex® 85	Orion Engineered Carbons	-
Pyrogene Kieselsäure	Sigma-Aldrich	-
Tetraethylorthosilikat	Sigma-Aldrich	> 99 %
Tetramethylammoniumhydroxid (10 Gew.%)	Sigma-Aldrich	-
Vanadiumcarbid	Alfa Aesar	> 99 %
Vanadium(IV)oxid	Thermo Scientific Alfa Aesar	99 %
Vanadium(V)oxid	Acros Organics	> 99,6 %
Vanadiumoxytriisopropoxid	Sigma-Aldrich	> 97 %

Tabelle 22: Auflistung der verwendeten Gase.

Gas	Hersteller	Reinheit
Helium	Westfalen	5.0
Sauerstoff	Westfalen	4.5
Stickstoff	Linde	5.0
Wasserstoff	Westfalen	5.0
Synthetische Luft	Westfalen	20,5 % O ₂ in N ₂
Kalibriergas Wasserstoff	Westfalen	7 % in He
Kalibriergas Sauerstoff	Westfalen	10 % in He
Kalibriergas CO	Westfalen	2 % in He
Kalibriergas CO ₂	Westfalen	4 % in He
Kalibriergas DME	Linde	2 % in He
Kalibriergas Ethen	Westfalen	2,5 % in He

8.1.2 Verwendete GC- und MS-Parameter

Tabelle 23: Temperaturprogramme der Öfen des Gaschromatographen.

Ofen 1 (Stabilwax-DA)		Ofen 2 (Shincarbon ST)	
<i>t</i> / min	<i>T</i> / °C	<i>t</i> / min	<i>T</i> / °C
0-3	35	0-5	40
3-20	35 → 200	5-11	40 → 290
20-32	200	11-27,5	290

Tabelle 24: Gasflüsse und Drücke des Gaschromatographen. Injektor 1 wird über Labsolutions gesteuert und ist druckgesteuert. Injektor 2 wird direkt über das Panel an Ofen 2 gesteuert und ist durchflussgesteuert.

Injektor 1			Injektor 2		
<i>t</i> / min	Result. \dot{V} / ml min ⁻¹	<i>p</i> / bar	<i>t</i> / min	\dot{V} / ml min ⁻¹	Result. <i>P</i> / bar
0-2	2,4	2	0-2	6	0,2
2-27	1,3	2 → 1,35	2-21	10	0,2 → 3
27-32	2,4	1,35 → 2	21-28	0,7	3 → 0,9

Tabelle 25: Sonstige Parameter des Gaschromatographen.

Parameter	Wert
Temperatur Ventilbox / °C	160
FID Temperatur / °C	250
FID Makeup Gas / ml min ⁻¹	25
FID H ₂ -Fluss / ml min ⁻¹	40
FID SynLuft-Fluss / ml min ⁻¹	400
WLD Temperatur / °C	200
WLD Makeup Gas / ml min ⁻¹	8

Tabelle 26: Schaltzeiten des Probenahmeventils (91) und des 4-Wege-Ventils (92) im Gaschromatographen.

<i>t</i> / min	6-Wege-Ventil (91)	4-Wege-Ventil (92)
0-0,1	A	B
0,1-0,5	B	B
0,5-2,5	A	B
2,5-29,9	A	A
29,9-Ende	A	B

Tabelle 27: Retentionszeiten der im Gaschromatographen kalibrierten Substanzen.

FID		WLD	
Substanz	Retentionszeit / min	Substanz	Retentionszeit / min
Acetaldehyd	1,9	O ₂	3,8
Ethylacetat	2,4	CO	4,2
Ethanol	2,7	CO ₂	7,2
Essigsäure	10,5	Ethen	8,8

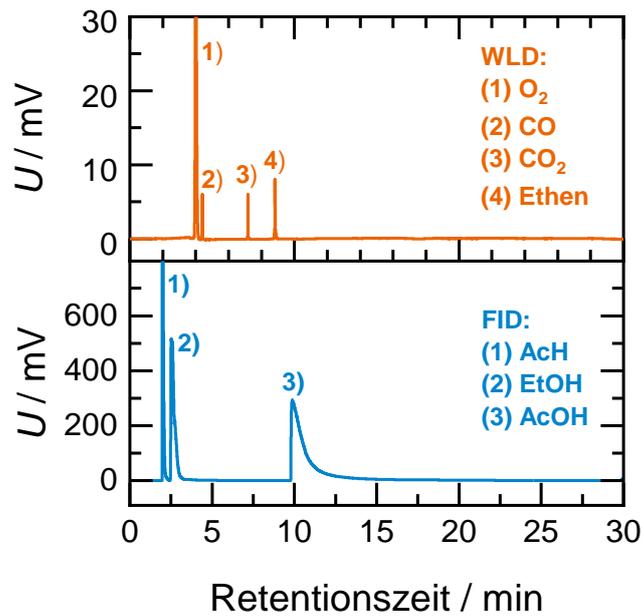


Abbildung 99: Beispielchromatogramme eines Gemisches bestehend aus O₂, CO, CO₂, Ethen, Acetaldehyd (AcH), Ethanol (EtOH) und Essigsäure (AcOH). Gezeigt wird das Signal des WLDs (orange) und des FIDs (blau) gegen die Retentionszeit.

Tabelle 28: Verwendete Parameter des Quadrupol-Massenspektrometers.

Parameter	Wert
Temperatur Gaseinlass	160 °C
SEV-Spannung	1050 V
Dwell / Scan-Geschwindigkeit	0,5 s bei stationären Experimenten; 0,02 s bei Puls-Experimenten
Resolution	25
Amplifier Mode	Auto D
Pause Cal.	2.0

Tabelle 29: Verwendete Parameter der Ionenquelle des Quadrupol-Massenspektrometers.

Parameter	Wert
Cathode	70 V
Focus	12 V
Field Axis	10 V
Extraction	200 V
Deflection	200 V
Emission Current	0,8 mA
Emission Protect	4,5 A

Tabelle 30: Teil 1 der für Methanol-ODH-Experimente verwendeten Kalibriermatrix für das Quadrupol-Massenspektrometer. Gezeigt werden die gemessenen m/Z und die jeweiligen Kalibrierfaktoren der einzelnen Komponenten für jedes m/Z .

	2	4	15	18	28	29	30	31
He	0	1,0000	0	0	0	0	0	0
H ₂	3,4970	0	0	0	0	0	0	0
O ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O	0	0	0	1,3060	0	0	0	0
CO	0	0	0	0	1,4160	0,0158	0	0
CO ₂	0	0	0	0	0,1196	0,0013	0	0
MeOH	0,0540	0	0,3309	0,0239	0,0721	0,5216	0,0809	0,8008
FAld	0,0574	0	0,0028	0,0111	0,2998	0,8909	0,6713	0,0144
DME	0,0027	0	0,7793	0,0054	0,0187	0,8323	0,0328	0,0722
MF	0,0172	0	0,3695	0,0046	0,0921	0,6666	0,0798	1,1230
DMM	0,0062	0	0,8175	0,0018	0,0229	0,7548	0,0447	0,2186

Tabelle 31: Teil 2 der für Methanol-ODH-Experimente verwendeten Kalibriermatrix für das Quadrupol-Massenspektrometer. Gezeigt werden die gemessenen m/Z und die jeweiligen Kalibrierfaktoren der einzelnen Komponenten für jedes m/Z .

	32	43	44	45	46	47	60	75
He	0	0	0	0	0	0	0	0
H ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
O ₂	1,0560	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	0	0	0	0	0	0	0	0
CO ₂	0	0	1,2010	0,0141	0,0049	0	0	0
MeOH	0,5728	0	0	0	0	0	0	0
FAld	0,0142	0	0	0	0	0	0	0
DME	0,0014	0,0174	0,0083	1,1260	0,5272	0,0132	0	0
MF	0,4290	0,0010	0,0214	0,0149	0,0004	0,0003	0,2962	0
DMM	0,0147	0,0129	0,0393	1,6750	0,0395	0,0696	0,0002	0,5041

Tabelle 32: Teil 1 der für Ethanol-ODH-Experimente verwendeten Kalibriermatrix für das Quadrupol-Massenspektrometer. Gezeigt werden die gemessenen m/Z und die jeweiligen Kalibrierfaktoren der einzelnen Komponenten für jedes m/Z .

	2	4	15	18	25	26	27	28	30	31
He	0	1,0000	0	0	0	0	0	0	0	0
H ₂	3,4970	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O	0	0	0	1,3060	0	0	0	0	0	0
CO	0	0	0	0	0	0	1,4160	0,0158	0	0
CO ₂	0	0	0	0	0	0	0,1196	0,0013	0	0
EtOH	0,0431	0	0,1783	0,0797	0,0289	0,1406	0,2999	0,1488	0,0790	1,2510
AcH	0,0108	0	0,4867	0,0047	0,0357	0,0767	0,0368	0,0310	0,0102	0,0024
AcOH	0,0100	0	0,4503	0,0590	0,0087	0,0094	0,0046	0,0683	0,0050	0,0407
EtOAc	0,0066	0	0,5080	0,0083	0,0063	0,0808	0,2768	0,1185	0,0285	0,0366
Ethen	0,0047	0	0,0083	0	0,1626	0,8261	0,8124	1,3610	0,0002	0

Tabelle 33: Teil 2 der für Ethanol-ODH-Experimente verwendeten Kalibriermatrix für das Quadrupol-Massenspektrometer. Gezeigt werden die gemessenen m/Z und die jeweiligen Kalibrierfaktoren der einzelnen Komponenten für jedes m/Z .

	32	43	44	45	46	60	61	70	88
He	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O ₂	1,0560	0	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO ₂	0	0	1,2010	0,0141	0,0049	0	0	0	0
EtOH	0,0184	0,1038	0,0345	0,4031	0,2201	0	0	0	0
AcH	0,0025	0,2224	0,3850	0,0092	0,0009	0	0	0	0
AcOH	0,0104	0,6209	0,0431	0,5546	0,0086	0,2694	0,0068	0	0
EtOAc	0,0073	2,1730	0,0623	0,3067	0,0075	0,0122	0,1812	0,1132	0,0586
Ethen	0	0	0	0	0	0	0	0	0

8.1.3 Verwendete MFC- und Sättiger-Einstellungen

Tabelle 34: Einstellungen der MFCs und Sättigertemperaturen für stationäre Ethanol- bzw. Methanol-ODH-Experimente mit 5 Vol.-% Ethanol bzw. 10 Vol.-% Methanol und 10 Vol.-% O₂.

Ethanol-ODH		Methanol-ODH	
MFC 1	9 ml min ⁻¹ (STP) He	MFC 1	6 ml min ⁻¹ (STP) He
MFC 6	2 ml min ⁻¹ (STP) O ₂	MFC 6	2 ml min ⁻¹ (STP) O ₂
MFC 8	8 ml min ⁻¹ (STP) He	MFC 7	10 ml min ⁻¹ (STP) He
T (Sättigerpaar 2)	31 / 32,5 °C	T (Sättigerpaar 1)	25 / 26,5 °C

Tabelle 35: Einstellungen der MFCs und Temperaturen der Sättiger für Ethanol- bzw. Methanol-Pulsexperimente.

Ethanol-ODH		Methanol-ODH	
MFC 1	10 ml min ⁻¹ (STP) He	MFC 1	10 ml min ⁻¹ (STP) He
MFC 2	10 ml min ⁻¹ (STP) He	MFC 2	10 ml min ⁻¹ (STP) He
MFC 3	10 ml min ⁻¹ (STP) He	MFC 3	10 ml min ⁻¹ (STP) He
MFC 9	8 ml min ⁻¹ (STP) He	MFC 9	8 ml min ⁻¹ (STP) He
T (Sättigerpaar 1)	39 / 40,5 °C	T (Sättigerpaar 1)	25 / 26,5 °C

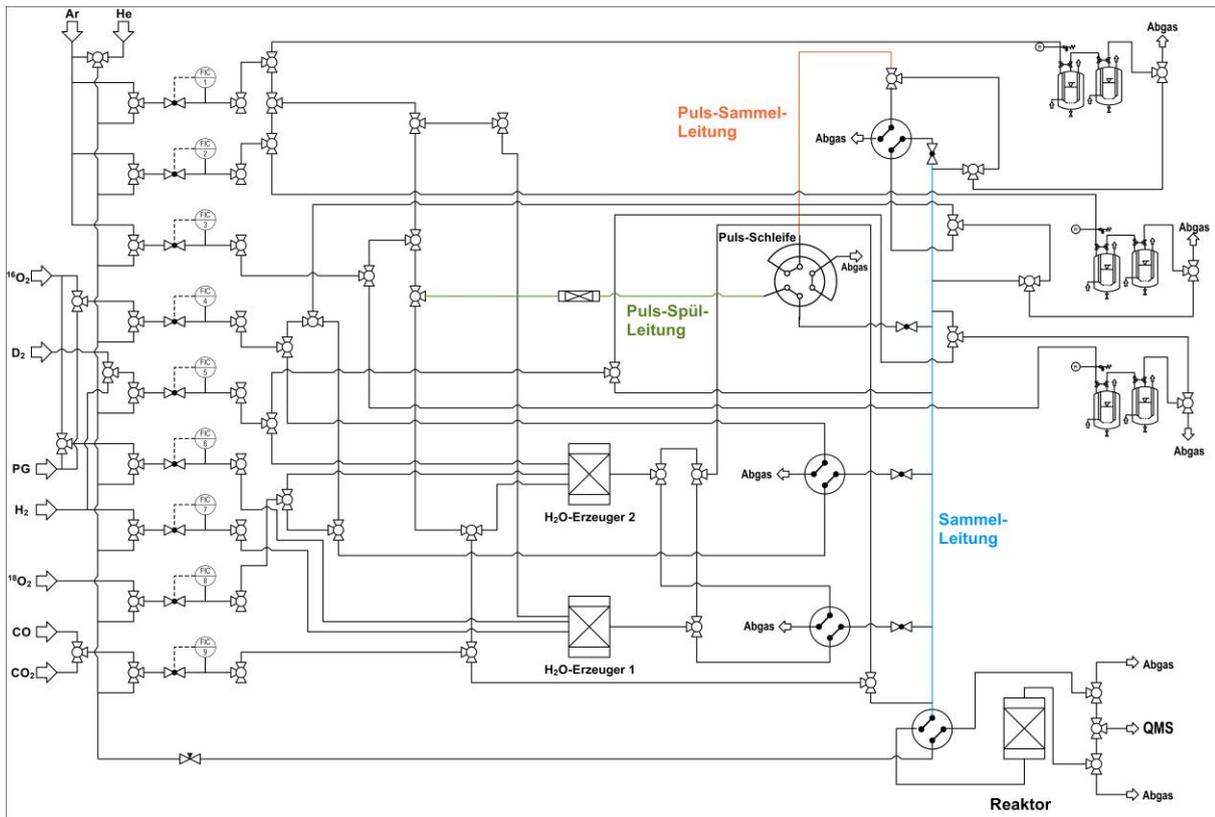


Abbildung 100: Vereinfachtes Fließbild der für die Puls-Experimente verwendeten Versuchsanlage.

