

# **Die direkte Oxidation von Methan zu Formaldehyd an fluoriertem SiO<sub>2</sub>: Einfluss der Reaktionsbedingungen und erste Beschreibung der Reaktionskinetik**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
genehmigte

DISSERTATION

von  
Dipl.-Ing. Stephanie Renz  
aus Sigmaringen

Referent: Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki

Koreferent: Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juli 2014



## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Chemische Verfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) in der Zeit von Januar 2009 bis Juni 2013. An dieser Stelle möchte ich mich bei all den Menschen zu bedanken, die mich beim Erstellen meiner Doktorarbeit in dieser Zeit begleitet haben.

Insbesondere bedanken möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki für das Überlassen dieser interessanten und herausfordernden Aufgabenstellung. Herzlicher Dank gebührt auch Herrn Dr. Peter Pfeiffer vom Institut für Mikroverfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie für die Bereitstellung des Mikroreaktors, sowie für die fachliche Diskussion.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Hans-Günther Lintz für das Interesse an meiner Arbeit, die gemeinsame Diskussion und für die Anregungen zu meinem Manuskripts.

Dem Helmholtz-Graduiertenkolleg für Energie-relevante Katalyse danke ich für die finanzielle Unterstützung, sowie allen Mitgliedern des Kollegs für den regen Wissensaustausch, die gute Kooperation, sowie für die angenehme Atmosphäre. Dank gilt auch Sabrina Müller vom Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik des KIT für die Bereitstellung der SFRD-beschichteten Katalysatoren.

Dank gilt auch meinen Studenten Manuel Selinsek, Natalie Steinmeyer, Linda Flury, Martin Kasel, Martin Burkhard und Philipp Ries ohne die die Durchführung dieser Arbeit so nicht möglich gewesen wäre.

Allen Mitarbeitern und Kollegen des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik danke ich herzlich für die angenehme und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und die fachliche Diskussion.

Besonders herzlichen Dank gilt auch meiner Familie, die mich während meines ganzen Studiums und meiner Promotion stets unterstützte.



# Inhaltsverzeichnis

Vorwort . . . . .	i
<b>1 Einleitung und Motivation . . . . .</b>	<b>1</b>
<b>2 Formaldehydsynthese: Stand der Technik und Forschung . . . . .</b>	<b>3</b>
2.1 Industrielle Synthese und Verwendung von Formaldehyd . . . . .	3
2.2 Die Direktoxidation von Methan zu Formaldehyd bei moderaten Temperaturen in der Flüssigphase . . . . .	4
2.3 Die direkte Oxidation von Methan zu Formaldehyd bei hohen Temperaturen . . . . .	5
2.3.1 Die direkte Oxidation als homogene Gasphasenreaktion . . . . .	5
2.3.2 Die direkte Oxidation von CH <sub>4</sub> zu CH <sub>2</sub> O an Feststoffkatalysatoren . . . . .	9
<b>3 Präparation und Charakterisierung der fluorierten Katalysatoren . . . . .</b>	<b>21</b>
3.1 Präparation der fluorierten Katalysatoren . . . . .	21
3.2 Charakterisierung der Katalysatoren . . . . .	22
3.2.1 Zur Charakterisierung verwendete Methoden und Größen . . . . .	22
3.2.2 Ergebnisse der Katalysator-Charakterisierung . . . . .	25
<b>4 Reaktionskinetische Untersuchung an den fluorierten Katalysatoren . . . . .</b>	<b>29</b>
4.1 Durchführung der Messungen zur Reaktionskinetik . . . . .	29
4.1.1 Aufbau der Versuchsanlage . . . . .	29
4.1.2 Durchführung und Auswertung der reaktionstechnischen Messungen . . . . .	32
4.2 Bestimmung der Blindaktivität des Reaktorsystems und Einfluss der homogenen Gasphasenreaktion . . . . .	36
4.3 Der fluorierte Katalysator im Vergleich zum reinen und mit Metall modifiziertem SiO <sub>2</sub> . . . . .	37
4.3.1 Katalysatordeaktivierung . . . . .	37

4.3.2	Vergleich der Aktivität und der Formaldehyd-Selektivität für die verschiedenen Katalysatoren . . . . .	39
4.4	Ergebnisse der Messungen zur Reaktionskinetik . . . . .	43
4.4.1	Vorstellung des verwendeten Reaktionsnetzes . . . . .	43
4.4.2	Einfluss der Reaktionsbedingungen . . . . .	46
5	Modellierung der Kinetik am fluorierten Katalysator . . . . .	<b>61</b>
5.1	Vorgehen zur Modellierung der Kinetik am fluorierten Kieselgel . . . . .	61
5.1.1	Verwendete Stoffbilanzen und Ansätze für die Reaktionsge- schwindigkeit . . . . .	61
5.1.2	Vorgehen zur Anpassung der kinetischen Parameter . . . . .	64
5.2	Ergebnisse der Modellierung . . . . .	67
6	Zusammenfassung und abschließende Bemerkungen . . . . .	<b>81</b>
7	Conclusion . . . . .	<b>89</b>
	Abbildungsverzeichnis . . . . .	<b>102</b>
	Tabellenverzeichnis . . . . .	<b>105</b>
	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis . . . . .	<b>107</b>
	Literaturverzeichnis . . . . .	<b>123</b>
A	Anhang . . . . .	<b>125</b>
A.1	Spezifikation der verwendeten Gase und Chemikalien . . . . .	125
A.2	Zusätzliche Informationen zur Charakterisierung der untersuchten Katalysatoren . . . . .	126
A.2.1	Stickstoff-Sorptionsmessungen . . . . .	126
A.2.2	ICP-OES . . . . .	126
A.2.3	Temperatur-Programmierte-Messungen . . . . .	126
A.2.4	Thermogravimetrie . . . . .	129
A.2.5	DRIFT-Spektroskopie . . . . .	129
A.2.6	Bestimmung des Fluorgehalts . . . . .	129
A.2.7	Ergänzende Ergebnisse der Katalysator Charakterisierung . . . . .	130
A.3	Zusätzliche Informationen zum Vorgehen bei den reaktionstechni- schen Messungen . . . . .	138

---

A.3.1	Information zu der verwendeten Laboranlage und den eingesetzten Reaktoren . . . . .	138
A.3.2	Information zu den verwendeten Katalysatormassen . . . . .	139
A.3.3	Gaschromatographische Analysen . . . . .	140
A.4	Theoretische Betrachtungen . . . . .	143
A.4.1	Eigenschaften des eingesetzten Quarzglasreaktors . . . . .	143
A.5	Ergebnisse der reaktionstechnischen Messungen an den fluorierten Katalysatoren . . . . .	152
A.5.1	Standzeitverhalten und Katalysatordeaktivierung . . . . .	152
A.5.2	Ergänzende Ergebnisse zum Einfluss der Reaktionstemperatur an Katalysator HF1-5min . . . . .	153
A.5.3	Ergänzende Ergebnisse zum Einfluss des Methangehalts . . . . .	156
A.5.4	Ergänzende Ergebnisse zum Einfluss des Sauerstoffgehalts . . . . .	159
A.6	Modellierung der Kinetik . . . . .	163
A.6.1	Vergleich der gemessenen und modellierten Konzentrationsverläufe . . . . .	163
A.6.2	Paritätsdiagramme . . . . .	167
<b>B</b>	<b>Anhang: Untersuchung der Metall beladenen Katalysatoren . . . . .</b>	<b>171</b>
B.1	Präparation der Kupfer- und Eisen-Katalysatoren . . . . .	171
B.1.1	Porenvolumenimprägnierung . . . . .	171
B.1.2	SFRD-Beschichtung . . . . .	174
B.2	Ergebnisse der Charakterisierung . . . . .	174
B.2.1	Metallgehalt der Katalysatoren . . . . .	174
B.2.2	Spezifische Oberfläche und Porendurchmesser . . . . .	175
B.2.3	Auswertung der thermogravimetrischen Analyse . . . . .	175
B.2.4	Ergebnisse der Temperatur-Programmierten-Reduktion . . . . .	178
B.3	Ergebnisse der reaktionstechnischen Messungen . . . . .	182
B.3.1	Einlaufverhalten und Katalysatordeaktivierung . . . . .	182
B.3.2	Einfluss des Metallgehalts . . . . .	184
B.3.3	Einfluss der Präparationsmethode . . . . .	185
B.3.4	Einfluss der Reaktionsbedingungen . . . . .	187
<b>C</b>	<b>Anhang: Mikroreaktor . . . . .</b>	<b>193</b>
C.1	Aufbau des verwendeten Mikroreaktors . . . . .	193
C.2	Bestimmung der Blindaktivität des Mikroreaktors . . . . .	194

C.3 Zur Inertisierung eingesetzte Beschichtungsverfahren . . . . .	195
C.4 Beurteilung der eingesetzten Beschichtungsverfahren . . . . .	196



## 1. Einleitung und Motivation

Neuesten Schätzungen zu Folge wird in den nächsten Jahren Erdgas, dessen Hauptbestandteil Methan ist, als Rohstoff für die chemische Industrie immer mehr an Bedeutung gewinnen [1, 2]. Zu dieser Entwicklung trägt laut aktuellen Studien [1, 2], neben dem steigenden Ölpreis auch die Verfügbarkeit neuer Technologien im Bereich der Erdgasförderung bei, durch die die Erschließung bislang nicht zugänglicher Erdgasvorkommen wirtschaftlich interessant wird. Mit der Erschließung immer neuer Gasvorkommen stellt sich jedoch zusehends die Frage, wie man dieses möglichst kostengünstig zu den Endabnehmern transportieren könnte. Gerade für kleine Vorkommen ist weder der Anschluss an das existierende Pipeline-Netz, noch die kostenintensive Verflüssigung des Erdgases zu LNG (*Liquefied Natural Gas*) wirtschaftlich interessant. Daher wurden bislang kleine Vorkommen, wie beispielsweise das bei der Erdölförderung mit anfallendes Erdgas, nicht genutzt. Zunehmend von Interesse sind daher Verfahren, bei denen das gasförmige Methan noch vor Ort in ein einfacher zu transportierendes Wertprodukt der chemischen Industrie umgewandelt wird. Ein geeignetes Verfahren hierzu könnte die direkte Oxidation von Methan zu Formaldehyd darstellen, welche schon seit Beginn des 20. Jahrhunderts [3] erforscht wird. Nach einer Hochphase gegen Ende des letzten bzw. zu Beginn dieses Jahrhunderts [4] waren die Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet zuletzt eher rückläufig. Allerdings wird seit kurzem in Zusammenhang mit der zunehmenden Relevanz von Erdgas als Rohstoff wieder vermehrt auf die Bedeutung der direkte Oxidation von Methan, gerade für die Erschließung kleiner Erdgasvorkommen, hingewiesen [5].

Grundsätzlich ist es möglich die direkte Oxidation sowohl homogen bei niedrigen Temperaturen [6] als auch homogen oder heterogen katalysiert bei hohen Temperaturen oberhalb von 500 °C durchzuführen [7, 8]. Aus den bisherigen Arbeiten geht hervor, dass die direkte Oxidation von Methan zu Formaldehyd an einem festen Katalysator bei Temperaturen oberhalb von 500 °C durchgeführt werden sollte. Diese Art der Reaktionsführung hat im Vergleich zur homogen katalysierten Reaktion in Flüssigphase den Vorteil, dass eine größere Menge an Methan umgesetzt wird und keine Abtrennung des Katalysators oder der Produkte notwendig ist. Bei der heterogen-katalysierten Gasphasenreaktion werden meist Katalysatoren auf Basis von SiO<sub>2</sub> eingesetzt, da dieses bereits selbst katalytisch wirksam ist. Häufig wird das SiO<sub>2</sub>-Material mit metallischen Komponenten, wie beispielsweise Ei-

sen oder Kupfer, beladen. Dadurch soll die Aktivität gesteigert und die erreichbare  $\text{CH}_2\text{O}$ -Selektivität erhöht werden. Es besteht hier jedoch die Schwierigkeit, dass eine optimale Beladung gefunden werden muss, da es ansonsten zur Bildung von Metalloxid-Clustern kommt, welche nur die totale Oxidation von Methan zu  $\text{CO}_x$  katalysieren. Zusätzlich zeigen die mit Metall modifizierten  $\text{SiO}_2$ -Katalysatoren häufig eine starke Deaktivierung. Patcas et al. [9] konnten jedoch nachweisen, dass die Aktivität von reinem  $\text{SiO}_2$  auch durch die Behandlung mit Flusssäure verbessert werden kann, und dass die so modifizierten Katalysatoren ähnlich hohe Raum-Zeit-Ausbeuten aufweisen wie sonst nur metall-beladene Katalysatoren. In Fortführung der Untersuchungen von Patcas et al. [9] wurde deshalb am Institut für Chemische Verfahrenstechnik in der vorliegenden Arbeit die Bildung von Formaldehyd aus Methan an fluoriertem Kieselgel detailliert untersucht. Um einen direkten Vergleich des fluorierten zu den metallbeladenen Katalysatorsystemen zu ermöglichen wurden neben dem fluorierten Katalysator auch mit Eisen bzw. Kupfer beschichtete Katalysatoren im Rahmen dieser Arbeit vermessen. Bei der Präparation dieser Katalysatoren kam unter anderem auch ein neuartiges Beschichtungsverfahren zum Einsatz. Diese Ergebnisse dienen jedoch nur zu Referenzzwecken und werden aus diesen Gründen in einem gesonderten Kapitel des Anhangs und nicht im Hauptteil der Arbeit detailliert betrachtet. Die größte Herausforderung bei der direkten Oxidation von Methan zu Formaldehyd besteht darin, dass neben der erwünschten Reaktion auch eine Vielzahl an unerwünschten Neben- und Folgereaktionen beobachtet wird. Aus diesem Grund wird in der Literatur häufig versucht den Katalysator dahingehend zu optimieren, dass möglichst nur die gewünschte Reaktion stattfindet. Ganz im Gegensatz zur homogenen Gasphasenreaktion wird hier jedoch kaum berücksichtigt [10], dass neben dem Katalysator sich auch die Wahl der Reaktionsbedingungen maßgeblich auf die Reaktionskinetik und somit auf die Ausbeute an Formaldehyd auswirkt. Ziel dieser Arbeit war es daher eine genaue Studie zum Einfluss der Verweilzeit, der Temperatur und vor allen Dingen zum Einfluss der Methan- und Sauerstoff- Eingangskonzentration durchzuführen. Basierend auf diesen Daten wurde unter Zuhilfenahme geeigneter Software eine Reaktionskinetik angepasst. Mithilfe dieser modellierten Reaktionskinetik konnte abgeschätzt werden unter welchen Reaktionsbedingungen die maximale Formaldehyd-Ausbeute wohl erzielt werden könnte.

## 2. Formaldehydsynthese: Stand der Technik und Forschung

### 2.1. Industrielle Synthese und Verwendung von Formaldehyd

Die direkte Oxidation von Methan zu Formaldehyd ist schon seit Beginn des letzten Jahrhunderts Gegenstand der Forschung. Industriell großtechnisch zum Einsatz kam sie jedoch nur in Zeiten des Rohstoffmangels während des Zweiten Weltkriegs in Copsa Mica (Rumänien). In dem damals eingesetzten Verfahren wurde Methan an einem  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Netz in Anwesenheit von Stickstoffmonoxid bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$ –  $600\text{ }^\circ\text{C}$  zu Formaldehyd umgesetzt (aus Herman et al. [11] nach Holm et al. [12]). Mit Ende des Zweiten Weltkrieges waren jedoch wieder kostengünstigere Alternativen verfügbar und die Produktion wurde aus wirtschaftlichen Gründen eingestellt.

Industriell wird Formaldehyd (Methanal,  $\text{CH}_2\text{O}$ ) schon seit ca. 1923 in drei Schritten hergestellt. Prinzipiell kommen als Edukte für den ersten Schritt – der Produktion von Synthesegas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) – sowohl Methan, als auch Erdölfraktionen oder Kohle in Frage. Wird Methan als Ausgangsstoff verwendet, erfolgt die Umsetzung durch *Steamreforming* an  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren bei Temperaturen um  $800\text{ }^\circ\text{C}$  –  $950\text{ }^\circ\text{C}$  und einem Druck zwischen 30 bar und 40 bar. Das erzeugte Synthesegas wird anschließend zu Methanol umgesetzt. Dieser Schritt kann entweder über das sogenannte Hochdruckverfahren bei 250 bar – 300 bar an  $\text{Zn}/\text{Cr}$ -Katalysatoren im Temperaturbereich von  $360\text{ }^\circ\text{C}$  –  $380\text{ }^\circ\text{C}$  oder über das sogenannte Niederdruckverfahren bei 50 bar – 100 bar an einem aus  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestehenden Katalysator bei  $250\text{ }^\circ\text{C}$  erfolgen. In etwa die Hälfte des jährlich erzeugten Methanols wird anschließend zur Produktion von Formaldehyd eingesetzt. Das Zielprodukt Formaldehyd kann aus Methanol auf zwei verschiedene Arten gewonnen werden. Bei der ersten Möglichkeit – der oxidativen Dehydrierung – wird Methanol an Silber-Katalysatoren mit Luft drucklos im Temperaturbereich zwischen  $500\text{ }^\circ\text{C}$  –  $700\text{ }^\circ\text{C}$  zu Formaldehyd umgesetzt. Im Gegensatz dazu kommen beim zweiten Verfahren – der Oxidation von Methanol – Eisen/Molybdänoxid-Katalysatoren bei  $350\text{ }^\circ\text{C}$  zum Einsatz. Auf diese Weise werden jährlich um die 21 Mio. t [13] an Formaldehyd produziert. Das Hauptanwendungsgebiet von Formaldehyd stellt die Synthese verschiedenster Polymere dar. Hierzu gehören unter anderem Harnstoff-Formaldehyd-Polymere, sowie Phenol- und Melamin-Formaldehyd-Polymere, wovon letztere beispielsweise bei der Kunststoffproduktion zum Einsatz

kommen. Weiter kann 1,4-Butandiol, welches ein wichtiges Zwischenprodukt für die Herstellung von Polyamid, Polyester und Polyurethan darstellt, aus  $\text{CH}_2\text{O}$  synthetisiert werden. Aufgrund seiner kanzerogenen Wirkung wurde in den letzten Jahren versucht die Anwendung von Formaldehyd als Wirkstoffverstärker in Impfstoffen oder als Desinfektionsmittel in der Medizintechnik zu reduzieren.

Die oben beschriebene industriell eingesetzte Prozesskette wurde im Laufe der Jahrzehnte immer weiter optimiert. Für die Erschließung kleiner Erdgasvorkommen ergibt sich jedoch das Problem, dass der Transport des gasförmigen Methans zu den bestehenden Industrieanlagen mit *Steamreformer* mit zu hohen Kosten verbunden ist. Daher wäre für diese Anwendung ein Prozess von Vorteil, bei dem Methan direkt noch vor Ort zu Formaldehyd umgesetzt werden kann. Im folgenden sollen die verschiedenen direkten Ansätze kurz vorgestellt werden, die bisher in der Literatur beschrieben wurden.

### 2.2. Die Direktoxidation von Methan zu Formaldehyd bei moderaten Temperaturen in der Flüssigphase

Zu den direkten Oxidationsverfahren in der flüssigen Phase gehört unter anderem die noch relativ wenig erforschte **photokatalytische Umsetzung von Methan zu Formaldehyd**. Die direkte Umwandlung von Methan zu Formaldehyd erfolgt hier unter UV-Licht an Siliziumdioxid oder an Zeolithen [14]. Die auf diese Weise maximal erzielte Formaldehyd-Ausbeute beträgt um die 4 % bei einer Formaldehyd-Selektivität von bis zu 30 %. Allerdings liegt in diesem Fall das gebildete Formaldehyd im Feststoff gebunden vor und muss nach jedem Versuch aus dem Material ausgelöst werden [14].

Intensiv untersucht wurde hingegen die **homogen-katalysierte Umsetzung von Methan in flüssiger Lösung**. Diesbezüglich sind uns jedoch nur Verfahren bekannt, welche die Herstellung von Methanol und nicht von Formaldehyd zum Ziel haben. Da jedoch auch diese Verfahren darauf abzielen Methan in ein einfacher zu transportierendes Wertprodukt umzuwandeln, sollen diese im folgenden kurz vorgestellt werden. Als flüssige Phase kommen hauptsächlich saure Medien, wie z.B. Schwefel- oder Trifluoressigsäure, bzw. ein Gemisch aus Aceton und Wasser zum Einsatz [6, 15, 16]. Als Vorbild für den entwickelten Katalysator-Komplex dient teilweise der Aufbau von Enzymen aus methanotrophen Bakterien, welche in der Lage sind Methan direkt zu Methanol umzuwandeln [17–19]. Ein auf diesem Konzept basierender binuklearer Ruthenium-Komplex mit Ethylendiamin als Ligand wurde beispielsweise von Khokhar et al. [15] eingesetzt. Neben Ruthenium sind auch Rhodium-Kupfer- [20], Platin- [6] und Palladium-Komplexe [16] Gegenstand der Forschung. Generell zeichnen sich all diese Systeme durch eine hohe Selektivität zu

Methanol, teilweise sogar von nahezu 100 %, aus. Die höchste bislang erzielte Methanol-Ausbeute betrug 70 % [6]. Allerdings bewegt sich bei dieser Art der Prozessführung die absolute Stoffmenge an umgesetztem Edukt oftmals nur im Bereich weniger Millimol nach einer Reaktionszeit von mehreren Stunden bis Tagen [16]. Zusätzlich wird für die Reaktion in sauren Medien beobachtet, dass schon geringe Mengen an Wasser zur Zersetzung des Komplexes führen, bzw. dass im Falle der häufig verwendeten Acetat-Liganden eine Beteiligung dieser an der Reaktion nicht auszuschließen ist [16]. Die größte Herausforderung stellt jedoch die Rückgewinnung des teuren Metallkomplexes aus der Flüssigphase dar. Diese liegt momentan meist deutlich unter 80 % der eingesetzten Menge an Komplex [16]. Versuche mit kostengünstigeren auf  $V_2O_5$  [21] oder Hg [22] basierenden Katalysatorsystemen wiesen im Vergleich zu den Edelmetallkomplexen geringere Selektivitäten auf und die Menge an umgesetztem Methan blieb gering. Zusätzlich gestaltete sich vor allem für das Quecksilber-System die Handhabung, Wiederaufbereitung und Entsorgung sicherheits- und umwelttechnisch als problematisch. Die homogen-katalysierte einstufige Synthese von Methanol wird daher aufgrund genannter Schwierigkeiten noch nicht im industriellen Maßstab eingesetzt.