8.2 Ergebnisteil

8.2.1 Charakterisierung der Referenzmaterialien

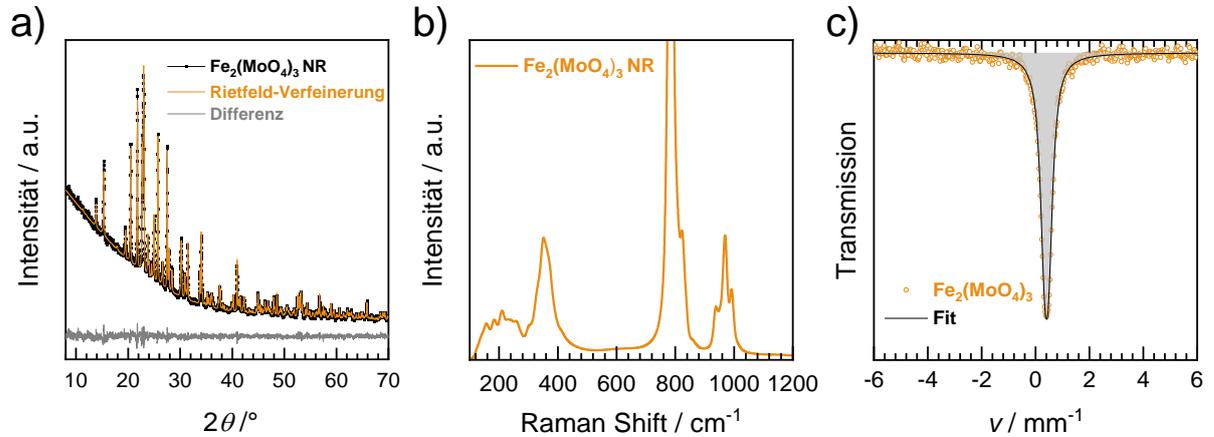


Abbildung 101: Post mortem Charakterisierung des Eisenmolybdatkatalysators nach der stationären Temperaturvariation in der Ethanol-ODH. **a)** Röntgenpulverdiffraktogramm mit Rietfeld-Verfeinerung, **b)** Raman-Spektrum (514,5 nm) und **c)** Raumtemperatur-Mößbauerspektrum.

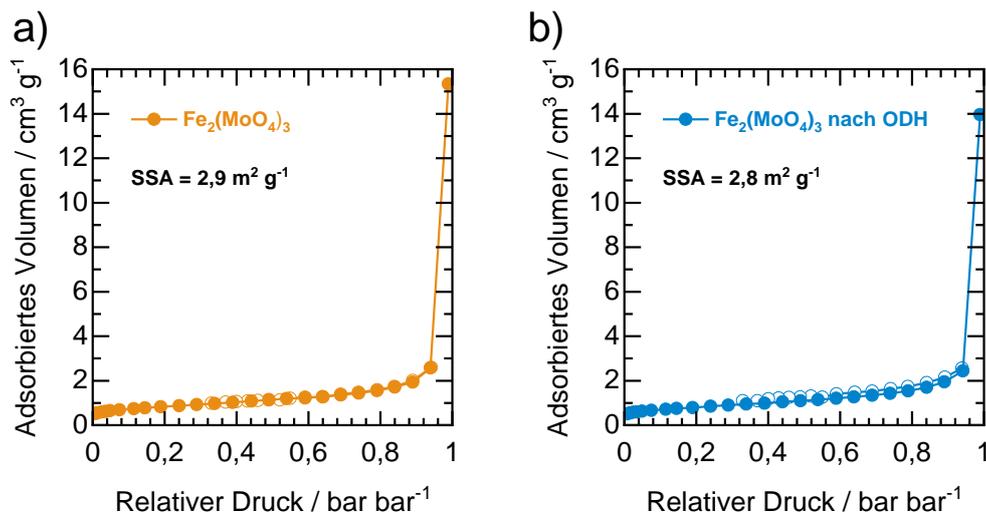


Abbildung 102: N_2 -Physi sorptionsmessungen sowie die nach der MBET-Methode bestimmten spezifischen Oberflächen des Eisenmolybdatkatalysators: **a)** Synthetisiertes $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ und **b)** $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ nach der Verwendung als Katalysator in der Ethanol-ODH (geschlossene Symbole: Adsorption, offene Symbole: Desorption).

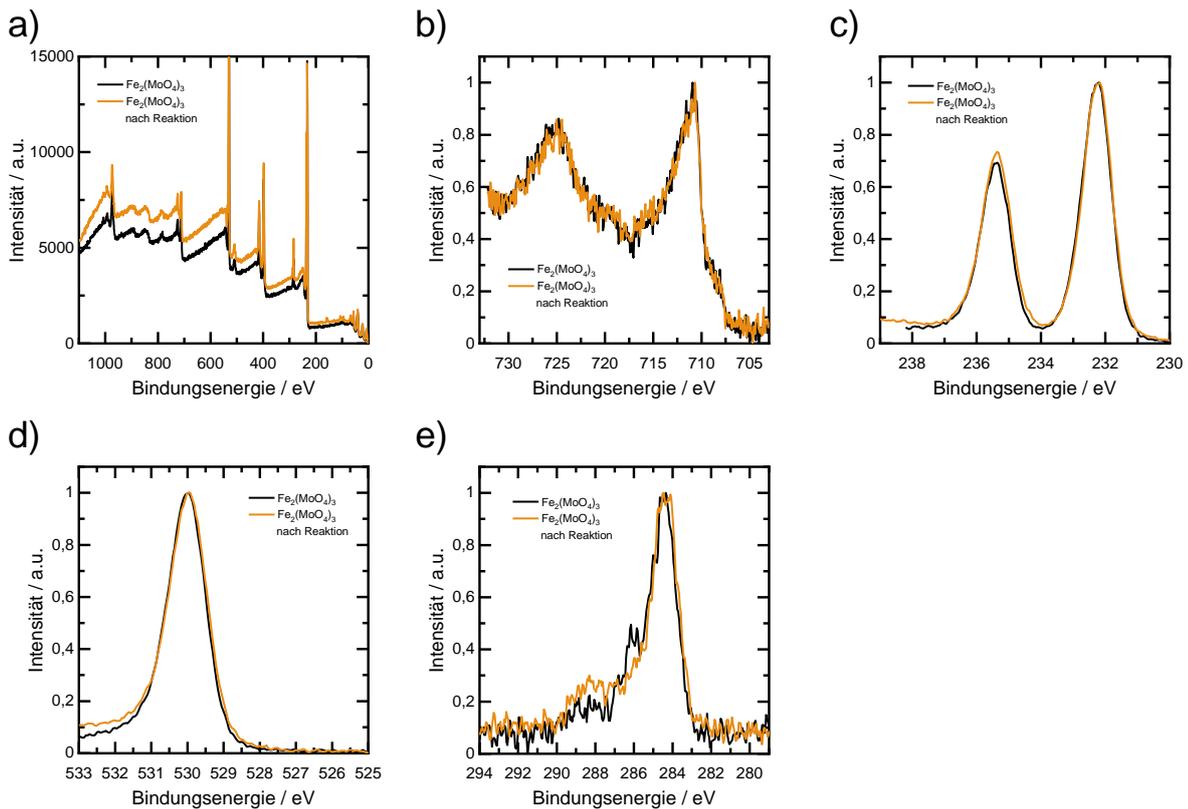


Abbildung 103: XPS-Spektren der $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Katalysatoren vor und nach der Anwendung als Katalysator in der ODH von Ethanol: **a)** Übersichtsspektren, **b)** hochauflösende Spektren der Fe 2p-Region, **c)** hochauflösende Spektren der Mo 3d-Region, **d)** hochauflösende Spektren der O 1s-Region und **e)** hochauflösende Spektren der C 1s-Region.

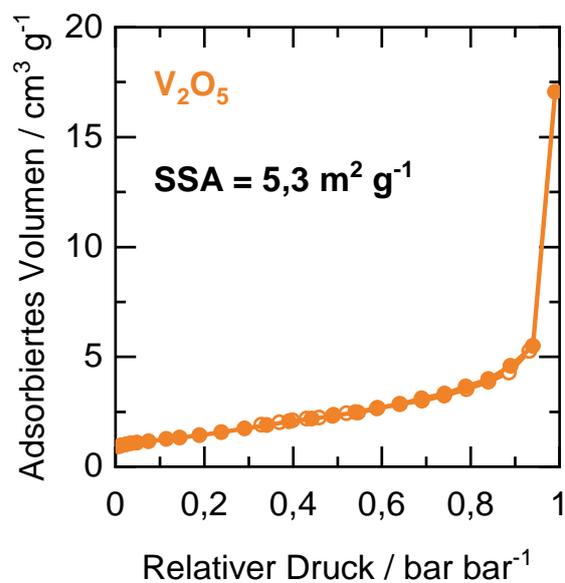


Abbildung 104: N_2 -Physi sorptionsisotherme sowie die nach der MBET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche des V_2O_5 (geschlossene Symbole: Adsorption, offene Symbole: Desorption).

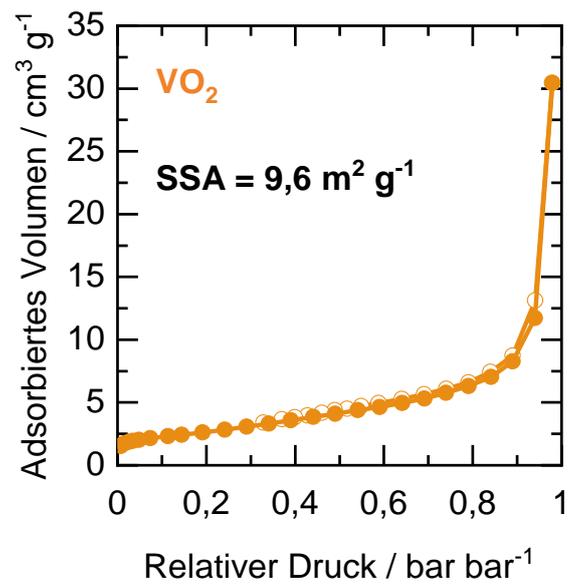


Abbildung 105: N₂-Physisorptionsisotherme sowie die nach der MBET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche des VO₂ (geschlossene Symbole: Adsorption, offene Symbole: Desorption).

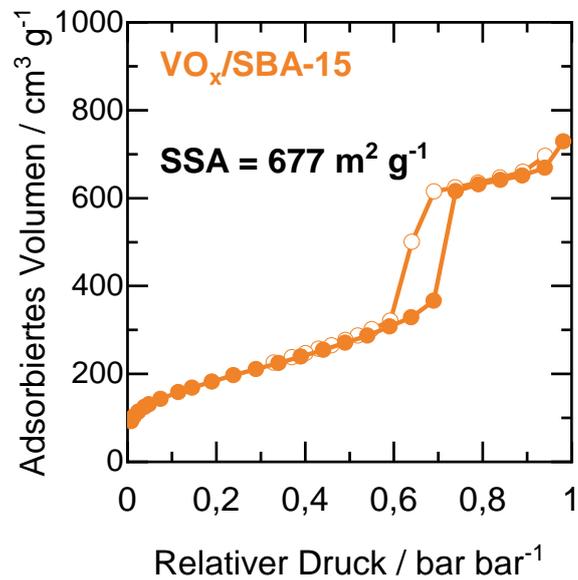


Abbildung 106: N₂-Physisorptionsisotherme sowie die nach der MBET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche des VO_x/SBA-15 (geschlossene Symbole: Adsorption, offene Symbole: Desorption).

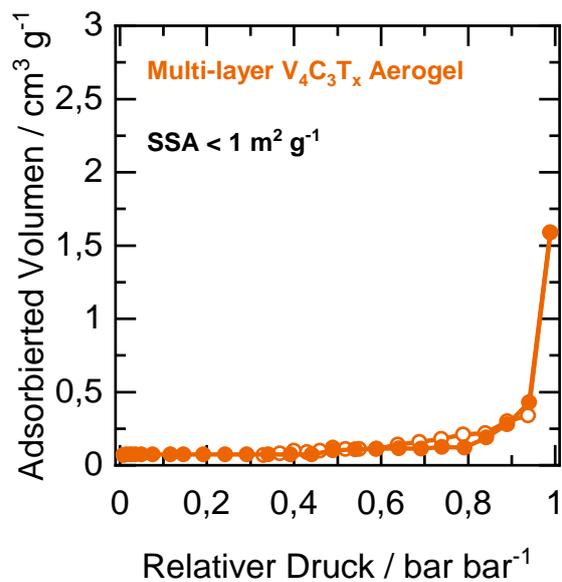


Abbildung 107: N_2 -Physisorptionsisotherme sowie die nach der MBET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche des multi-layer $V_4C_3T_x$ -MXens (geschlossene Symbole: Adsorption, offene Symbole: Desorption).

8.2.2 Charakterisierung und Katalyse der Ruß-abgeleiteten Vanadiumcarbide

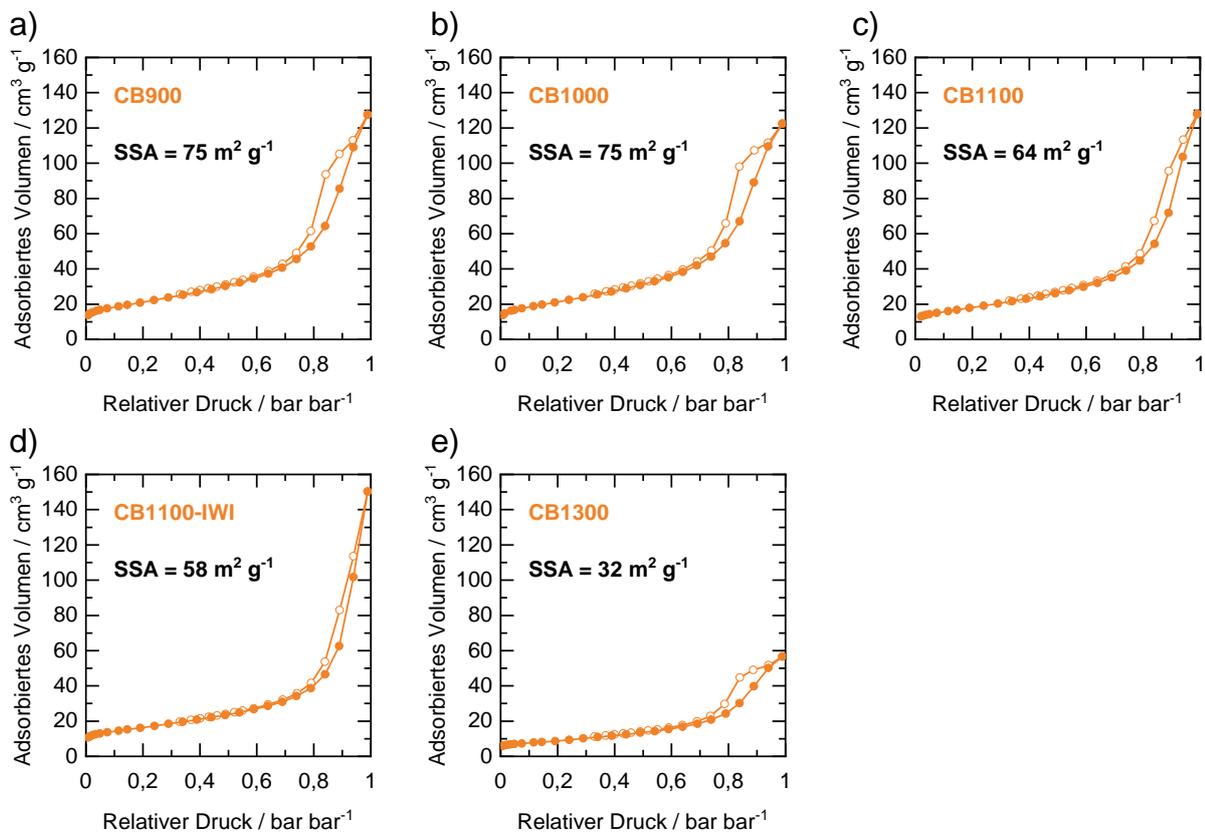


Abbildung 108: N_2 -Physisorptionsisotherme der Ruß-abgeleiteten Vanadiumcarbide: **a)** CB900, **b)** CB1000, **c)** CB1100, **d)** CB1100-IWI und **e)** CB1300 (geschlossene Symbole: Adsorption, offene Symbole: Desorption).

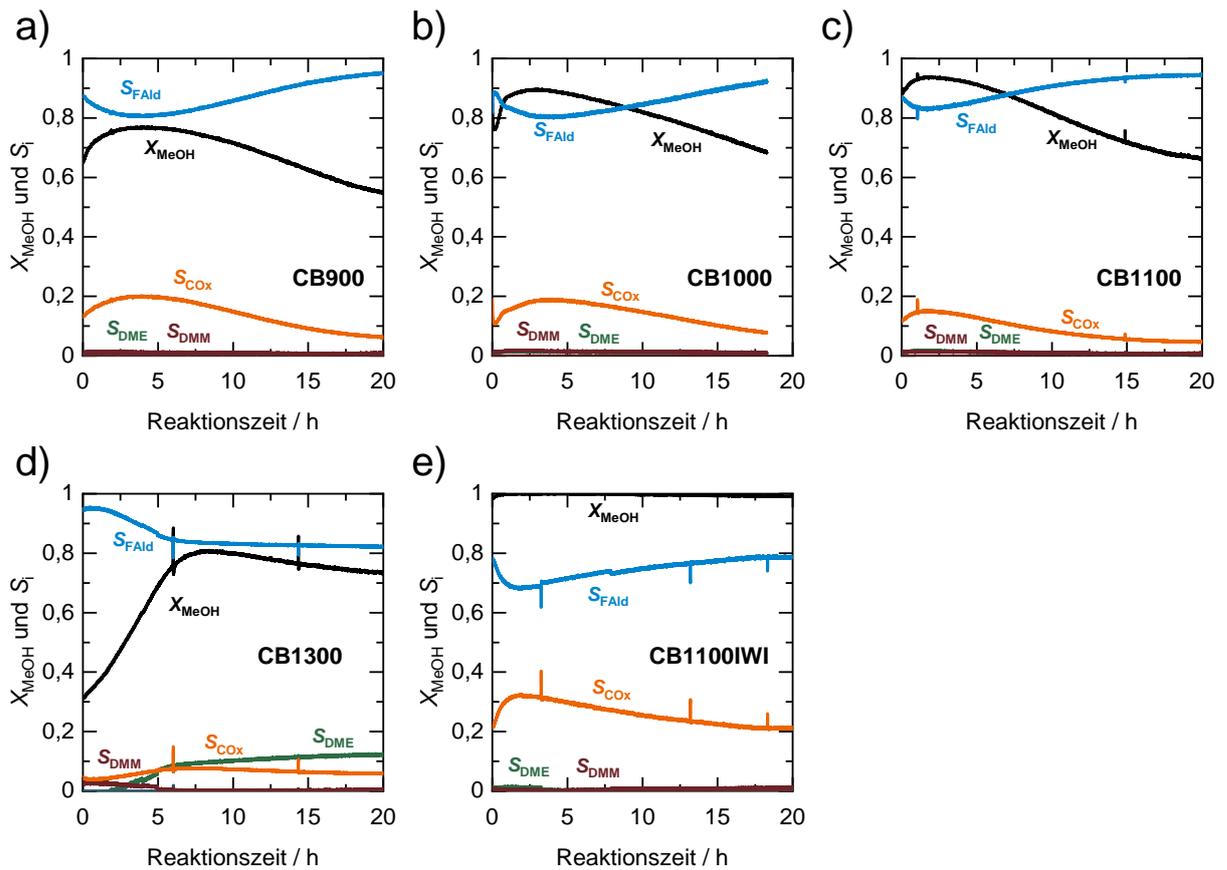


Abbildung 109: Umsatz an Methanol (MeOH) und Selektivitäten zu Formaldehyd (FAld), Dimethylether (DME), Dimethoxymethan (DMM) und CO_x während einer stationären Methanol-ODH-Messung bei 300 °C an jeweils 50 mg der Ruß-abgeleiteten Vanadiumcarbid: **a)** CB900, **b)** CB1000, **c)** CB1100, **d)** CB1300 und **e)** CB1100-IWI. (10 Vol.-% MeOH, 10 Vol.-% O₂, Rest: He; Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP), $m_{\text{kat}} = 50 \text{ mg}$).

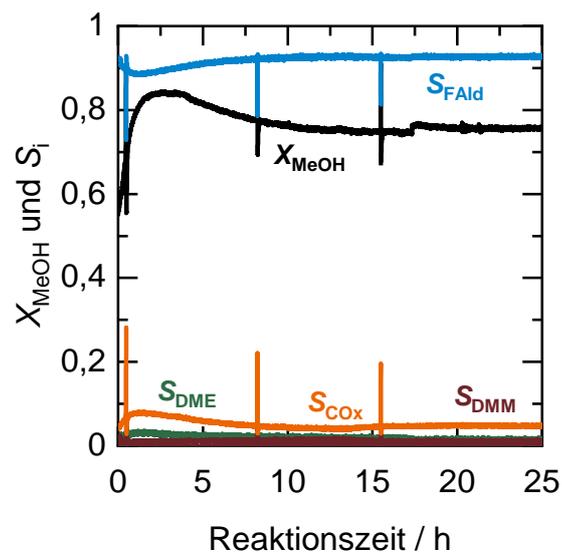


Abbildung 110: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes an Methanol sowie der Selektivitäten zu Formaldehyd (FAld), Dimethylether (DME), Dimethoxymethan (DMM) und CO_x während der *in situ*-Aktivierung von 15 mg CB1100-IWI bei 300 °C. (10 Vol.-% MeOH, 10 Vol.-% O₂, Rest: He; Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP), $m_{\text{kat}} = 15 \text{ mg}$)

8.2.3 Charakterisierung des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids und des $V_4C_3T_x/SiO_2$

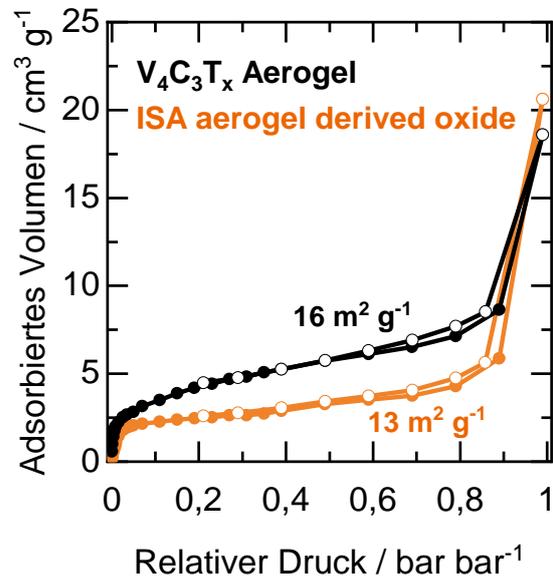


Abbildung 111: Ar-Physisorptionsisotherme sowie nach der MBET-Methode ermittelten spezifischen Oberflächen für das $V_4C_3T_x$ -MXen-Aerogel sowie des Aerogel-abgeleiteten Oxids (geschlossene Symbole: Adsorption, offene Symbole: Desorption).

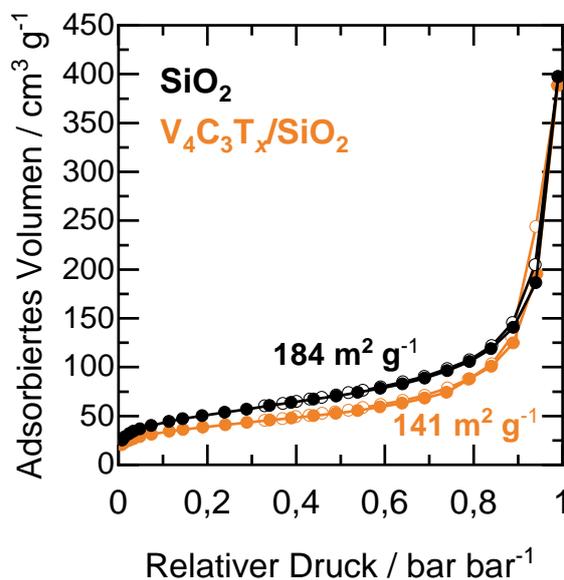


Abbildung 112: N_2 -Physisorptionsisotherme sowie die nach der MBET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche der pyrogenen Kieselsäure (schwarz) und des $V_4C_3T_x/SiO_2$ (orange) (geschlossene Symbole: Adsorption, offene Symbole: Desorption).

8.2.4 Vergleich der Katalysatorsysteme

Tabelle 36: Mittels ICP-OES ermittelte Massenanteile an Vanadium (bzw. Molybdän für $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$).

Katalysator	Massenanteil V bzw. Mo / Gew.-%
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	49,0
V_2O_5	55,8
VO_2	61,3
$\text{VO}_x/\text{SBA-15}$	5,7
CB1100-IWI	63,7
Multi-layer $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x\text{-MXen}$	75,3
$\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x\text{-Aerogel}$	56,8
$\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x/\text{SiO}_2$	5,6

Tabelle 37: Berechnung der WEISZ-PRATER-Kriterien der Methanol- und Ethanol-ODH an den Referenzmaterialien.