### **2.3. Die direkte Oxidation von Methan zu Formaldehyd bei hohen Temperaturen**

Die Hochtemperaturverfahren, bei denen die Umwandlung von Methan zu Formaldehyd oberhalb von 300 °C erfolgt, besitzen im Vergleich zu den eben vorgestellten Niedertemperaturverfahren den Vorteil, dass die umgesetzte Stoffmenge an Methan deutlich höher und außerdem eine kontinuierliche Prozessführung möglich ist. Die erwünschte Reaktion kann bei den hohen Temperaturen sowohl homogen in der Gasphase als auch an einem heterogenen Feststoffkatalysator stattfinden. Bestimmte Aspekte wie beispielsweise der Einfluss des gewählten Reaktormaterials oder der Einsatz von gasförmigen Promotoren spielen bei beiden Verfahren eine ähnlich wichtige Rolle.

#### **2.3.1. Die direkte Oxidation als homogene Gasphasenreaktion**

Die homogene Gasphasenreaktion wird meist in klassischen Rohrreaktoren bei bis zu 250 bar im Temperaturbereich zwischen 300 °C – 720 °C durchgeführt. Der Reaktion liegt laut Literatur ein radikalischer Mechanismus zugrunde [23–25], welcher sich aus einer Vielzahl verschiedenster Initiierungs-, Kettenfortsetzungs- und Abbruchreaktionen zusammensetzt, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Da laut Literatur [25] an der Bildung von Formaldehyd und Methanol teilweise die selben Radikale beteiligt sind, wird

im folgenden nicht nur die direkte Oxidation von Methan zu Formaldehyd sondern auch zu Methanol näher betrachtet.

Im Gegensatz zu der später vorgestellten heterogen-katalysierten Reaktion ist der Einfluss der **Reaktionsbedingungen** auf Umsatz und Selektivität hier sehr umfassend untersucht worden. So ist bekannt, dass die Wahl des Anlagendrucks maßgeblich dafür verantwortlich ist, ob mehr Formaldehyd oder mehr Methanol gebildet wird. Bei nahezu atmosphärischem Druck wird beispielsweise die Bildung von Formaldehyd gegenüber Methanol deutlich begünstigt, während eine Steigerung des Drucks dieses Verhältnis umkehrt [26–28]. Die höchsten Methanol-Ausbeuten von 8 % – 10 % werden aber im Druckbereich von 50 bar bis 65 bar erzielt [26–28]. Bezüglich des untersuchten Temperaturbereichs berichten mehrere Forschergruppen, dass die Methanol-Ausbeute im Temperaturbereich um die 480 °C ein Optimum durchläuft [23, 27, 29]. Im optimalen Temperaturbereich werden häufig Methanol-Selektivitäten von 50 % bzw. Ausbeuten zwischen 3 % [29] und 7 % [27] erzielt. Laut Arutyunov et al. [23] bleibt die Formaldehyd-Ausbeute im Temperaturbereich bis 600 °C hingegen nahezu konstant. Zhang et al. [30] berichten hingegen, dass im Temperaturbereich bis 1000 °C die Formaldehyd-Ausbeute kontinuierlich zunimmt. In diesem Fall ist der Anstieg der CH<sub>2</sub>O-Ausbeute durch den drastischen Anstieg des Methan-Umsatzes begründet, der die gleichzeitig beobachtete Abnahme der CH<sub>2</sub>O-Selektivität überwiegt. Typische Ausbeuten für Formaldehyd liegen hier um die 0,6 %. Bezüglich der Eduktzusammensetzung wurden in fast allen vorgestellten Arbeiten sogenannte „fette Gemische“ untersucht, d.h. Gemische deren Zusammensetzung oberhalb der oberen Explosionsgrenze liegt. Als besonders günstig für die Ausbeute zu Formaldehyd und Methanol wird ein molares CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>-Verhältnis zwischen 2 – 16 erachtet [25].

Es ist weiter bekannt, dass bei der homogenen Gasphasenreaktion die Ausbeute an Zielprodukt nicht nur durch die Wahl der Reaktionsbedingungen, sondern auch durch die **Prozessführung** beeinflusst werden kann. Mehrfach wurde untersucht, ob durch den Einsatz von Reaktorsystemen, bei denen direkt nach der Reaktionszone thermisch gequenchet wird, die Ausbeute zum Zielprodukt gesteigert werden kann [28, 30]. Durch das schnelle Abkühlen soll die Abreaktion der C<sub>1</sub>-Oxygenate zu CO<sub>x</sub> verhindert werden [28, 30]. Wie von Feng et al. [28] gezeigt wurde, tritt dieser positive Effekt jedoch nur auf, wenn nach dem Reaktor noch Sauerstoff im Produktgas enthalten ist. In diesem Fall kann die C<sub>1</sub>-Oxygenat Selektivität von 8 % auf 62 % erhöht werden. Parallel dazu sinkt allerdings der Umsatz an Methan von 6 % auf 2 % und der an Sauerstoff von 32 % auf 24 % ab. Es scheint also nicht nur die Abreaktion der Zielprodukte sondern auch die der Edukte unterdrückt zu werden. Eine weitere Möglichkeit die Zielprodukte aus dem Gasstrom zu entfernen, lässt sich durch den Einsatz eines SCMC-Reaktors (SCMC *engl.*: Simulated Countercurrent Moving

bed Chromatographic) realisieren [29]. Hier ist dem eigentlichen Reaktor eine Chromatographiesäule nachgeschaltet und durch den Einbau mehrere Adsorbereinheiten kann im kontinuierlichen Betrieb die Methanolausbeute auf 24 % im Vergleich zu 3 % Ausbeute im Betrieb ohne Chromatographiesäule gesteigert werden.

Neben der Anpassung der Prozessführung ist es auch möglich dem Eduktgasgemisch gezielt **Promotoren** zuzusetzen [31–36]. Zu diesen Promotoren gehören unter anderem  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  aber auch  $\text{HCl}$ . Der Anteil an zugegebener Substanz bleibt meist unter 2 Vol.-% und die Versuche wurden unter atmosphärischem Druck durchgeführt. Am vielversprechendsten erwies sich der Einsatz von Stickoxiden (meist  $\text{NO}_2$ ). In diesem Fall konnte die zur Aktivierung von Methan benötigte Temperatur signifikant von 600 °C auf 400 °C gesenkt und die Ausbeute an Zielprodukt gesteigert werden. Man geht davon aus, dass der bei der Zugabe von  $\text{NO}_x$  beobachtete positive Effekt darauf beruht, dass  $\text{NO}_x$  als Radikal fungiert, welches nicht nur die Reaktion initiiert, sondern auch in der Lage ist Radikale abzufangen, wodurch die unerwünschte Weiterreaktionen zu  $\text{CO}_x$  unterbunden wird [31–36]. Weiter geht man in der Literatur davon aus, dass vor allem  $\text{NO}_2$  diese Funktion erfüllt, während der für  $\text{NO}$  ebenfalls beobachtete positive Effekt, darauf zurückzuführen ist, dass  $\text{NO}$  mit Gasphasensauerstoff im Reaktor zu  $\text{NO}_2$  reagiert [31, 32, 37, 38]. Durch die Erhöhung des  $\text{NO}_x$ -Anteils sinkt die Menge an gebildetem Methanol, während gleichzeitig die Bildung von  $\text{CH}_2\text{O}$  begünstigt wird [32]. Die maximal erzielte Ausbeute lag für den Einsatz von  $\text{NO}_x$  als Promotor bei der homogenen Gasphasenreaktion bei 11 % für Methanol und Formaldehyd zusammen [39], wobei üblicherweise Ausbeuten zwischen 4 % – 6 % erzielt werden [35]. Für den Einsatz von Stickoxiden muss jedoch berücksichtigt werden, dass neben den erwünschten Zielprodukten auch die Bildung von unerwünschtem  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  und nicht reaktiven Stickstoff-Verbindungen beobachtet wird [38].

Kritisch gesehen wird bei der homogenen Gasphasenreaktion aber vor allem die nicht ausreichende Reproduzierbarkeit vieler Experimente [40]. In diesem Zusammenhang wird immer wieder darauf hingewiesen, dass bei einer ausreichend hohen Temperatur auch die unkontrollierten Weiterreaktion der Edukte bzw. Produkte im Bereich hinter der eigentlichen Reaktionszone auftreten kann. Außerdem kann es aufgrund der hohen Exothermie der Reaktion bei einer unzureichenden Temperaturkontrolle zur Ausbildung von axialen und radialen Temperaturgradienten kommen. Zusätzlich wird ein direkter Vergleich dadurch erschwert, dass in den meisten Arbeiten sowohl die Länge der beheizten Zone als auch die Position des zur Bestimmung der Temperatur eingesetzten Thermoelements stark variiert [40]. Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen die wenigsten Materialien als inert anzusehen sind. Der **Einfluss des Reaktormaterials** bzw. der am Reaktormaterial auftretenden heterogenen Reaktionen darf somit

bei der homogen-katalysierten Gasphasenreaktion nicht vernachlässigt werden [7, 26, 40–43]. Als Reaktormaterial wird meist Glas, vorzugsweise Quarzglas, eingesetzt, da dieses nur eine geringe Eigenaktivität aufweist und im Vergleich zu metallischen Reaktoren stets die Bildung des Zielprodukts begünstigt [26, 43]. Um auch die Blindaktivität des Thermoelements zu minimieren, welches meist in der Reaktionszone angebracht ist, wird dieses üblicherweise in Hülsen, welche ebenfalls aus Quarzglas bestehen, eingebaut oder beschichtet [27]. Gerade für Experimente bei hohen Drücken, bei denen der Quarzglasreaktor um dem Druck standzuhalten in ein Stahlrohr eingelassen ist, kann es zur Ausbildung eines Spalts zwischen innerem Quarz- und äußerem Stahlrohr kommen. In diesem Spalt kann am Material des äußeren Stahlrohrs die unerwünschte Totaloxidation der Edukte und Produkte stattfinden [27]. Folglich ist dem Anteil an heterogener Reaktion am Reaktormaterial und dem Reaktoraufbau beim Vergleich einzelner Untersuchungen Rechnung zu tragen.