Substrat	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$		V_2O_5		VO_2		$\text{VO}_x/\text{SBA-15}$	
	MeOH	EtOH	MeOH	EtOH	MeOH	EtOH	MeOH	EtOH
$T / ^\circ\text{C}$	300	280	300	280	300	280	300	280
$c_0 / \text{mol m}^{-3}$	2,05	1,14	2,05	1,14	2,05	1,14	2,05	1,14
$r_{\text{beob}} / 10^{-3} \text{mol s}^{-1} \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1}$	10,3	6,8	35,1	20,8	60,2	35,3	2,9	6,8
$\rho_{\text{Kat}} / \text{kg m}^{-3}$	398,1	398,1	497,6	497,6	398,1	398,1	55,7	55,7
$D_{\text{He,Alkohol}} / 10^{-4} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	1,53	1,26	1,53	1,26	1,53	1,26	1,53	1,26
$D_{\text{eff}} / 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	1,53	1,26	1,53	1,26	1,53	1,26	1,53	1,26
n	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
$l_c = \frac{V_{\text{cat}}}{A_{\text{cat}}} / 10^{-7} \text{m}$	8,66	8,66	3,79	3,79	2,62	2,62	0,27	0,27
ψ	$6 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 38: Berechnung der WEISZ-PRATER-Kriterien der Methanol- und Ethanol-ODH an multi-layer $V_4C_3T_x$, ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid, $V_4C_3T_x/SiO_2$ und CB1100-IWI-A.

Substrat	Multi-layer $V_4C_3T_x$		ISA Aerogel-abgeleitetes Oxid		$V_4C_3T_x/SiO_2$		CB1100-IWI-A	
	MeOH	EtOH	MeOH	EtOH	MeOH	EtOH	MeOH	EtOH
$T / ^\circ C$	300	280	300	280	300	280	300	280
$c_0 / \text{mol m}^{-3}$	2,05	1,14	2,05	1,14	2,05	1,14	2,05	1,14
$r^{beob} / 10^{-3} \text{mol s}^{-1} \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1}$	8,8		151,7	135,3	19,3	11,6	61,5	46,1
$\rho_{\text{Kat}} / \text{kg m}^{-3}$	398,1	398,1	9,9	9,9	49,8	49,8	59,7	59,7
$D_{\text{He,Alkohol}} / 10^{-4} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	1,53	1,26	1,53	1,26	1,53	1,26	1,53	1,26
$D_{\text{eff}} / 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	1,53	1,26	1,53	1,26	1,53	1,26	1,53	1,26
n	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
$l_c = \frac{V_{\text{cat}}}{A_{\text{cat}}} / 10^{-7} \text{m}$	35,8	35,8	0,01	0,01	1,4	1,4	2,88	2,88
ψ	$9 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$

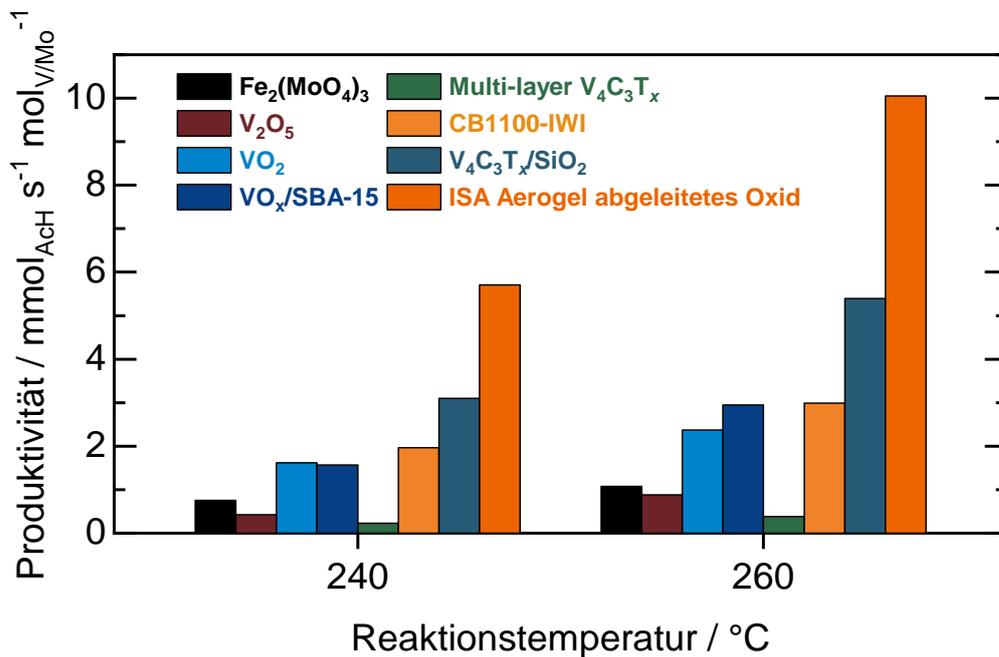


Abbildung 113: Auf die Stoffmenge an Vanadium (Mo bei $Fe_2(MoO_4)_3$) bezogene Produktivitäten der Referenzmaterialien $Fe_2(MoO_4)_3$, V_2O_5 , VO_2 und $VO_x/SBA-15$ sowie der neuen Katalysatoren multi-layer $V_4C_3T_x$, CB1100-IWI-A, $V_4C_3T_x/SiO_2$ und des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids für die ODH von Ethanol zu Acetaldehyd bei 240 und 260 °C. (5 Vol.-% EtOH, 10 Vol.-% O_2 , Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP))

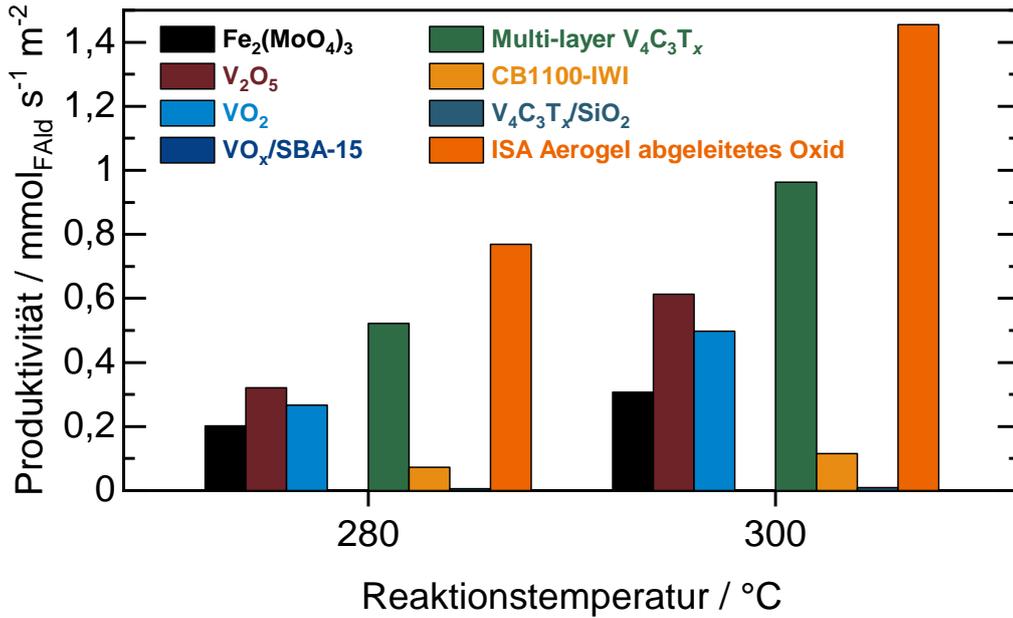


Abbildung 114: Auf die Katalysatoroberfläche bezogene Produktivitäten der Referenzmaterialien Fe₂(MoO₄)₃, V₂O₅, VO₂ und VO_x/SBA-15 sowie der neuen Katalysatoren multi-layer V₄C₃T_x, CB1100-IWI-A, V₄C₃T_x/SiO₂ und des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids für die ODH von Methanol zu Formaldehyd bei 280 und 300 °C. (10 Vol.-% MeOH, 10 Vol.-% O₂, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP))

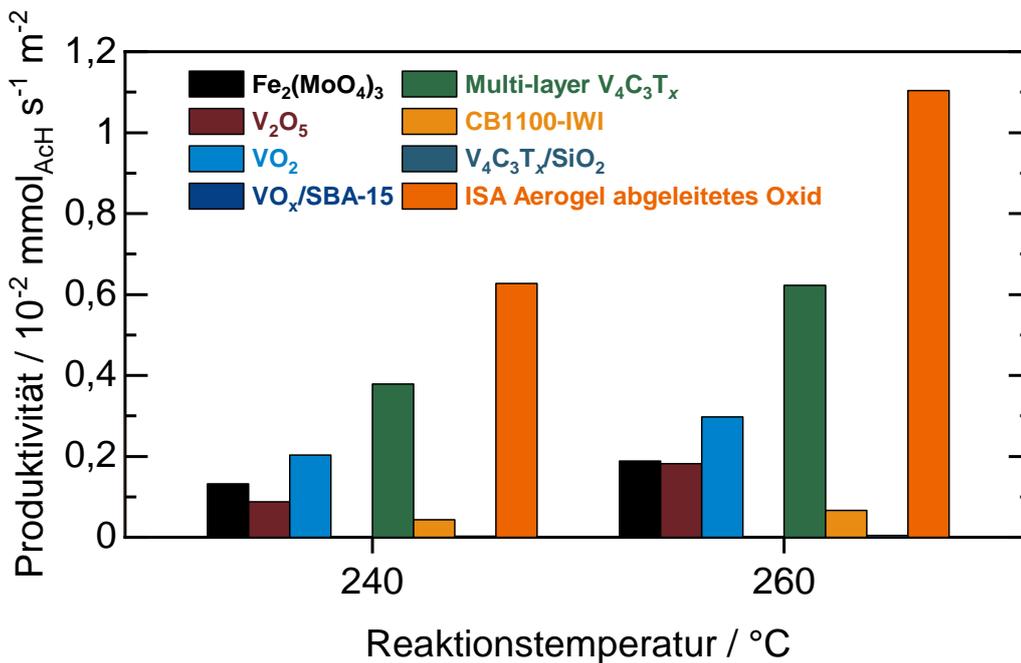


Abbildung 115: Auf Katalysatoroberfläche bezogene Produktivitäten der Referenzmaterialien Fe₂(MoO₄)₃, V₂O₅, VO₂ und VO_x/SBA-15 sowie der neuen Katalysatoren multi-layer V₄C₃T_x, CB1100-IWI-A, V₄C₃T_x/SiO₂ und des ISA Aerogel-abgeleiteten Oxids für die ODH von Ethanol zu Acetaldehyd bei 240 und 260 °C. (5 Vol.-% EtOH, 10 Vol.-% O₂, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP))

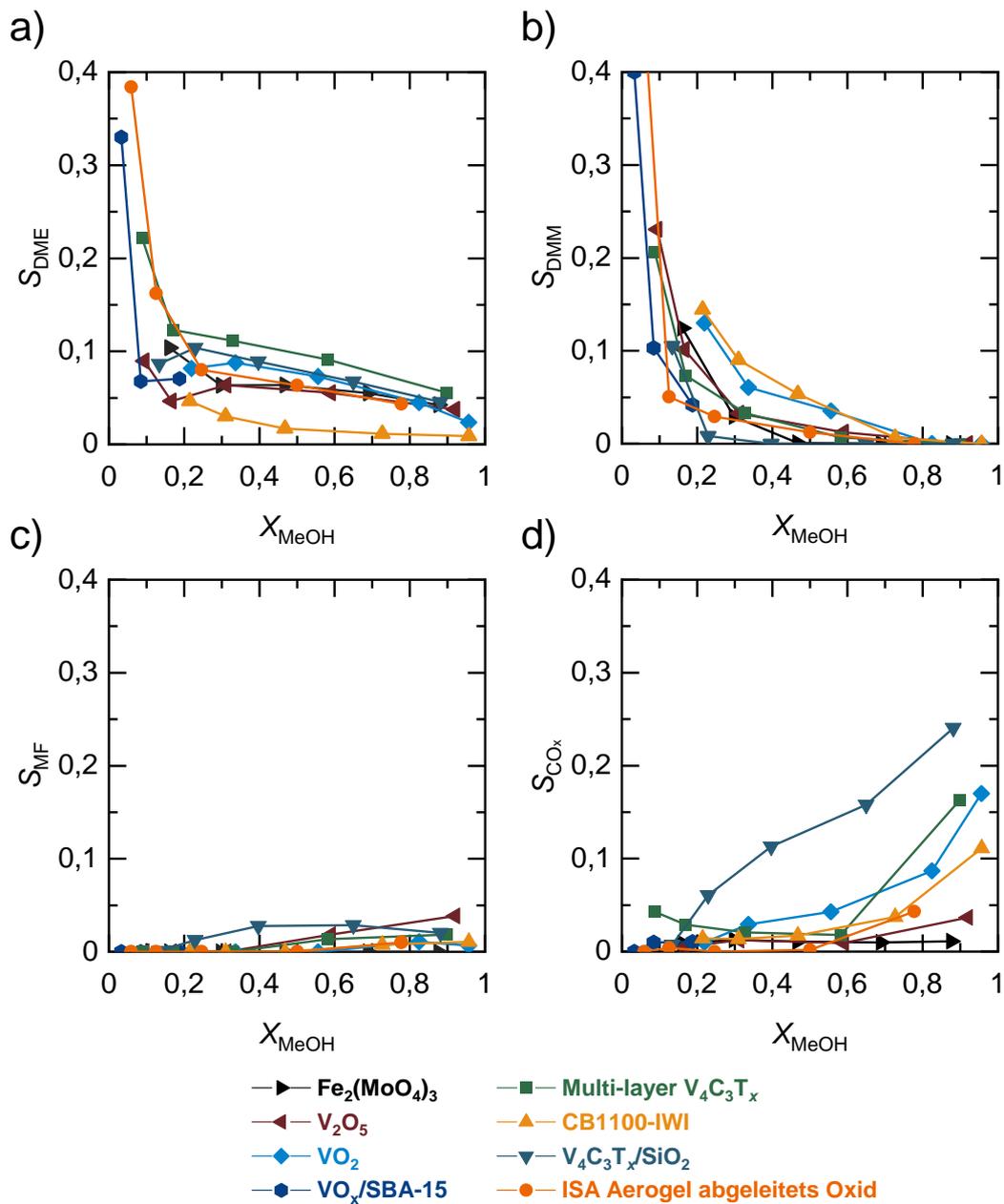


Abbildung 116: Umsatz-Selektivitätsdiagramme der Methanol-ODH an den Referenzmaterialien $Fe_2(MoO_4)_3$, V_2O_5 , VO_2 und $VO_x/SBA-15$ sowie an den neuen Katalysatorsysteme multi-layer $V_4C_3T_x$, CB1100-IWI-A, $V_4C_3T_x/SiO_2$ und ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid. **a)** Dimethylether-Selektivität, **b)** Dimethoxymethan-Selektivität, **c)** Methylformiat-Selektivität und **d)** CO_x -Selektivität gegen den Umsatz an Methanol (MeOH). (10 Vol.-% MeOH, 10 Vol.-% O_2 , Rest: He, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP)).