Dass sich die Aktivität und Selektivität hin zu  $\text{CH}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  auch positiv durch die gezielte Vorbehandlung des Glasreaktors beeinflussen lässt, konnte in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts von Cheaney und Walsh [44] gezeigt werden. Durch eine **Vorbehandlung des Quarzglasreaktors mit Flusssäure** konnte die Aktivität und folglich der Methanumsatz erhöht werden [42, 44]. Als Ursache hierfür wurde von Cheaney und Walsh [44] die Bildung einer Kieselsäureschicht diskutiert. Da im Herstellungsprozess von Glas häufig Flusssäure zum Einsatz kommt, ist oft auch eine Kieselsäureschicht auf nicht speziell mit HF behandeltem „frischen“ Glas vorzufinden, was ebenfalls zur mangelnden Reproduzierbarkeit verschiedener Studien beitragen könnte. Die erste Arbeit, bei der der Einsatz von fluorierten Reaktoren für die direkte Oxidation von Methan detailliert untersucht wurde, stammt aus dem Jahr 2010 [41]. Hier konnte durch eine zehnminütige Vorbehandlung des Reaktors mit Flusssäure sowohl der Methanumsatz, als auch die  $\text{C}_1$ -Oxygenatausbeute deutlich um 20 % – 30 % auf einen Wert von bis zu 5 % gesteigert werden. De Winne et al. [41] gehen davon aus, dass die Flusssäure Silizium aus dem  $\text{SiO}_2$ -Reaktormaterial als  $\text{SiF}_4$  oder  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  löst, und dass die dadurch im Glas entstehenden Gitterdefekte sich positiv auf die Aktivierung von Methan und Sauerstoff auswirken. Ein signifikanter Einfluss des Oberflächen- zu Volumenverhältnis des Reaktors scheint weder bei den fluorierten noch bei den unfluorierten Reaktoren zu existieren [29, 41].

Allgemein ist für die Funktionalisierung von Methan in der Gasphase festzuhalten, dass aufgrund zahlreicher Beobachtungen ein Einfluss des Reaktormaterials sich nicht ausschließen lässt. Dies gilt mit als Ursache für die oft unzureichende Reproduzierbarkeit der einzelnen Studien [40]. Allgemein werden Methanol Ausbeuten um die 4 % – 5 % ohne bzw. von bis zu 10 % mit  $\text{NO}_x$  als Promotor als realistisch erachtet.



### 2.3.2. Die direkte Oxidation von CH<sub>4</sub> zu CH<sub>2</sub>O an Feststoffkatalysatoren

Zu Beginn der Studien zur direkten Oxidation von Methan zu Formaldehyd an Feststoffkatalysatoren wurden verschiedene Metalloxide bezüglich ihres Vermögens, Methan selektiv zu den Zielprodukten umzusetzen, untersucht. Zu den reaktionstechnisch bei atmosphärischem Druck im Temperaturbereich oberhalb von 500 °C vermessenen Materialien gehören unter anderem klassische Trägermaterialien wie TiO<sub>2</sub> und  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aber auch MgO und ZrO<sub>2</sub>. Diese Metalloxide sind bei den entsprechenden Prozessbedingungen in der Lage Methan zu aktivieren, wobei nur die Totaloxidation stattfindet [43, 45–47]. Lediglich an MgO und ZrO<sub>2</sub> wird zusätzlich noch die Bildung von Ethen und Ethan beobachtet [45, 47]. Als interessant erwies sich jedoch der Einsatz von Siliziumdioxid, an dem in zahlreichen Untersuchungen Methan direkt zu Formaldehyd umgesetzt werden konnte [8, 45].

#### Siliziumdioxid als katalytisch aktives Trägermaterial: Mechanismus und erzielte Ausbeuten

Wie bereits erwähnt wurde besitzt Siliziumdioxid die Eigenschaft die direkte Reaktion von Methan zu Formaldehyd zu katalysieren. Aufgrund dieser Tatsache wird dieses heute hauptsächlich als Ausgangsmaterial für die Katalysatorentwicklung eingesetzt. Von besonderem Interesse ist dabei amorphes SiO<sub>2</sub>. Die meisten katalytischen Tests an reinem SiO<sub>2</sub> wurden bei Temperaturen zwischen 600 °C und 650 °C bei atmosphärischem Druck mit einer Katalysatormasse von 0,05 g – 0,5 g und einem molaren CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>-Verhältnis von 1 mol·mol<sup>-1</sup> bis 8 mol·mol<sup>-1</sup> durchgeführt. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass sich die Studien teilweise gerade in der Prozessführung stark unterscheiden, was einen direkten Vergleich erschwert. Soweit nicht anders erwähnt, wurden alle hier diskutierten Ergebnisse im kontinuierlichen Betrieb in Rohrreaktoren erzielt.

Der genaue **Mechanismus** der direkten Oxidation von Methan zu Formaldehyd an SiO<sub>2</sub> ist noch Gegenstand der Forschung. Auf dem Siliziumdioxid befinden sich verschiedene Oberflächengruppen, von denen laut Literatur mehrere als aktive Zentren für die hier untersuchte Reaktion in Frage kommen. Dazu gehören unter anderem sogenannte verzerrte Siloxanbrücken ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ) [48] auf der Oberfläche. Diese verzerrten Siloxanbrücken entstehen beim Aufheizen unter der Abspaltung von Wasser aus zwei benachbarten Oberflächen-Silanolgruppen ( $\equiv\text{Si-OH}$ ), deren Abstand weniger als 0,33 nm beträgt. Dieser Vorgang ist meist bei einer Temperatur von 800 °C abgeschlossen. Bezüglich der Stabilität dieser Si-O-Si-Gruppe finden sich in der Literatur widersprüchliche Angaben, die von wenigen Tagen unter wasserfreier bis hin zu mehreren Jahren unter wasserhaltiger Atmosphäre reichen (nach [49] aus [50]). Nach Vorstellung von Banares et al. [51] erfolgt die Akti-

vierung von Methan an den erwähnten Siloxanbrücken, da aus der Literatur bekannt ist, dass Methan bei hohen Temperaturen an diese Oberflächengruppen binden kann [52–54]. In diesem Fall agieren die Siloxanbrücken aufgrund des auftretenden Elektronendefizits an einem der beiden Si-Atome der Brücke als Lewis-saure-Zentren [55]. Methan bindet demnach entweder als Methyl- oder Methoxygruppe an der Siloxanbrücke, wobei aus letzterer Formaldehyd entstehen kann. Aus der Methylgruppe spaltet sich hingegen ein Methylradikal ab, welches in der Gasphase über dem Katalysator beispielsweise zu  $C_2H_6$  weiterreagiert [54]. Der zur Reaktion benötigte Sauerstoff stammt aus dem  $SiO_2$ -Gitter und der Gasphasensauerstoff dient lediglich zum Auffüllen des in der Reaktion verbrauchten Gittersauerstoffs. Somit würde es sich beim vorgeschlagenen Mechanismus bezüglich der  $CH_2O$ -Bildung um einen klassischen Mars-van-Krevelen-Ansatz handeln. Neben den Siloxanbrücken wird auch die Bildung radikalischer ( $\equiv SiO$ ) $_3$   $Si^\bullet$ -Oberflächengruppen bzw. sogenannter Silylengruppen ( $((\equiv SiO)_2Si)$  in der Literatur beschrieben [52, 56]. Die Forschergruppen um Bobrova und Garibyan gehen davon aus, dass die Aktivierung des Methans an diesen radikalischen  $\equiv Si^\bullet$ -Zentren erfolgt [52, 57, 58]. Die dabei entstehenden Methylradikale reagieren hier nicht nur mit Molekülen in der Gasphase weiter, sondern gehen auch mit auf der Oberfläche adsorbierten Molekülen eine Reaktion ein, wobei unter anderem auch Formaldehyd gebildet wird. Weiter ist bekannt, dass Siliziumdioxid aufgrund von Gitterdefekten reduzierte Stellen auf der Oberfläche aufweist [53, 59]. Nach der Vorstellung von Arena et al. [60] und Mc Cormick et al. [61], wird in einem ersten Schritt Gasphasensauerstoff an diesen reduzierten Stellen an der Oberfläche aktiviert. Erst im zweiten Schritt – dem klassischen Langmuir-Hinshelwood-Ansatz folgend – erfolgt an diesem die Aktivierung von Methan und die Bildung von  $CH_2O$ .

Wie bereits erwähnt wurde, ist der Mechanismus noch Gegenstand aktueller Forschungen. Es ist jedoch bekannt, dass je nach Herstellungsprozess sowohl die Art als auch die Anzahl bzw. das Verhältnis der verschiedenen Oberflächengruppen zu einander stark variiert. So besitzen gefällte bzw. über einen Sol-Gel-Prozess gewonnene Silica deutlich mehr interne  $SiOH$ -Gruppen als beispielsweise pyrogenes  $SiO_2$  [48, 62, 63]. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache wurden Experimente von Parmaliana et al. [45, 59, 64] durchgeführt, bei denen gezielt verschieden hergestellte  $SiO_2$ -Katalysatoren direkt miteinander verglichen wurden. Ziel dieser Arbeiten war es unter anderem die relevanten Oberflächengruppen zu identifizieren bzw. herauszufinden wie im Idealfall das  $SiO_2$ -Material beschaffen sein sollte. Hier zeigte das gefällte  $SiO_2$  die höchste Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) bezüglich Formaldehyd mit  $303 \text{ g}\cdot\text{kg}_{Kat}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ . Die über einen Sol-Gel-Prozess bzw. pyrolytisch erzeugten Silicas wiesen hingegen nur Raum-Zeit-Ausbeuten um die  $60 \text{ g}\cdot\text{kg}_{Kat}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  bzw.  $20 \text{ g}\cdot\text{kg}_{Kat}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  auf. Die erzielte  $CH_2O$ -Selektivität betrug für das gefällte  $SiO_2$  und das

Kieselgel um die 70 %, wobei Letzteres weniger aktiv war. Das durch Flammensprühpyrolyse erzeugte Siliziumdioxid war nicht nur weniger selektiv (50 %) sondern auch weniger aktiv [64]. Aufgrund dieser Ergebnisse gehen die Autoren davon aus, dass das pyrolytische  $\text{SiO}_2$  aufgrund der geringeren Anzahl an Oberflächengruppen, allen voran der verringerten Anzahl an reduzierten Stellen, weniger aktiv ist. Ein möglicher Einfluss durch die Verunreinigung der Ausgangsmaterialien mit Alkali- und Erdalkali-Metallen, welche als Katalysatorgift wirken können, wurde von den Autoren in diesem Fall ausgeschlossen. Bezüglich dem Einfluss des Katalysatormaterials existieren allerdings auch Veröffentlichungen, in denen pyrogenes Siliziumdioxid deutlich aktiver und selektiver war als gefälltes  $\text{SiO}_2$  [65]. Es ist jedoch anzumerken, dass in dieser Arbeit nicht die reinen Trägermaterialien, sondern bereits mit Vanadium modifizierte Katalysatoren verglichen wurden.

In Tabelle 2.3.2 sind die Ergebnisse verschiedener Studien einander gegenüber gestellt. Beim Vergleich der verschiedenen Arbeiten fällt auf, dass häufig in einen Sol-Gel- oder Template-Prozess gewonnene Silica weniger aktiv erscheinen als gefälltes  $\text{SiO}_2$ . Allerdings existieren auch Kieselgele, die deutlich aktiver sind und die mit Formaldehydausbeuten von 1,2 % [43] durchaus an die Ausbeute-Werte, die sonst an gefälltem  $\text{SiO}_2$  erzielt werden, heranreichen. Es muss also festgehalten werden, dass selbst  $\text{SiO}_2$ , das auf die gleiche Weise hergestellt wurde, sich stark in Bezug auf Aktivität und Selektivität unterscheidet. Mögliche Gründe hierfür können neben metallischen Verunreinigungen, die meist während der Präparation in das  $\text{SiO}_2$  gelangen, auch Unterschiede in der spezifischen Oberfläche, der Porenradienverteilung und dem Partikeldurchmesser des eingesetzten Siliziumdioxids sein. Auch unterschiedliche Prozessbedingungen bei der Durchführung der einzelnen Versuche, wie beispielsweise eine teilweise Rückführung der nicht umgesetzten Edukte bei Arena et al. [66], erschweren den direkten Vergleich und können zur großen Schwankungsbreite der Ergebnisse beitragen. Daher ist eine eindeutige Aussage bezüglich des am besten geeigneten Herstellungsverfahrens und dem idealen Verhältnis der verschiedenen Oberflächengruppen zueinander bisher nicht möglich. Typische Ausbeuten liegen folglich im Bereich zwischen 0,3 % und 2,9 % für das reine Siliziumdioxid.

### **Metallische Aktivkomponenten auf $\text{SiO}_2$ : Einfluss der Prozessbedingungen und der Struktur**

Um die Aktivität des Siliziumdioxids zu steigern, wird dieses in vielen Arbeiten mit Metallen wie Eisen, Vanadium, Molybdän und Kupfer beschichtet [71–73]. Viele dieser Arbeiten beschäftigen sich sehr intensiv mit dem Einfluss des Metallgehalts und des eingesetzten Beschichtungsverfahrens. Der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Formal-

Tabelle 2.1.: Einfluss des Herstellungsprozesses des Silica auf die direkte Oxidation von  $\text{CH}_4$  zu  $\text{CH}_2\text{O}$  in der Literatur

Herstellungs- Verfahren	Quelle	Umsatz	$\text{CH}_2\text{O}$ - Selektivität	$\text{CH}_2\text{O}$ - Ausbeute	Versuchsbedingungen
Fällung	[66]	3,5 %	80 %	2,8 %	650 °C, 1 bar, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$ , 50 mg, BR mit Rückführung
	[66]	2,7 %	65 %	1,8 %	650 °C, 1 bar, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$ , 50 mg, BR mit Rückführung
Sol-Gel	[67]	0,4 %	99 %	0,5 %	625 °C, 1 bar, $\text{CH}_4/\text{O}_2=1$ , 100 mg, U-Rohr Quarzglasreaktor
	[68]	0,3 %	28 %	0,1 %	650 °C, 1 bar, $\text{CH}_4/\text{O}_2=7,5$ , 50 mg, U-Rohr Quarzglasreaktor, $\dot{V}=35 \text{ ml min}^{-1}$
	[43]	4,8 %	24 %	1,2 %	620 °C, 2 bar, $\text{CH}_4/\text{O}_2=1,1$ , 553 mg, Rohr Quarzglasreaktor, $\dot{V}=29 \text{ ml}_{STP} \text{ min}^{-1}$
	[54]	1,4 %	39 %	0,5 %	730 °C, 1 bar, $\text{CH}_4/\text{O}_2=7,5$ , 100 mg, Rohr Quarzglasreaktor
	[69]	0,3 %	45 %	0,2 %	625 °C, 1 bar, $\text{CH}_4/\text{O}_2=1,5$ , 100 mg, Rohr Quarzglasreaktor
Template	[70]	0,3 %	96 %	0,3 %	625 °C, 1 bar, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$ , 50 mg, Rohr Quarzglasreaktor, $\dot{V}=120 \text{ ml min}^{-1}$
Flammensprüh- Pyrolyse	[54]	0,31 %	46 %	0,1 %	730 °C, 1 bar, $\text{CH}_4/\text{O}_2=7,5$ , 100 mg, Rohr Quarzglasreaktor

dehyd-Ausbeute wurde hingegen – ganz im Gegensatz zur homogenen Gasphasenreaktion – weniger intensiv untersucht. Üblicherweise wird die Reaktion bei atmosphärischem Druck zwischen 500 °C und 725 °C in kontinuierlich durchströmten Rohrreaktoren aus Quarzglas durchgeführt. Der Volumenstrom liegt für den kontinuierlichen Betrieb meist bei 100 – 500 ml<sub>NTP</sub>·min<sup>-1</sup> [67, 73]. Allerdings existieren auch Veröffentlichungen in denen der Reaktor diskontinuierlich Chargen-weise betrieben wurde [66, 74].

Zu den wenigen Arbeiten in denen der **Einfluss der Reaktionsbedingungen** genauer betrachtet wurde gehören die Arbeiten von Du et al. [10] bzw. He et al. [67]. So konnten Du et al. [10] zeigen, dass sich schon eine Steigerung des Drucks von 1,2 bar auf 2,2 bar negativ auf die Selektivität zu Formaldehyd auswirkt, da vermehrt dessen Weiterreaktion zu CO beobachtet wird. Da unterhalb von 500 °C nahezu kein Umsatz an Methan zu beobachten ist, wird die Reaktion üblicherweise bei höheren Temperaturen durchgeführt, wobei nach Du et al. [10] an mit Vanadium beladenen Katalysatoren die höchste Formaldehyd-Ausbeute bei 650 °C erzielt werden kann [10, 67]. Eine weitere Erhöhung der Temperatur begünstigt hingegen die Bildung von Ethan und Ethen [10, 67]. Laut Literatur ist eine Steigerung der modifizierten Verweilzeit nur begrenzt sinnvoll, da mit steigendem Methanumsatz die Selektivität zu CH<sub>2</sub>O abnimmt, während die für CO ansteigt [70]. Die größten Unterschiede zwischen den einzelnen Veröffentlichungen sind jedoch in Bezug auf das gewählte CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Inertgas-Verhältnis zu beobachten. Dieses variiert von Studie zu Studie stark und liegt zwischen 20/10/70 Vol.-% [66, 74] bzw. 33/33/33 Vol.-% [73] und 90/10/0 Vol.-% [75], wird jedoch in den einzelnen Arbeiten fast immer konstant gehalten. Verschiedene Gruppen berichten, dass bei den metallbeladenen Katalysatoren durch eine Erhöhung des CH<sub>4</sub>-Anteils die Raum-Zeit-Ausbeute an Formaldehyd gesteigert wird [70, 76]. Ein positiver Effekt auf die Formaldehyd Raum-Zeit-Ausbeute ist jedoch für CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>-Verhältnisse größer 2,4 mol·mol<sup>-1</sup> nicht zu beobachten [70]. Dem gegenüber steigert eine Variation des O<sub>2</sub>-Anteils der selben Größenordnung bei einem konstanten CH<sub>4</sub>-Anteil weder die Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich Methan, noch die Selektivität zu Formaldehyd [10].

Bezüglich des Katalysators selbst existiert für jedes Metall ein **optimaler Metallgehalt**, bei dem die Ausbeute an Formaldehyd maximal wird. Im Folgenden soll hier der Einfluss des Metallgehalts auf die Formaldehyd Ausbeute anhand der CuO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren näher erläutert werden. Für Kupfer, wie für die anderen Metalle gilt, dass der Methan Umsatz schon durch sehr geringe Mengen an Metall gesteigert bzw. die Temperatur, bei der der erste Umsatz zu beobachten ist, gesenkt werden kann [8, 68, 73, 76]. An et al. [73] konnten zeigen, dass bei der Beschichtung mit Kupfer beispielsweise schon 0,05 Gew.-% ausreichen, um unter den selben Reaktionsbedingungen den Methan-Umsatz gegenüber dem reinen SiO<sub>2</sub> von 0,4 % auf 1,1 % zu verdreifachen [73]. Wird der Metallgehalt weiter erhöht,

so ist festzustellen, dass der Methan-Umsatz bis zu einem Massenanteil von 0,6 Gew.-% Kupfer deutlich, darüber hinaus aber nur noch schwach ansteigt. Die Formaldehyd-Selektivität nimmt zunächst bis zu einem Kupfergehalt von 0,6 Gew.-% nur geringfügig ab. Erst darüber hinaus wird die Totaloxidation des Formaldehyds verstärkt beobachtet und die Selektivität zu  $\text{CH}_2\text{O}$  sinkt. Die maximale Formaldehydausbeute stellt sich folglich bei einem Kupferanteil von 0,6 Gew.-% ein [73]. Erklärt wird dieses Verhalten von An et al. [73] dadurch, dass bis zum Erreichen des idealen Kupferanteils, dieses dispers als isoliertes  $\text{Cu}^{2+}$  auf dem  $\text{SiO}_2$ -Trägermaterial vorliegt. Diese isolierten  $\text{Cu}^{2+}$ -Gruppen, welche unter Reaktionsbedingungen zu  $\text{Cu}^+$  autoreduzieren, sind laut Literatur in der Lage die direkte Oxidation von Methan zu Formaldehyd zu katalysieren, was sich in der hohen Formaldehyd-Selektivität (>70 %) widerspiegelt [73]. Wird hingegen mehr Kupfer aufgebracht, so kommt es zur Bildung von  $\text{CuO}_x$ -Clustern, an denen hauptsächlich die Totaloxidation zu Kohlendioxid stattfindet. Laut Literatur scheinen auch für Eisen [67, 70], Vanadium [10, 69, 77, 78] und Molybdän [79] die isolierten Spezies die Umsetzung von Methan zu Formaldehyd zu katalysieren, während Metalloxid-Cluster jeweils die Totaloxidation begünstigen. Für die hier betrachteten Metalle ergibt sich aus dem Vergleich verschiedener Untersuchungen für Eisen ein optimaler Metallgehalt im Bereich zwischen 0,1 Gew.-% – 0,5 Gew.-% [67, 80] und für Kupfer um 0,01 Gew.-% – 0,60 Gew.-% [73, 81]. Für Vanadium beträgt das Optimum laut Literatur 1,0 Gew.-% – 7,0 Gew.-% [71, 72] und für Molybdän 2,0 Gew.-% – 20,0 Gew.-% [71, 79]. Da die  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ - bzw.  $\text{FeO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren aktiver sind als die  $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ - bzw.  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren wird hier deutlich weniger Metall benötigt, um Formaldehydausbeuten in der gleichen Größenordnung zu erzielen. Die Formaldehydausbeute bewegt sich dabei für alle Metalle im Bereich zwischen 0,4 % und 2,0 %.