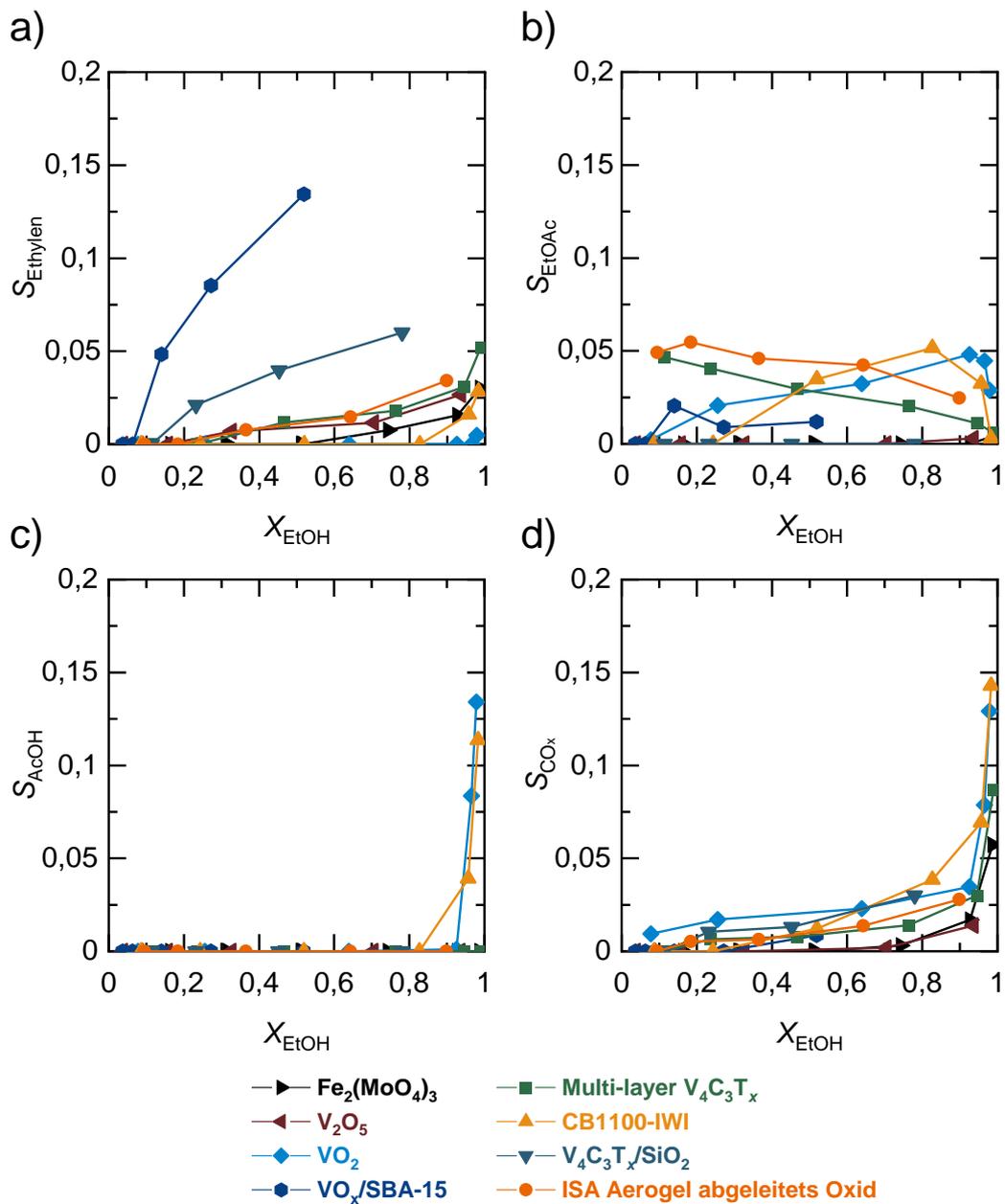


Abbildung 117: Umsatz-Selektivitätsdiagramme der Ethanol-ODH an den Referenzmaterialien $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, V_2O_5 , VO_2 und $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ sowie an den neuen Katalysatorsysteme multi-layer $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$, CB1100-IWI-A, $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x/\text{SiO}_2$ und ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid. **a)** Ethylen-Selektivität, **b)** Ethylacetat-Selektivität, **c)** Essigsäure-Selektivität und **d)** CO_x -Selektivität gegen den Umsatz an Ethanol (EtOH). (5 Vol.-% EtOH, 10 Vol.-% O_2 , Rest: He, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP)).

Tabelle 39: Zusammenfassung der benötigten Größen zur Berechnung des WEISZ-PRATER-Kriteriums für die stationären kinetischen Experimente an ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid.

	Methanol ODH	Ethanol ODH
T	280 °C	260 °C
c_0	2,20 mol m ⁻³	1,14 mol m ⁻³
r_{beob}	0,0669 mol s ⁻¹ kg _{Kat} ⁻¹	0,0876 mol s ⁻¹ kg _{Kat} ⁻¹
ρ_{Kat}	11,14 kg m ⁻³	11,14 kg m ⁻³
$D_{He,Alkohol}$	$1,53 \cdot 10^{-4}$ m ² s ⁻¹	$1,26 \cdot 10^{-4}$ m ² s ⁻¹
D_{eff}	$1,53 \cdot 10^{-5}$ m ² s ⁻¹	$1,26 \cdot 10^{-5}$ m ² s ⁻¹
n	0,3	0,3
$l_c = \frac{V_{cat}}{A_{cat}}$	$8,97 \cdot 10^{-6}$ m	$8,97 \cdot 10^{-6}$ m
ψ	$6,17 \cdot 10^{-7}$	$2,81 \cdot 10^{-6}$

8.2.5 Temperaturprogrammierte Oberflächenreaktionen

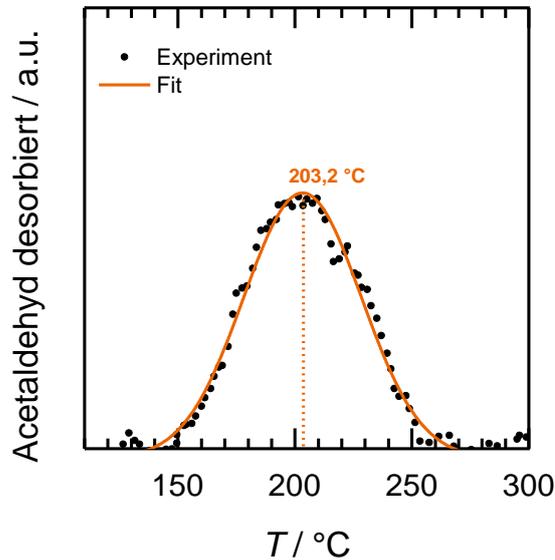


Abbildung 118: Experimentelle Daten der Acetaldehyd-Desorption an ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid mit einer Heizrate von 15 °C min sowie die daran gefittete Gauß-Funktion zur Bestimmung der Temperatur des Maximums des Formaldehyd-Signals bei 203,2 °C.

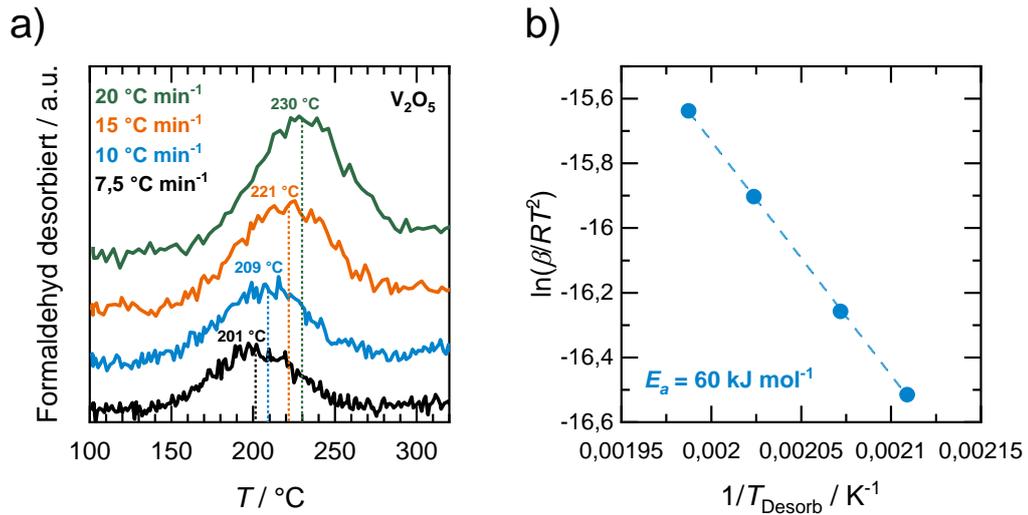


Abbildung 119: a) Formaldehyd-Signal während Methanol-TPSR-Experimenten mit 15 mg V_2O_5 und Heizraten von 7,5, 10, 15 und 20 $^{\circ}C\ min^{-1}$ und b) Bestimmung der Aktivierungsenergie der Formaldehyd-Desorption nach der REDHEAD-Gleichung durch Variation der Heizrate β . (Methanol-Adsorption bei 100 $^{\circ}C$, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP) He).

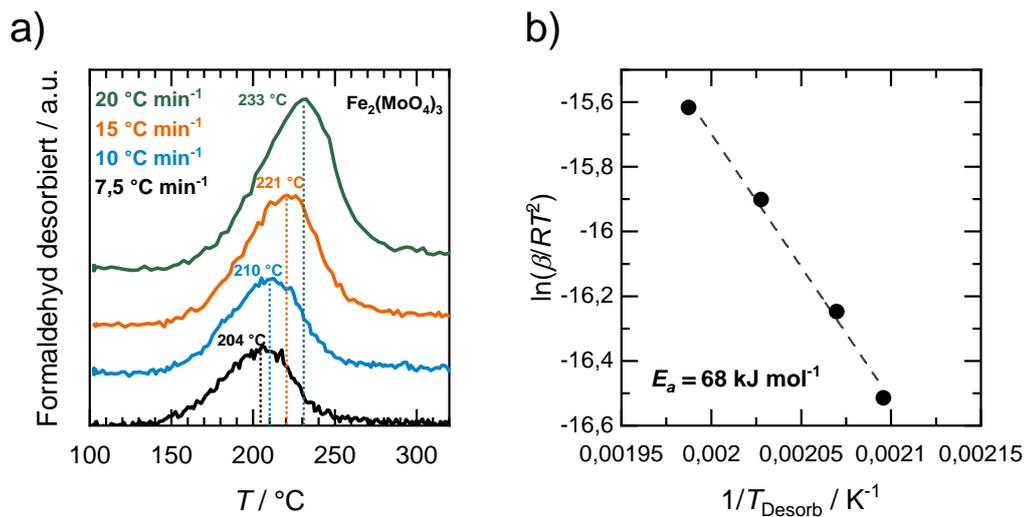


Abbildung 120: a) Formaldehyd-Signal während Methanol-TPSR-Experimenten mit 15 mg $Fe_2(MoO_4)_3$ und Heizraten von 7,5, 10, 15 und 20 $^{\circ}C\ min^{-1}$ und b) Bestimmung der Aktivierungsenergie der Formaldehyd-Desorption nach der REDHEAD-Gleichung durch Variation der Heizrate β . (Methanol-Adsorption bei 100 $^{\circ}C$, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP) He).

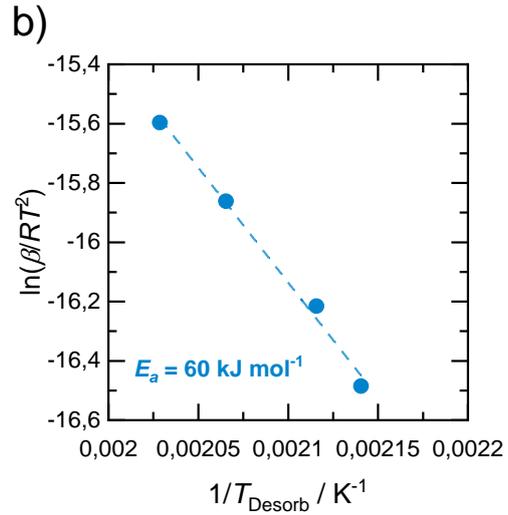
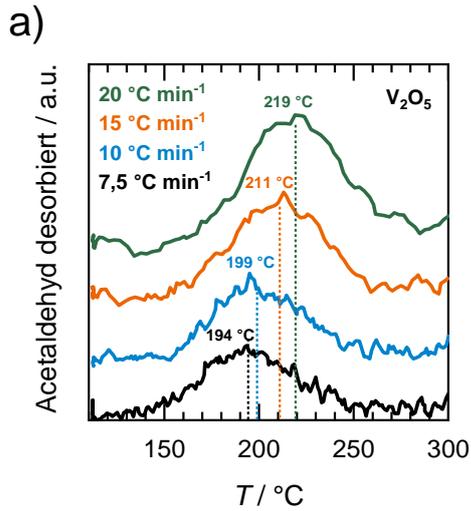


Abbildung 121: a) Acetaldehyd-Signal während Ethanol-TPSR-Experimenten mit 15 mg V_2O_5 und Heizraten von 7,5, 10, 15 und 20 °C min^{-1} und b) Bestimmung der Aktivierungsenergie der Acetaldehyd-Desorption nach der REDHEAD-Gleichung durch Variation der Heizrate β . (Ethanol-Adsorption bei 100 °C , Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP) He).