Bei welchem Metallgehalt genau das Ausbeuteoptimum beobachtet wird und welche Werte dieses annehmen kann, hängt zusätzlich von weiteren Faktoren ab. So kann über die gewählte **Präparationsmethode** Einfluss auf die Formaldehydausbeute genommen werden. Für die  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren konnte gezeigt werden, dass die Formaldehydausbeute durch eine der Imprägnierung vorgeschaltete Funktionalisierung mit (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES) erhöht werden kann [73, 82]. Nach Vorstellung der Autoren wird das Kupfer auf dem  $\text{SiO}_2$  disperser verteilt, da durch die Funktionalisierung mit APTES Oberflächengruppen geschaffen werden, an die der Kupferkomplex in einem zweiten Schritt bevorzugt bindet. Im Vergleich zu einem klassisch mit Kupfernitrat imprägnierten Katalysator besaß der funktionalisierte  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysator beim gleichen Metallgehalt von 0,5 Gew.-% und demselben Methanumsatz mit 71 % gegenüber 50 % eine deutlich höhere Formaldehyd-Selektivität. Dies zeigt laut Autor, dass die Dispersität des Kupfers maßgeblich die Formaldehydausbeute beeinflusst. Ähnliche Tendenzen finden sich

auch für die  $\text{FeO}_x/\text{SiO}_2$ - [67, 83] bzw.  $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ - [84] Katalysatoren. Hier kann ebenfalls die Formaldehydausbeute gesteigert werden, wenn Präparationsmethoden, wie beispielsweise die Zugabe des Metalls im Herstellungsprozess des Siliziumdioxids oder die adsorptiver Fällung (*engl.* „Adsorption Precipitation“), zum Einsatz kommen, bei denen das Metall fein verteilt auf dem Katalysator vorliegt. Zusätzlich lässt sich die Dispersität, wie von Pirovanov et al. [78] für Vanadium gezeigt wurde, auch durch die **Wahl des  $\text{SiO}_2$ -Trägermaterials** beeinflussen. So wirken sich für die  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren höhere spezifische Oberflächen des Siliziumdioxids und Mesoporen günstig auf die erzielte Menge an Formaldehyd und die disperse Verteilung des Vanadiums aus. Dem gegenüber stehen die Ergebnisse von Martin-Jimenez et al. [85], bei denen die höchste Formaldehydausbeute von 2,2 % an einem 0,0021 Gew.-%-igen  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysator mit sehr kleiner spezifischer Oberfläche ( $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) erzielt wurde. Eine eindeutige Aussage zum Einfluss des  $\text{SiO}_2$ -Trägermaterials basierend auf dieser Arbeit ist jedoch schwierig, da in den Experimenten ein Einfluss der homogenen Gasphasenreaktion im Hohlraum über dem Katalysatorbett nachzuweisen war [85]. Neben der spezifischen Oberfläche des Trägermaterials können auch metallische Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess Einfluss auf die Verteilung des Metalls nehmen. Für Molybdän wurde von Banares et al. [86] beobachtet, dass alkalische Verunreinigungen, allen voran Natrium, dazu führen, dass weniger isolierte Molybdän-Spezies entstehen. In diesem Fall verringerte schon ein Natriumanteil von 300 ppm den Anteil an dispersen Spezies. Dies führt sowohl zu einer Herabsetzung der Aktivität, als auch der Selektivität zu Formaldehyd [86, 87].

Die in der Literatur maximal erzielten Ausbeuten beim jeweils optimalen Metallgehalt bewegen sich für Eisen um die 1 % [70, 83] bis 2 % [67, 83]. Die höchste in der Literatur beschriebene Ausbeute von 9 % [66] wurde in einem Kreislaufreaktor an einem mittels adsorptiver Fällung hergestellten Katalysator erzielt. Aufgrund der sich zu den anderen Studien unterscheidenden Prozessführung ist daher ein direkter Vergleich mit den anderen Arbeiten nicht sinnvoll. Typische Raum-Zeit-Ausbeuten für Formaldehyd liegen für die  $\text{FeO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren zwischen  $525 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  und  $1360 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  [74, 83]. Für Kupfer wurde in der Literatur eine maximale Ausbeute von 1,6 % bzw. eine maximale Raum-Zeit-Ausbeute von  $840 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  erreicht [73]. Typische Formaldehydausbeuten an  $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren liegen um 0,4 % und 1,5 % [71, 88], wobei hier die einzigen gegebenen Werte für die Raum-Zeit-Ausbeute mit  $7 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  gering ausfallen [71]. Mit die höchsten Raum-Zeit-Ausbeuten von  $775 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  –  $2200 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{Kat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  [76, 78] wurden für Systeme mit Vanadium erreicht. Die  $\text{CH}_2\text{O}$ -Ausbeute betrug hier üblicherweise 0,6 % – 1,0 % [10, 69, 77, 78].

Wie bei den homogenen Verfahren, findet sich auch bei heterogenen Systemen der Ver-

such, die Ausbeute an Formaldehyd durch die **Zugabe von  $\text{NO}_x$  als Radikalstarter** (meist 0,3 Vol.-% – 2,0 Vol.-%) zu erhöhen [89–91]. In diesem Fall kommt meist ein Katalysator mit einer geringen spezifischen Oberfläche zum Einsatz und laut Vorstellung von Barbero et al. [90] wird das  $\text{NO}_x$  benötigt um ausreichend Methylradikale zu generieren. Typische Formaldehydausbeuten liegen für diese Art der Reaktionsführung bei 2 % ( $\text{C}_1$ -Oxygenat-ausbeute insgesamt rund 7 %) [89]. Aufgrund der Tatsache, dass die höchsten jemals in der Literatur erzielten Ausbeuten von 16 % [90] bzw. 20 % [91] im ersten Fall nicht reproduziert werden konnten bzw. im zweiten Fall der  $\text{CH}_2\text{O}$ -Anteil mit  $< 1,0$  Gew.-% in der Endlösung zu gering ist, wird diese Art der Reaktionsführung hier nicht näher betrachtet.

### **Reaktionsmechanismen und -netze für die metallbeladenen $\text{SiO}_2$ -Katalysatoren**

Bezüglich der in der Literatur diskutierten Reaktionsmechanismen und -netze für die metallbeladenen Katalysatoren sei zunächst angemerkt, dass sich diese von Studie zu Studie teilweise deutlich unterscheiden. Aufgrund der Unterschiede im  $\text{SiO}_2$ -Trägermaterial, dem eingesetzten Metall bzw. Metallgehalt, sowie der unterschiedlichen Temperatur- und Druckbereiche gestaltet sich ein direkter Vergleich als schwierig. In diesem Abschnitt sollen dennoch die wichtigsten in der Literatur beschriebenen Ansätze zum Reaktionsmechanismus und die möglichen Reaktionspfade vorgestellt werden. Eine Übersicht, welche Pfade im Rahmen der jeweiligen Veröffentlichung als möglich erachtet wurden, findet sich in Tabelle 2.2 zur besseren Vergleichbarkeit wieder.

Zunächst stimmen alle Studien darin überein, dass die Aktivierung des Methans eine wichtige Rolle bei der partiellen Oxidation zu Formaldehyd spielt. Wie jedoch diese Aktivierung erfolgt, ist bis heute nicht eindeutig geklärt. So gehen verschiedene Forschergruppen [51, 87, 92, 93] für die  $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren davon aus, dass Methan an den endständigen Mo(IV)-Spezies als Methoxygruppe bindet. Aus dieser Methoxygruppe kann entweder direkt Formaldehyd oder aus der Reaktion mit benachbarten Molybdänoxidgruppen Methanol oder auch Kohlendioxid gebildet werden. Durch Weiterreaktion des auf der Oberfläche adsorbierten Formaldehyds entsteht Kohlenmonoxid, welches zu  $\text{CO}_2$  abreagiert. Nach dieser Vorstellung, welche durch Studien mit isotoopenmarkiertem Gasphasensauerstoff unterstützt wird [51], stammt der zur Bildung von Formaldehyd benötigte Sauerstoff aus dem Gitter des Katalysators. Der Gasphasensauerstoff dient – dem klassischen Mars-van-Krevelen-Mechanismus folgend – lediglich dazu die fehlenden Stellen im Gitter wieder aufzufüllen.

Im Gegensatz dazu gehen Ohler und Bell [94] davon aus, dass der Sauerstoff im Formal-



dehyd nicht aus dem Katalysator-Gitter stammt. Auch in dieser Theorie spielen zwar die endständigen M=O-Gruppen für die Bildung von CH<sub>2</sub>O eine wichtige Rolle. Allerdings gehen die Autoren davon aus, dass im ersten Schritt O<sub>2</sub> aus der Gasphase an das reduzierte Molybdän bindet. Hier wird im folgenden das Methan aus der Gasphase aktiviert, welches unter Bildung einer Methoxygruppe zu Formaldehyd abreagiert. Arena et al. [95] gehen ebenfalls davon aus, dass zunächst der Gasphasensauerstoff an den reduzierten Oberflächenstellen auf dem MoO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-Katalysator aktiviert wird. Dieser reagiert anschließend mit an der Oberfläche adsorbiertem Methan – dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus folgend – zu Formaldehyd weiter.