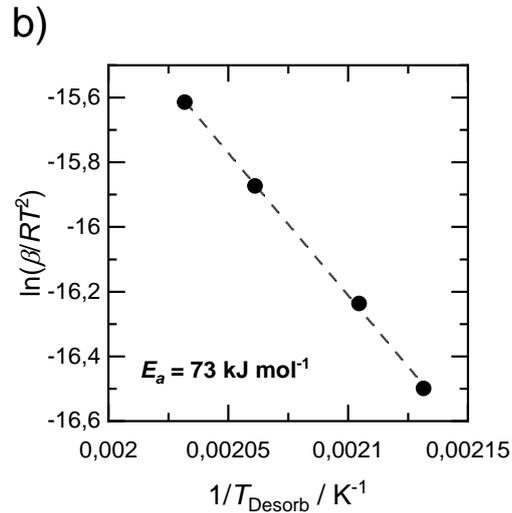
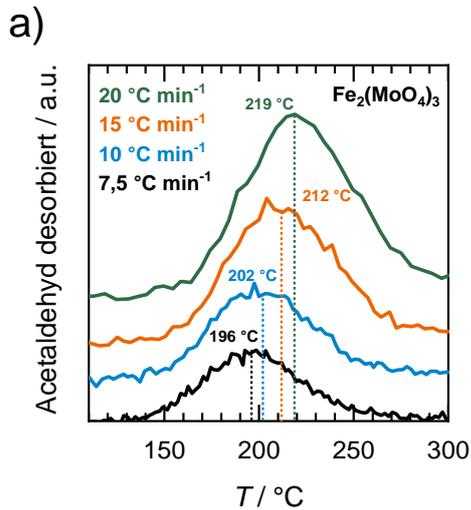


Abbildung 122: a) Acetaldehyd-Signal während Ethanol-TPSR-Experimenten mit 15 mg $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ und Heizraten von 7,5, 10, 15 und 20 °C min^{-1} und b) Bestimmung der Aktivierungsenergie der Acetaldehyd-Desorption nach der REDHEAD-Gleichung durch Variation der Heizrate β . (Ethanol-Adsorption bei 100 °C , Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP) He).

8.2.6 Methanol-TPR

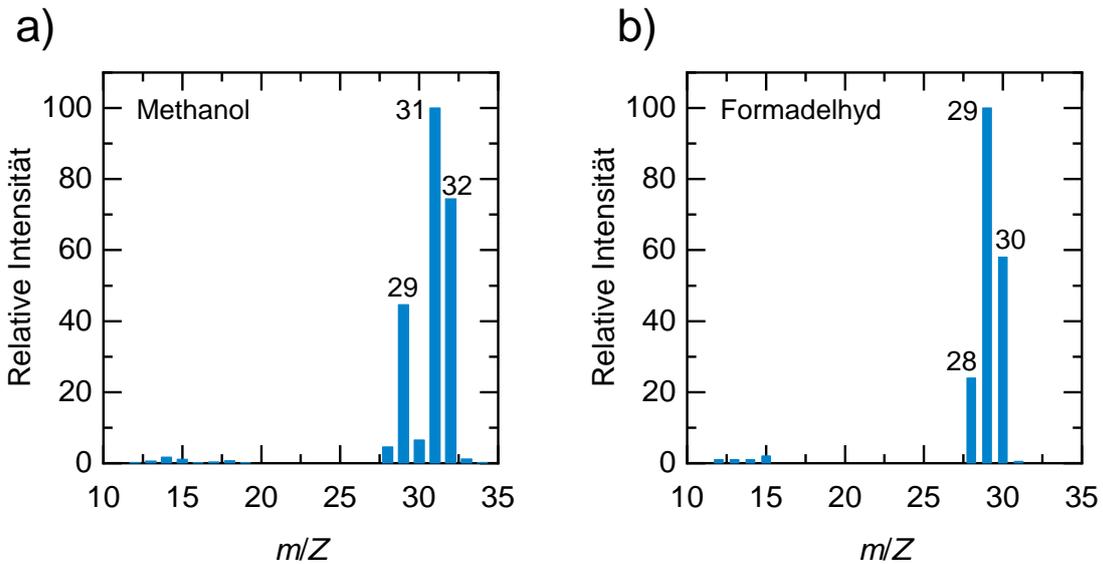


Abbildung 123: EI-Massenspektren von a) Methanol und b) Formaldehyd aus der NIST-Datenbank.^[251]

8.2.7 Pulsexperimente

Einfahren der Katalysatoren

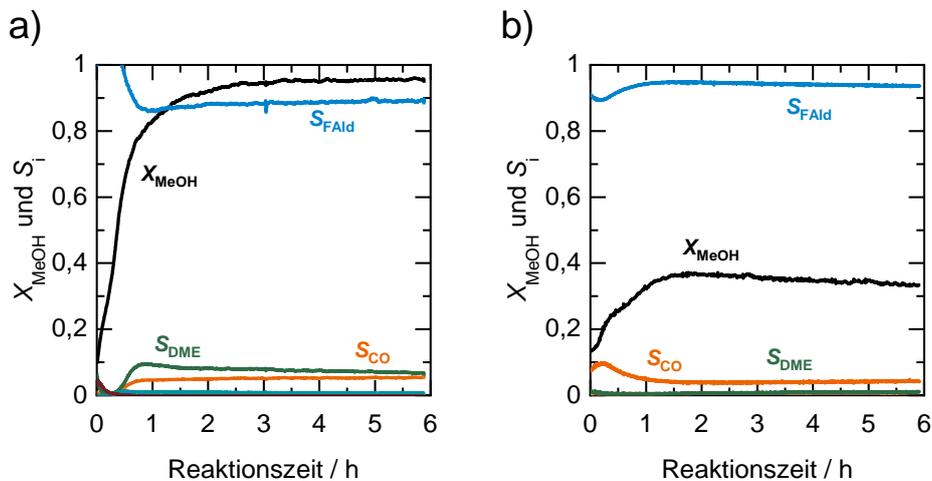


Abbildung 124: Umsatz an Methanol und Selektivitäten zu Formaldehyd (FAld), Dimethylether (DME) und CO während des Einfahrens des Katalysators unter ODH-Bedingungen bei 300 °C zur Vorbereitung des Pulsexperimente. a) 15 mg ISA Aerogel-abgeleitetes Oxid und b) 15 mg V_2O_5 . (300 °C, 10 Vol.-% MeOH, 10 Vol.-% O_2 , Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP))

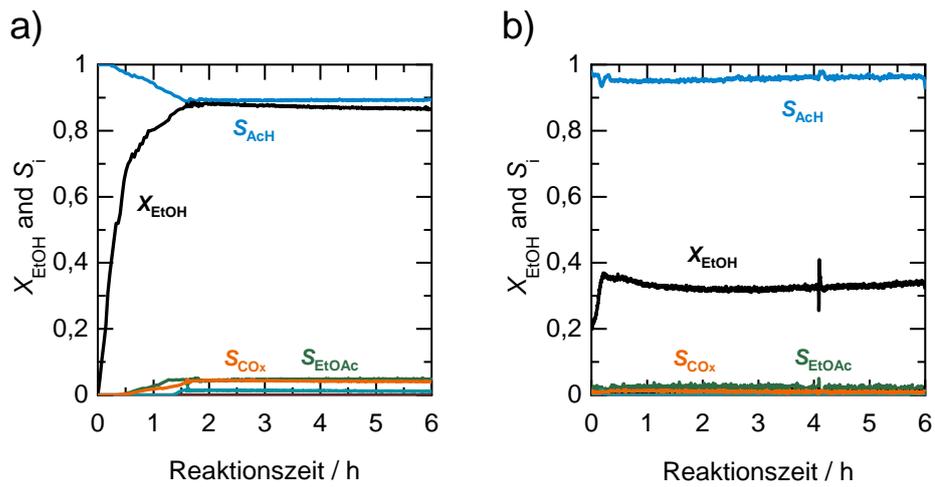


Abbildung 125: Umsatz an Ethanol und Selektivitäten zu Acetaldehyd (AcH), Ethylacetat (EtOAc) und CO_x während des Einfahrens des Katalysators unter ODH-Bedingungen bei 280 °C zur Vorbereitung der Pulsexperimente. **a)** 10 mg ISA Aerogel-abgeleitetes Oxid und **b)** 10 mg V₂O₅. (280 °C, 10 Vol.-% EtOH, 10 Vol.-% O₂, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP))

Leerrohr-Pulsexperimente

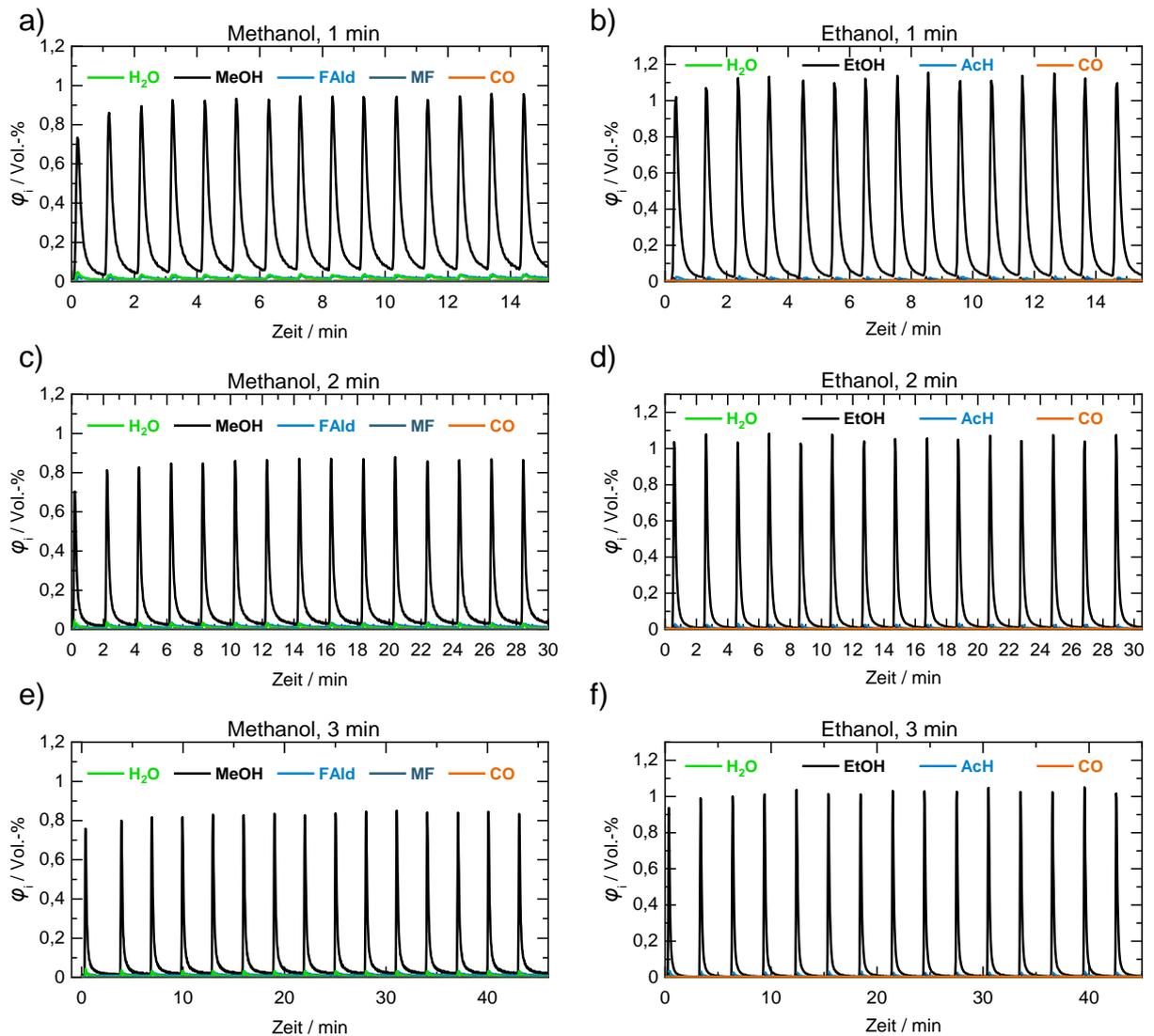
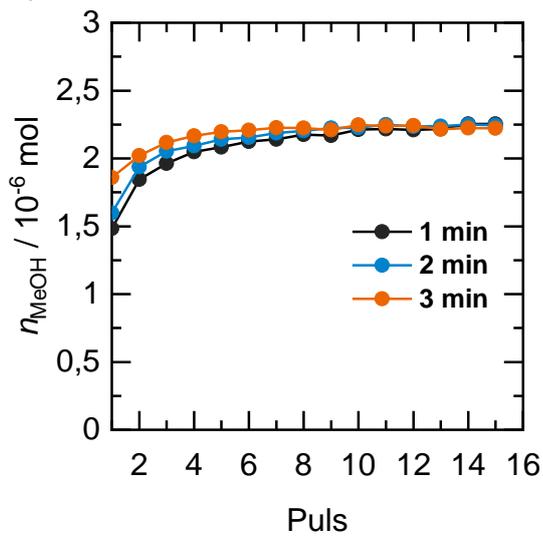


Abbildung 126: Mittels QMS detektierte Volumenanteile an Methanol (MeOH), Formaldehyd (FAld), Methylformiat (MF), H₂O und CO während 15 Methanol-Pulsen im leeren Reaktor mit Pulsabständen von **a)** 1 min, **c)** 2 min und **e)** 3 min (300 °C, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP)). Mittels QMS detektierte Volumenströme an Ethanol (EtOH), Acetaldehyd (AcH), H₂O und CO während 15 Ethanol-Pulsen im leeren Reaktor mit Pulsabständen von **b)** 1 min, **d)** 2 min und **f)** 3 min (280 °C, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹).

a)



b)

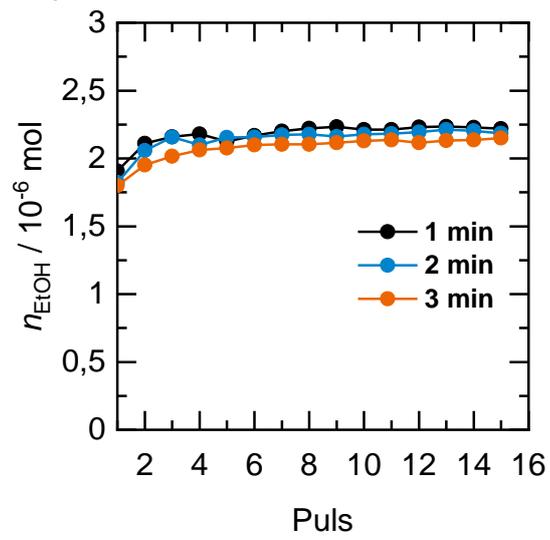


Abbildung 127: Aus den Leerrohrmessungen mittels Integration berechnete Stoffmengen pro Puls an a) Methanol und b) Ethanol.

Methanol-Pulseexperimente

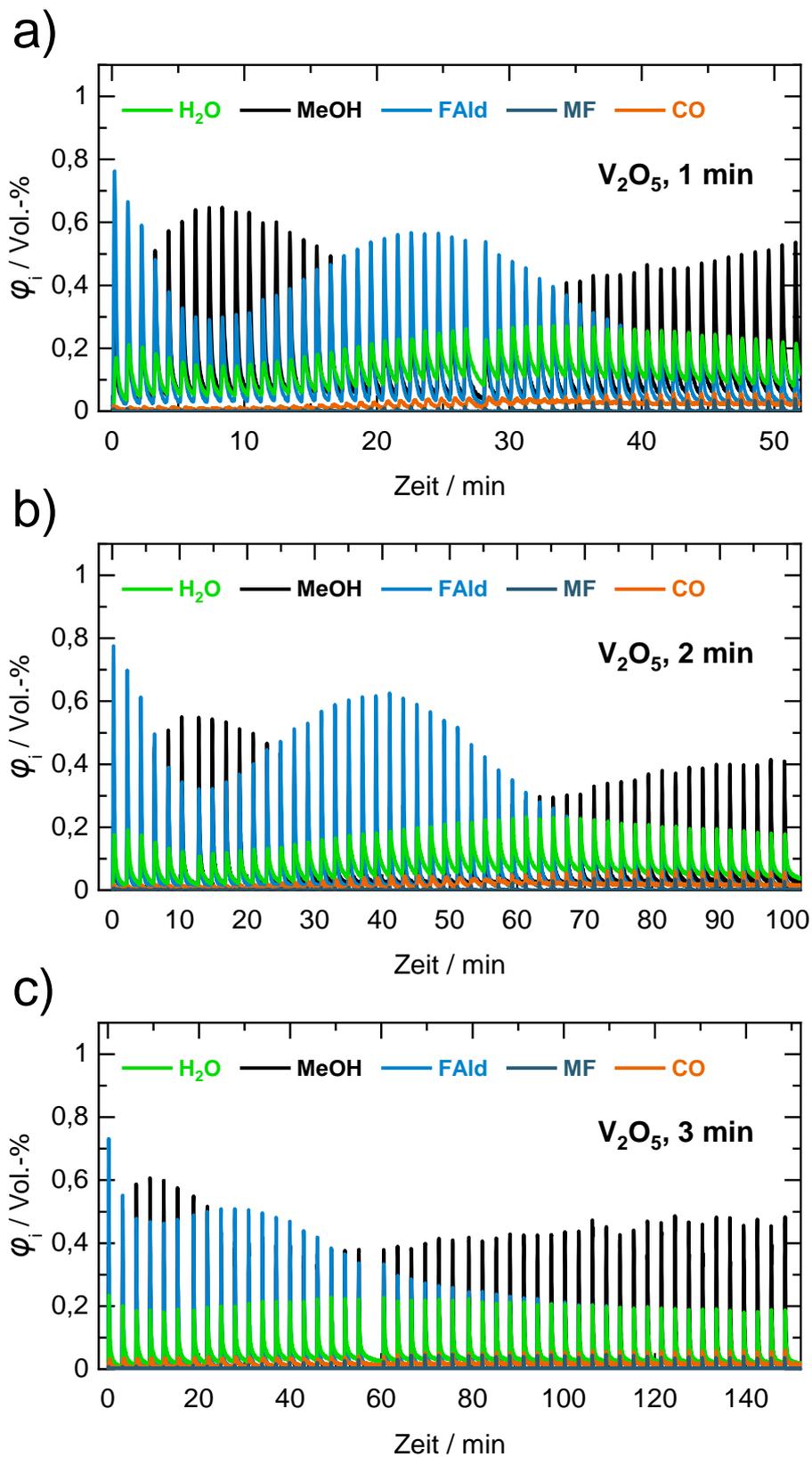


Abbildung 128: Detektierte Volumenanteile an Methanol (MeOH), Formaldehyd (FAlD), Methylformiat (MF), CO und H_2O gegen die Zeit während MeOH-Reduktionspulsen an 15 mg V_2O_5 mit einem Pulsabstand von **a)** 1 min, **b)** 2 min und **c)** 3 min. (300 °C, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min^{-1} (STP))

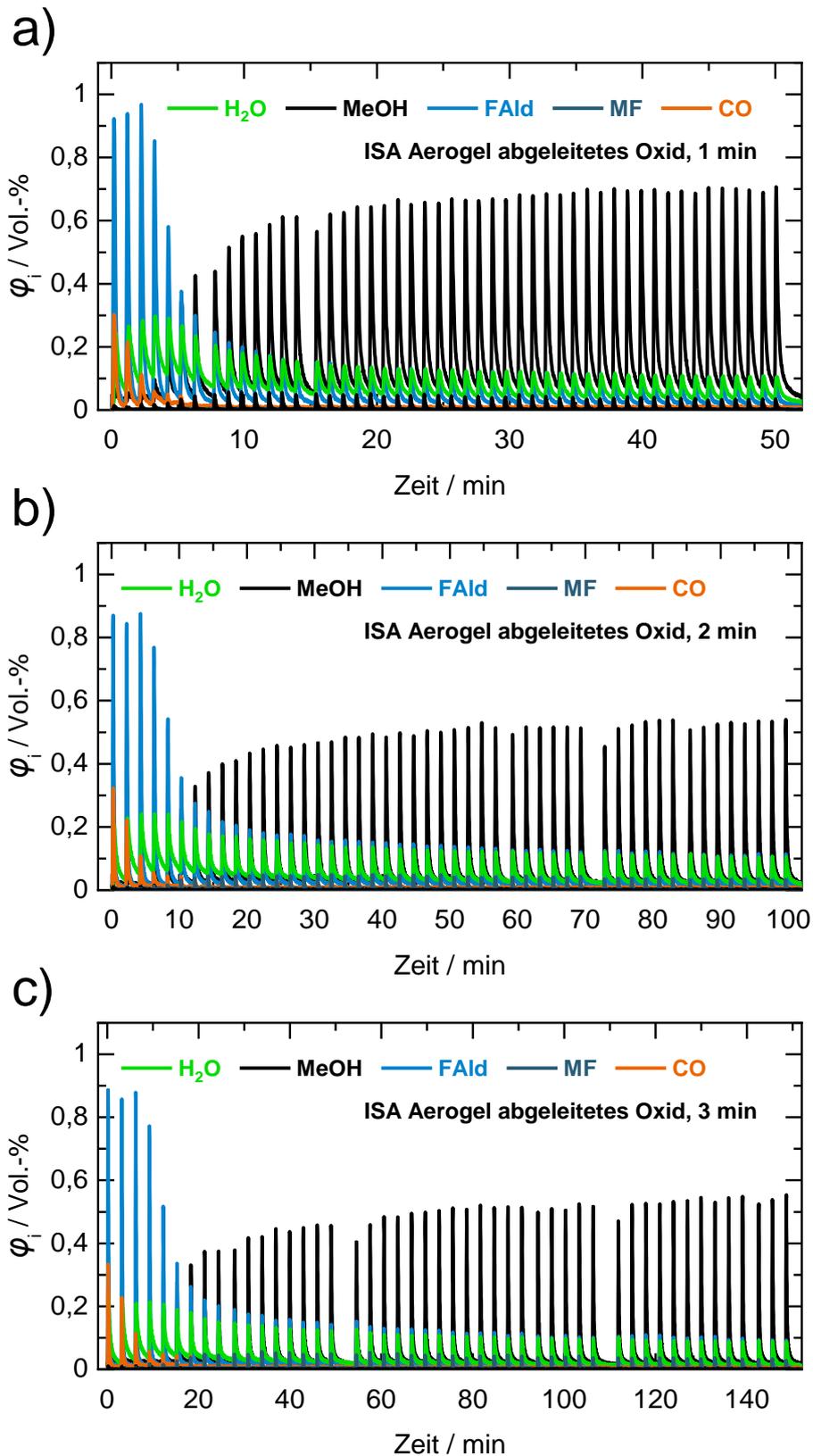


Abbildung 129: Detektierte Volumenanteile an Methanol (MeOH), Formaldehyd (FAld), Methylformiat (MF), CO und H₂O gegen die Zeit während MeOH-Reduktionspulsen an 15 mg ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid mit einem Pulsabstand von **a)** 1 min, **b)** 2 min und **c)** 3 min. (300 °C, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP))

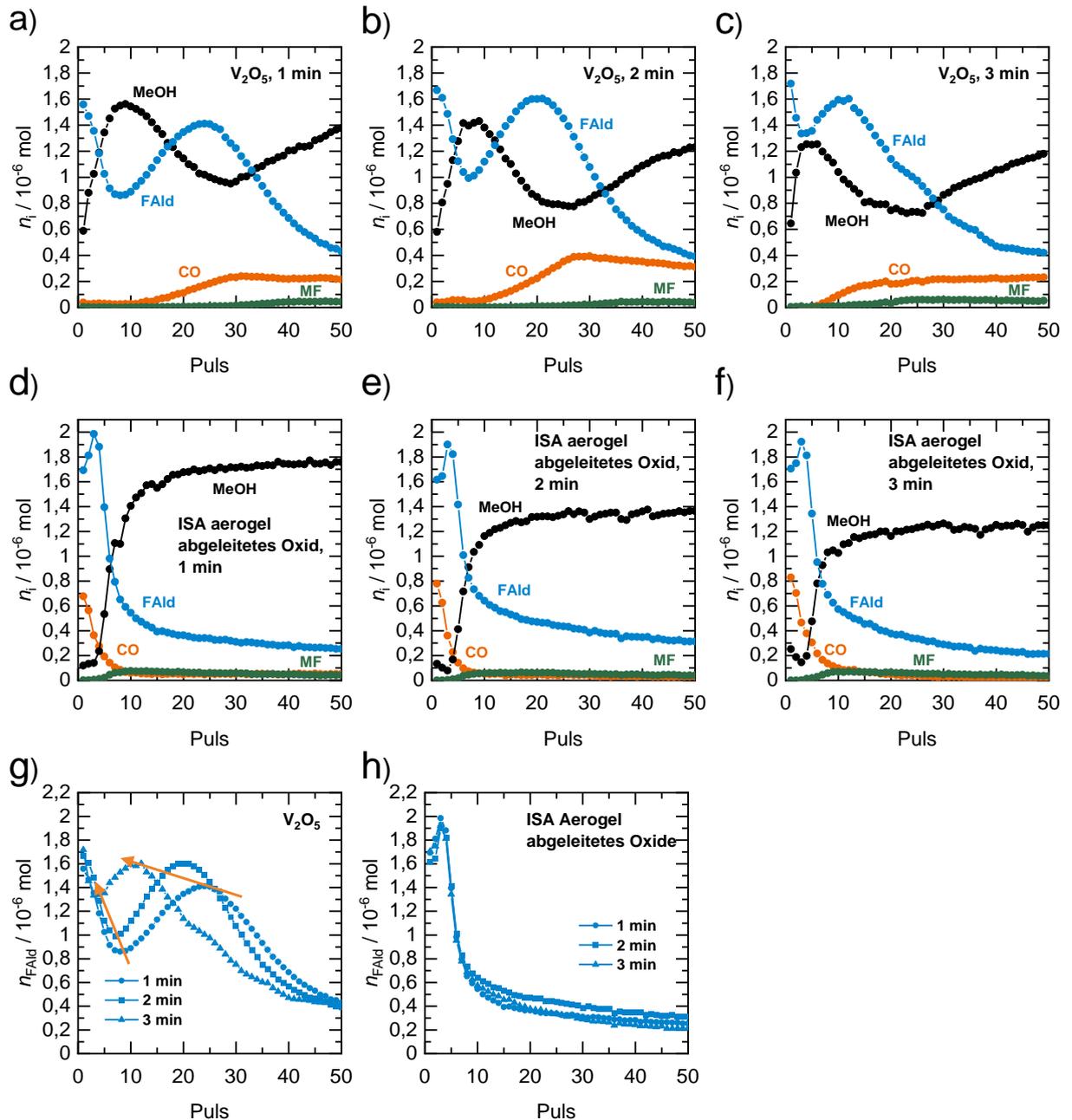


Abbildung 130: Detektierte Stoffmenge an Methanol (MeOH), Formaldehyd (FAld), Methylformiat (MF) und CO pro Puls während Methanol-Reduktionspulsen an 15 mg V_2O_5 mit einem Pulsabstand von **a)** 1 min, **b)** 2 min und **c)** 3 min sowie die detektierten Stoffmengen während Methanol-Reduktionspulsen an 15 mg ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid mit einem Pulsabstand von **d)** 1 min, **e)** 2 min und **f)** 3 min. Vergleich der detektierten Stoffmengen an Formaldehyd für die verschiedenen Pulsabstände an **g)** 15 mg V_2O_5 und **h)** 15 mg ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid. (300 °C, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP)).