Für die FeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren wird von Zhang et al. [70] ein ähnlicher Mechanismus vorgestellt. Über Pulsexperimente am Katalysator, bei denen CH<sub>4</sub> mit bzw. ohne O<sub>2</sub> zudosiert wurde, konnte gezeigt werden, dass Methan auch ohne Gasphasensauerstoff am Katalysator, vermutlich an den Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gruppen aktiviert wird. In diesem Fall reagiert das Methan mit dem Gittersauerstoff zu CO und CO<sub>2</sub> weiter. Zur Bildung von Formaldehyd wird hingegen Gasphasensauerstoff benötigt. Dieser wird am reduzierten Fe(II) aktiviert und ist für die Umsetzung von Methan zu Formaldehyd verantwortlich. Analog dazu kann auch der Reaktionsmechanismus an den CuO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren beschrieben werden. Auch hier wird angenommen, dass zunächst die Autoreduktion der isolierten Cu<sup>2+</sup>-Spezies zu Cu<sup>+</sup> erfolgt [73, 81]. An diesen Gruppen wird der Gasphasensauerstoff aktiviert, welcher anschließend zur selektiven Umsetzung von Methan zu Formaldehyd beiträgt. Die direkte Aktivierung von Methan an CuO führt hingegen mit Gittersauerstoff zur Bildung von CO<sub>2</sub>. Für die VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren beschreiben Amiridis et al. [92] einen Mechanismus, bei dem gleichfalls Methan an die endständigen V=O-Gruppen adsorbiert. Aus der entstehenden Methoxygruppe erfolgt u.a. die Bildung von Formaldehyd. Allerdings gehen die Autoren hier davon aus, dass im Gegensatz zu den mit Molybdän beladenen Silica das gebildete CO<sub>2</sub> kein Primärprodukt sondern ein Folgeprodukt der Weiteroxidation von CO darstellt. Die Bildung von Ethan an einem VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-Katalysator erfolgt nach Koranne et al. [96] in der Gasphase über der Katalysator-Oberfläche aus zuvor am Feststoff gebildeten Methylradikalen. Hinsichtlich des Sachverhalts, woher der zur Bildung von Formaldehyd benötigte Sauerstoff genau stammt, bemerken die Autoren, dass eine eindeutige Aussage diesbezüglich nicht möglich sei und dieser sowohl aus dem Gitter, als auch aus der Gasphase stammen könne. Eine weitere von Banares et al. [97] postulierte Theorie für mit verschiedenen Metallen (V, Mo, W, Re) beladenen SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren, berücksichtigt ebenfalls parallel stattfindende Reaktionen in der Gasphase über dem Katalysator. Laut dieser Studie kann die direkte Bildung von Formaldehyd, Ethan und Ethen sowohl in der Gasphase, als auch am Katalysator erfolgen. Diese Produkte können anschließend am Katalysator

adsorbieren und zu CO oxidiert werden. Die Bildung von CO<sub>2</sub> direkt aus den Edukten oder durch Weiterreaktion von CO findet in beiden Fällen nur am Katalysator statt.

Unabhängig vom jeweils propagierten Mechanismus stimmen alle Arbeiten darin überein, dass es sich beim Zielprodukt Formaldehyd um ein hauptsächlich primär gebildetes Produkt handelt (siehe Tabelle 2.2). Allerdings gehen verschiedene Forschergruppen davon aus [87, 93, 98], dass die Bildung von Formaldehyd zusätzlich parallel mit Methanol als Intermediär erfolgen kann. Weiter stimmt die Literatur darin überein, dass Formaldehyd zunächst zu CO abreagiert. Das gebildete Kohlendioxid kann unter anderem durch die weitere Oxidation des Kohlenmonoxids gebildet werden, wobei häufig auch die direkte Entstehung von CO<sub>2</sub> diskutiert wird. Es sei angemerkt, dass die Bildung der C<sub>2</sub>-Produkte, Ethan und Ethen, nicht von allen Autoren berücksichtigt wird. Dies lässt sich durch die unterschiedlichen untersuchten Temperaturbereiche erklären. So ist aus der Literatur bekannt, dass diese Produkte häufig erst für Temperaturen  $\geq 600$  °C nachgewiesen werden können.

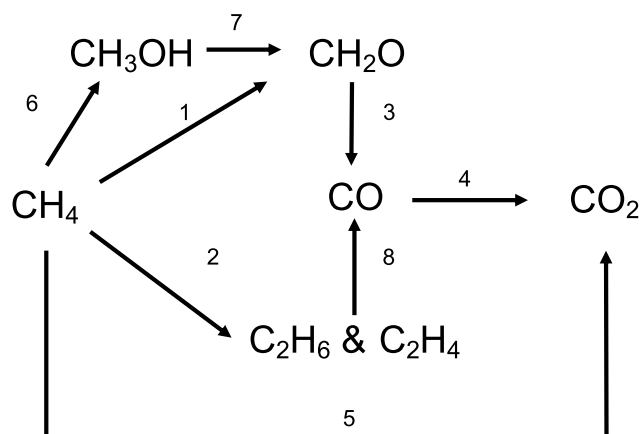


Abbildung 2.1.: Mögliche in der Literatur beschriebene Reaktionspfade für die kohlenstoff-haltigen Spezies

Tabelle 2.2.: In der Literatur verwendete Reaktionspfade mit Bezug auf das in Abb.2.1 vorgeschlagene Reaktionsnetz

Quelle	Katalysator	vorgeschlagener Reaktionspfad							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Spencer et al. [93]	MoO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	X		X		X	X	X	
Spencer et al. [87]	MoO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	X		X	X	X	X	X	
Amiridis et al. [92]	MoO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	X		X		X			
Banares et al. [51]	MoO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	X		X		X			
Amiridis et al. [92]	VO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	X		X	X				
Koranne et al. [96]	VO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	X	X	X	X	X			X
Nguyen et al. [98]	VO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	X		X	X		X	X	
Arena et al. [95]	VO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	X	X	X	X				
Zhang et al. [70]	FeO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	X		X		X			
Schwittay [99]	VO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	X		X	X	X			

## **Einsatz von halogenhaltigen Verbindungen zur Steigerung der Formaldehydausbeute an SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren**

Eine alternative Möglichkeit die Raum-Zeit-Ausbeute für Formaldehyd an SiO<sub>2</sub> basierten Katalysatoren zu erhöhen besteht darin, dass SiO<sub>2</sub>-Material zu fluorieren. So konnten Patcas et al. [9] zeigen, dass durch die Behandlung mit 1 Gew.-%-iger Fluorwasserstoffsäure die Formaldehydausbeute von 1,0 % für das reine Kieselgel auf 1,4 % für das fluoridierte Kieselgel erhöht werden kann. Als SiO<sub>2</sub>-Ausgangsmaterial bei der Fluoridierung sollte nach Patcas et al. [9] möglichst ein mesoporöses Kieselgel mit einer spezifischen Oberfläche größer 300 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> und einem mittleren Porendurchmesser von 6 nm – 10 nm zum Einsatz kommen. Am fluoridierten Kieselgel konnten im folgenden Raum-Zeit-Ausbeute von bis zu 990 g·kg<sub>Kat.</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> erzielt werden. Die Raum-Zeit-Ausbeute bewegt sich in diesem Fall in einer Größenordnung, wie sie üblicherweise nur für Metall beladenes SiO<sub>2</sub> beobachtet wird. Zusätzlich konnte für das fluoridierte SiO<sub>2</sub> keine Deaktivierung des Katalysators beobachtet werden. Erste Versuche mit dem reinen Kieselgel bei 775 °C und 825 °C deuten darauf hin, dass durch die Erhöhung der Temperatur die CH<sub>2</sub>O Raum-Zeit-Ausbeute noch weiter gesteigert werden könnte. So konnte bereits am reinen SiO<sub>2</sub> die Raum-Zeit-Ausbeute von 740 g·kg<sub>Kat.</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> auf 1440 g·kg<sub>Kat.</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> erhöht werden. Eine genaue Studie zum Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Formaldehydausbeute an fluoridiertem SiO<sub>2</sub> existiert bislang jedoch noch nicht.

### 3. Präparation und Charakterisierung der fluorierten Katalysatoren

Wie bereits eingangs erwähnt wurde, konnte von Patcas et al. [9] gezeigt werden, dass sich durch eine Fluorierung des  $\text{SiO}_2$ -Ausgangsmaterials Formaldehyd Raum-Zeit-Ausbeuten realisieren lassen, wie sie sonst nur für Systeme mit Eisen, Kupfer oder Vanadium beobachtet werden können. In Fortführung der Arbeit von Patcas et al. [9] wurde für die Studie zum Einfluss der Reaktionsbedingungen ebenfalls ein fluorierter  $\text{SiO}_2$ -Katalysator eingesetzt, der in den folgenden Abschnitten näher vorgestellt werden soll. Um später bei unseren Reaktionsbedingungen einen direkten Vergleich zwischen einem fluorierten und einem metall-beladenen Katalysator vornehmen zu können, wurden im Rahmen dieser Arbeit auch verschiedene mit Cu und Fe beladene Katalysatoren hergestellt. Nähere Informationen zur Präparation und Charakterisierung dieser nur zu Referenzzwecken dienenden Katalysatoren finden sich in Kapitel B des Anhangs wieder.

#### 3.1. Präparation der fluorierten Katalysatoren

Die Auswahl des verwendeten Kieselgels erfolgte unter Berücksichtigung der von Patcas et al. [9] aufgestellten Kriterien. Demzufolge sollte es sich bei dem eingesetzten  $\text{SiO}_2$  im Idealfall um ein mesoporöses Kieselgel mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und einem mittleren Porendurchmesser von 6 – 10 nm handeln. Es wurde daher ein Kieselgel der Firma Merck verwendet, welches laut Hersteller mit einer spezifischen Oberfläche um die  $350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und einem mittleren Porendurchmesser von 10 nm diese Anforderungen erfüllt. Es wurden drei verschieden fluorierte Katalysatoren präpariert, bei denen sowohl die Flusssäurekonzentration als auch die Behandlungsdauer variiert wurde (siehe Tabelle 3.1). Zur Herstellung der fluorierten Katalysatoren wurde 40 %-ige Flusssäure (HF) mit vollentsalztem (VE) Wasser zu einer 1 Gew.-%-igen bzw. 5 Gew.-%-igen Flusssäurelösung verdünnt. Für die Präparation des Katalysators wurde in einem ersten Schritt in einem Becherglas 200 ml der verdünnten Flusssäure zu 20 g des reinen Kieselgels gegeben und die Mischung für 5 min bzw. 10 min bei Raumtemperatur mit  $250 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  mit einem Magnetrührer gerührt. Anschließend wurde die überschüssige Flüssigkeit nach einer kurzen Wartezeit von zehn Sekunden abdekantiert und das behandelte Silicagel insgesamt dreimal, bis der pH-Wert wieder um die 6 – 7 lag, in jeweils

2000 cm<sup>3</sup> VE-Wasser resuspendiert. In einem letzten Schritt erfolgte die Trocknung des Kieselgels bei 120 °C im Ofen für mindestens 12 Stunden. Die Auswahl der Flusssäurekonzentration und Behandlungsdauer erfolgte unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus ebenfalls am Institut für Chemische Verfahrenstechnik durchgeführten Vorarbeiten [100], bei denen das Kieselgel bis zu 20 h fluoriert wurde. Hier konnte gezeigt werden, dass die höchsten Formaldehydausbeuten im Bereich der oben gewählten Behandlungsdauer erzielt werden können. Alle so hergestellten Katalysatoren, sowie das unbehandelte Kieselgel wurden anhand der in Abschnitt 3.2 vorgestellten Methoden näher charakterisiert.