Ethanol-Pulsexperimente

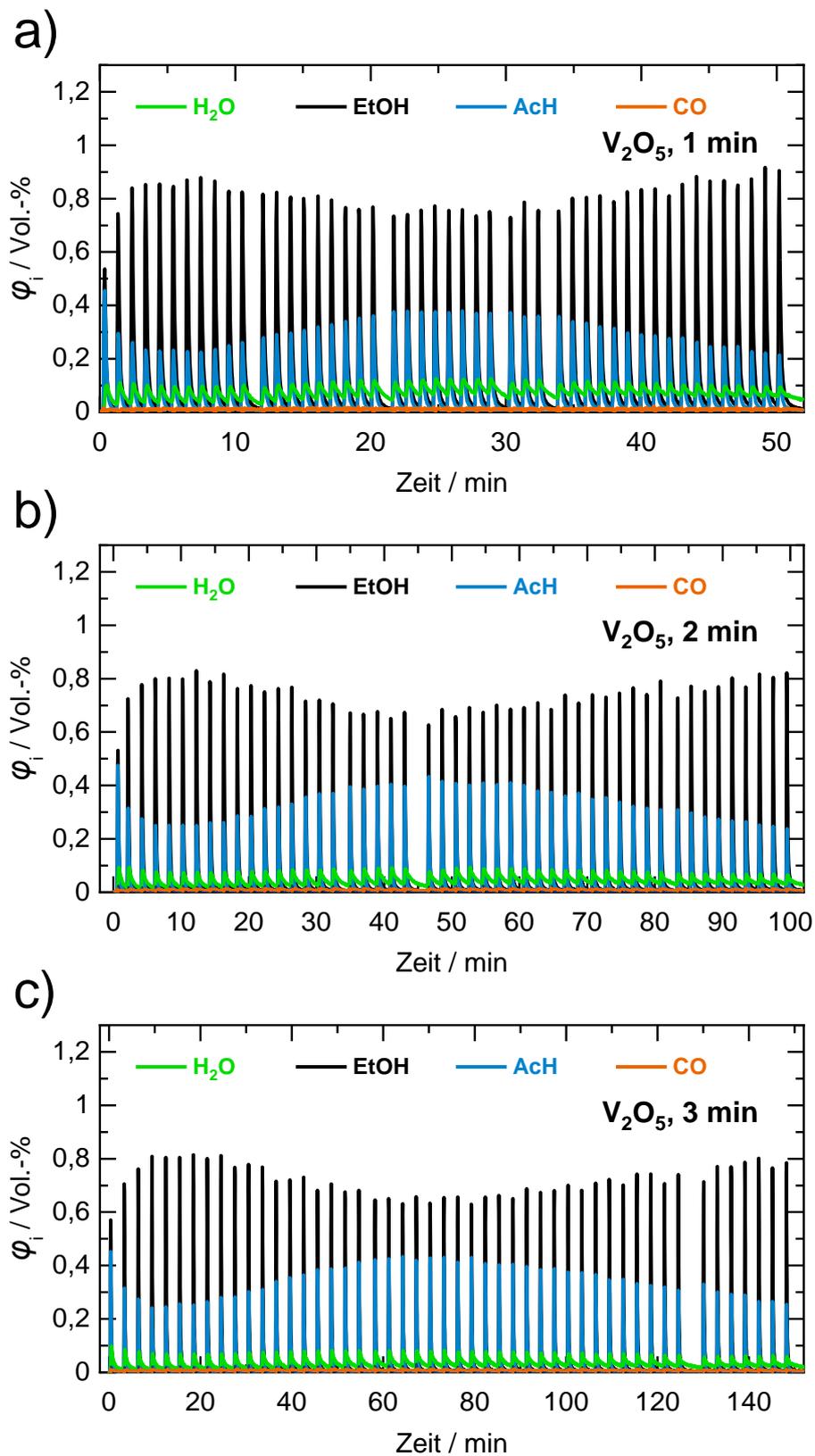


Abbildung 131: Detektierte Volumenanteile an Ethanol (EtOH), Acetaldehyd (AcH), CO und H₂O gegen die Zeit während EtOH-Reduktionspulsen an 10 mg V₂O₅ mit einem Pulsabstand von **a)** 1 min, **b)** 2 min und **c)** 3 min. (280 °C, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP)).

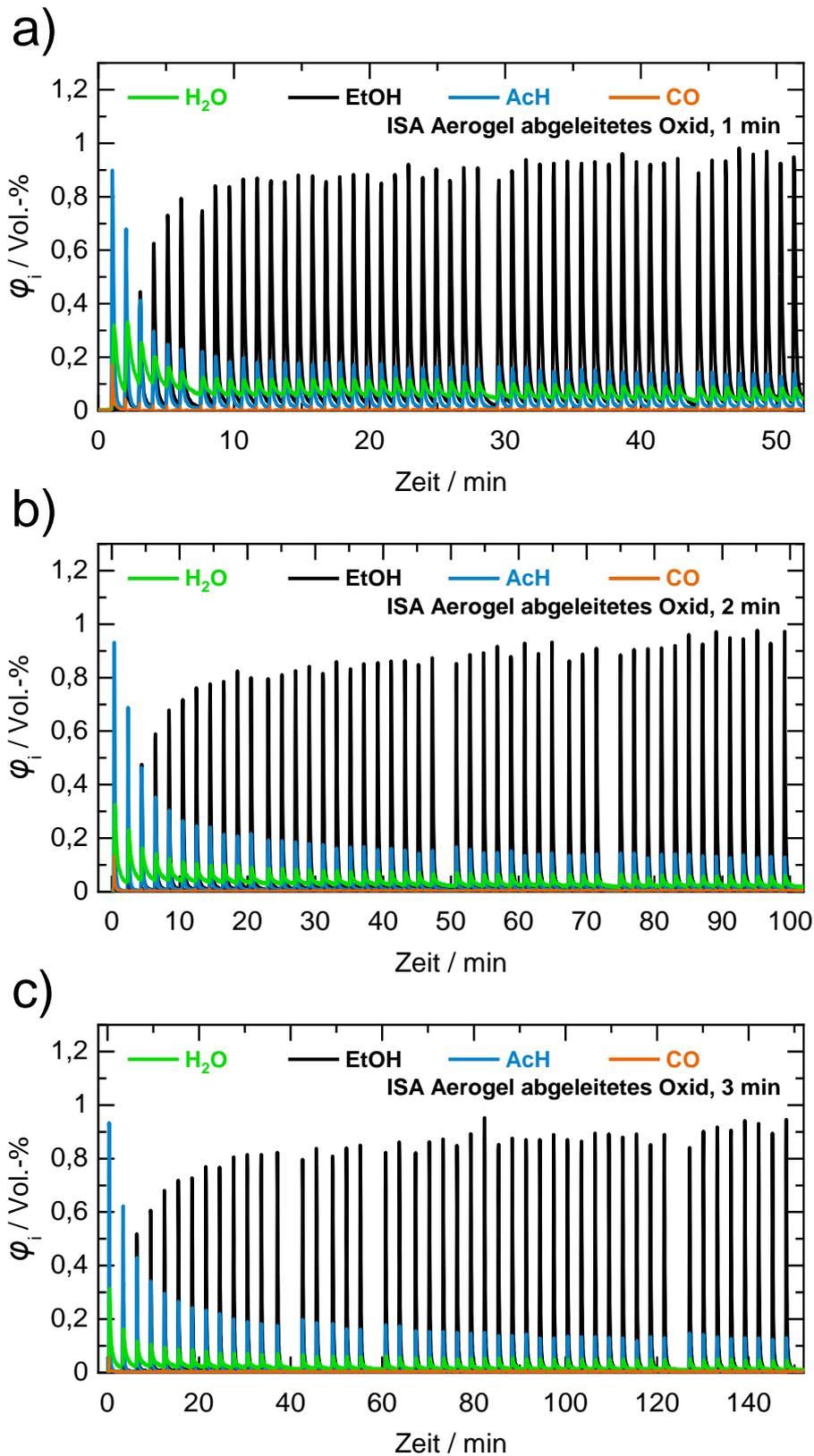


Abbildung 132: Detektierte Volumenanteile an Ethanol (EtOH), Acetaldehyd (AcH), CO und H₂O gegen die Zeit während EtOH-Reduktionspulsen an 10 mg ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid mit einem Pulsabstand von **a)** 1 min, **b)** 2 min und **c)** 3 min. (280 °C, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP)).

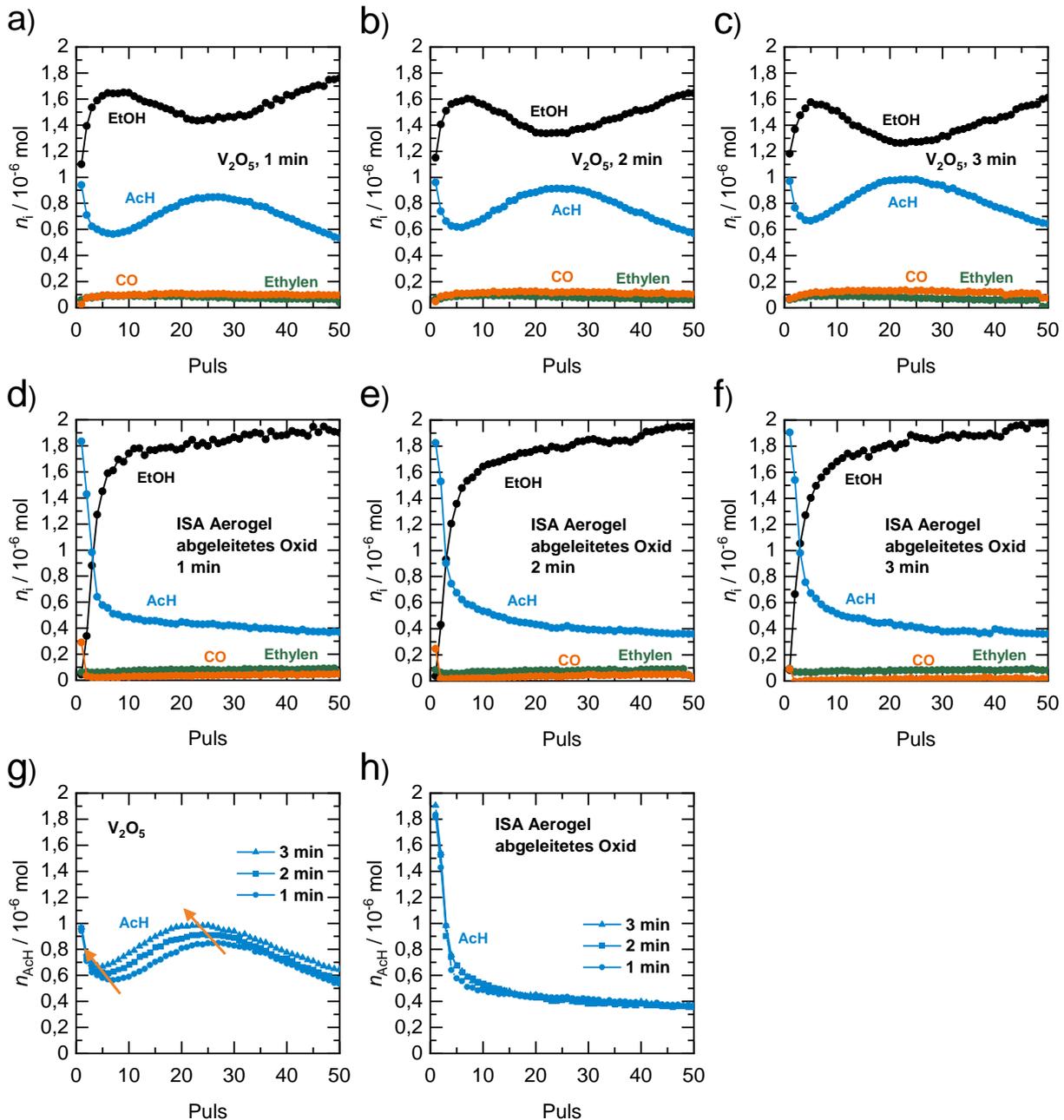


Abbildung 133: Detektierte Stoffmenge an Ethanol (EtOH), Acetaldehyd (AcH), Ethylen und CO pro Puls während Ethanol-Reduktionspulsen an 10 mg V_2O_5 mit einem Pulsabstand von **a)** 1 min, **b)** 2 min und **c)** 3 min sowie die detektierten Stoffmengen während Methanol-Reduktionspulsen an 10 mg ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid mit einer Pulsdauer von **d)** 1 min, **e)** 2 min und **f)** 3 min. Vergleich der detektierten Stoffmengen an Formaldehyd für die verschiedenen Pulsabstände an **g)** 10 mg V_2O_5 und **h)** 10 mg ISA Aerogel-abgeleitetem Oxid. (280 °C, Gesamtvolumenstrom: 20 ml min⁻¹ (STP)).