Tabelle 3.1.: Bezeichnung der mit Flusssäure behandelten Katalysatoren

<b>Bezeichnung</b>	<b>HF-Konzentration</b> /Gew.-%	<b>Behandlungsdauer</b> /min
HF1-5min	1	5
HF1-10min	1	10
HF5-5min	5	5

## 3.2. Charakterisierung der Katalysatoren

### 3.2.1. Zur Charakterisierung verwendete Methoden und Größen

Die in Abschnitt 3.1 beschriebenen fluorierten Katalysatoren und das reine Kieselgel wurden mittels der im Folgenden aufgeführten Verfahren untersucht. Ein Ziel der Charakterisierung war es sicherzustellen, dass die hier eingesetzten Katalysatoren und das zur Präparation eingesetzte Kieselgel die von Patcas et al. [9] genannten Kriterien erfüllen, die für einen erfolgreichen Einsatz bei der direkten Oxidation von Methan zu Formaldehyd erforderlich sind. Eine detaillierte Übersicht über die verwendeten Geräte und Methoden findet sich in Anhang A.2 wieder.

### Spezifische Oberfläche und Porenradienverteilung

Zur Bestimmung der massenspezifischen Oberfläche  $A_{spez.}$  und des mittleren Porendurchmessers  $d_{Pore}$  wurden Tieftemperatur N<sub>2</sub>-Sorptionsmessungen durchgeführt. Die Auswertung erfolgte nach der BET-Methode<sup>1</sup> bzw. nach der BJH-Methode<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup>Brunauer et al. [101]

<sup>2</sup>Barret et al. [102]

## Bestimmung der Silanolgruppendichte und Menge an physisorbiertem Wasser

Wie im Grundlagenteil in Abschnitt 2.3.2 bereits erwähnt wurde, wird in der Literatur mehrfach der Einfluss der verzerrten Oberflächen-Siloxanbrücken ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ) bei der direkten Oxidation von Methan zu Formaldehyd diskutiert. Diese bilden sich bei hohen Temperaturen unter Wasserabspaltung aus zwei benachbarten Silanolgruppen (siehe Abb. 3.1). Die Anzahl der benachbarten Silanolgruppen wird daher unter Zuhilfenahme

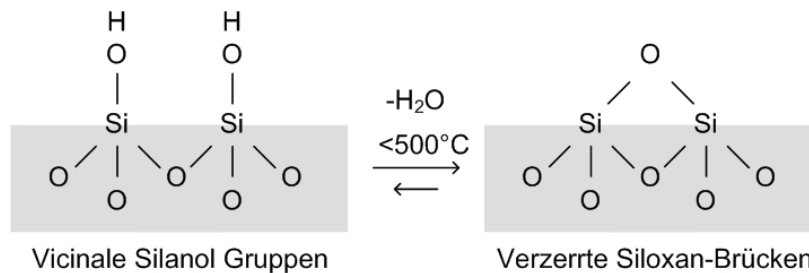


Abbildung 3.1.: Bildung der der Siloxanbrücke unter Wasserabspaltung aus zwei benachbarten Oberflächen-Silanolgruppen

von thermogravimetrischen Messungen bestimmt. Zunächst wird die Stoffmenge  $N_{OH}$  an benachbarten OH-Gruppen aus der thermogravimetrischen Analyse (TGA) nach Gleichung (3.1) mit der Differenz der Katalysatormasse bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$  und bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  und der Molmasse  $M_{H_2O}$  des abgespaltenen Wassers bestimmt.

$$N_{OH} = \frac{2 \cdot (m_{Probe,200^\circ\text{C}} - m_{Probe,800^\circ\text{C}})}{M_{H_2O}}. \quad (3.1)$$

Ein beispielhafter Verlauf der relativen Massenänderung über der Temperatur ist Abb. 3.2 zu entnehmen. Der Massenverlust oberhalb von  $800\text{ }^\circ\text{C}$  ist meist auf den Verlust der isolierten und nicht von benachbarten Silanolgruppen zurückzuführen und wird hier folglich nicht betrachtet. Aus der Menge an benachbarten Silanolgruppen lässt sich bei bekannter Probenmenge mit der Avogadrozahl  $N_A$  und der zuvor ermittelten spezifischen Oberfläche  $A_{spez.,BET}$  die sogenannte Silanolgruppendichte  $\rho_{OH}$ , die wie folgt definiert ist, bestimmen

$$\rho_{OH} = \frac{N_{OH} \cdot N_A}{m_{Probe,200^\circ\text{C}} \cdot A_{spez.,BET}}. \quad (3.2)$$

Neben Informationen zu den SiOH-Gruppen können aus der TG-Analyse auch Informationen bezüglich der Menge an physisorbiertem Wasser auf der Kieselgel-Oberfläche gewonnen werden. Für den Massenanteil  $w_{H_2O,physisorbiert}$  an physikalisch gebundenem Wasser

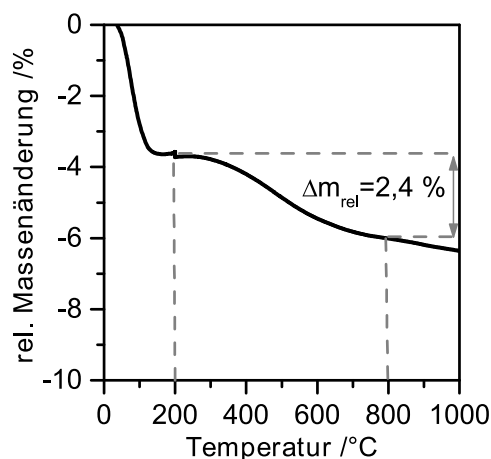


Abbildung 3.2.: TGA-Signal: Relativer Massenverlust über der Temperatur für das reine SiO<sub>2</sub>

gilt:

$$w_{\text{H}_2\text{O}, \text{physisorbiert}} = \frac{m_{\text{Probe}, 30^\circ\text{C}} - m_{\text{Probe}, 200^\circ\text{C}}}{m_{\text{Probe}, 200^\circ\text{C}}} \cdot 100\%. \quad (3.3)$$

#### Bestimmung des Fluorgehalts der mit HF behandelten Kieselgele

Zur Bestimmung des Fluorgehalts der Proben, wurden diese mittels Pyrohydrolyse mit anschließender Titration in einem externen Analysenlabor (Labor H.C. Starck GmbH) untersucht. Bei dieser Methode wird das Fluor zunächst bei 1000 °C durch überhitzten Wasserdampf hydrolysiert. Anschließend wird der Dampfstrom kondensiert und der Gehalt an Fluor mittels Titration bestimmt. Die relative Messgenauigkeit beträgt bei diesem Verfahren 10 %. Laut Literatur [103] kann es beim Erhitzen von fluoriertem SiO<sub>2</sub> zur Abspaltung verschiedener Silizium-Fluor-Verbindungen kommen, welche in Tabelle 3.2 aufgeführt sind. Um zu überprüfen, ob das Fluor in unserem Fall bei den späteren Reaktionsbedingungen stabil auf dem Katalysator gebunden vorliegt, wurde während des Aufheizvorgangs der Abgasstrom mithilfe eines Massenspektrometers auf diese fluorhaltigen Verbindungen hin untersucht.

#### Bestimmung des Metallgehalts der untersuchten Katalysatoren

Wie aus der Literatur bekannt ist, weist Siliziumdioxid aufgrund des Herstellungsprozesses häufig metallische Verunreinigungen wie beispielsweise Natrium auf [49]. Die Messungen mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) wurden am Engler-Bunte-Institut im Bereich für Wasserchemie des KIT durchgeführt. Zum Lösen des Metalls aus dem SiO<sub>2</sub> kam die Mikrowellen unterstützte Säureextraktion der Probe mit Königswasser zum Einsatz.



Tabelle 3.2.: Detektierte Massenzahlen mit korrespondierenden Fluorkomponenten nach Barabash et al. [103]

Massenzahl	Komponente
19	F <sup>+</sup>
20	HF <sup>+</sup>
85	SiF <sub>3</sub> <sup>+</sup>
86	SiF <sub>3</sub> H <sup>+</sup>
101	SiF <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
102	SiF <sub>3</sub> OH <sup>+</sup>
103	SiF <sub>3</sub> OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
104	SiF <sub>4</sub> <sup>+</sup>

### Temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak

Mittels der Temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak soll herausgefunden werden, ob durch die Flusssäurebehandlung zusätzlich Brønsted-saure Zentren auf der Katalysatoroberfläche erzeugt werden. Vor Beginn der eigentlichen NH<sub>3</sub>-TPD Messung wird die Probe zunächst auf 650 °C aufgeheizt. Dadurch soll zum einen das physisorbierte Wasser von der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche entfernt werden und zum anderen sollen sich zunächst die verzerrten Siloxanbrücken auf der Oberfläche ausbilden. Bei der Temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak wird zunächst Ammoniak an den sauren Zentren adsorbiert, bevor dieser durch eine Erhöhung der Temperatur wieder desorbiert. Die Temperatur, bei der der Desorptionspeak beobachtet wird, lässt Rückschlüsse auf die Stärke der sauren Zentren zu. Es gilt: je höher die Temperatur, die zur Desorption von NH<sub>3</sub> benötigt wird, desto stärker ist der Ammoniak an das saure Zentrum gebunden.

### 3.2.2. Ergebnisse der Katalysator-Charakterisierung

Die Ergebnisse der Katalysator-Charakterisierung sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Vergleicht man zunächst die spezifische Oberfläche und den mittleren Porendurchmesser der hier untersuchten Proben, so ist festzustellen, dass wie von Patcas et al. [9] gefordert alle eine spezifische Oberfläche größer 300 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> und einen mittleren Porendurchmesser von um die 10 nm aufweisen. Bezüglich der Dauer der Flusssäurebehandlung und der Konzentration, war nur eine geringfügige Erhöhung (<10 %) der spezifischen Oberfläche und des Porendurchmessers für die längere Behandlungsdauer und die höhere HF-Konzentration festzustellen. Es darf also angenommen werden, dass durch die hier gewählte Art der HF-Behandlung das Siliziumdioxid nicht essentiell in seiner Struk-

<sup>3</sup>Ausgewerteter Temperaturbereich (200 – 800) °C

Tabelle 3.3.: Ergebnisse der Charakterisierung der einzelnen Katalysatoren

Eigenschaft	reines SiO <sub>2</sub>	HF1- 5min	HF1- 10min	HF5- 5min
spez. Oberfläche $A_{spez}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	331	329	356	364
Porendurchmesser $d_{pore}$ (nm)	10,1	10,9	10,7	10,8
Porenvolumen $V_{pore}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0,95	0,99	1,06	1,08
OH-Gruppendichte $\rho_{OH}$ (nm <sup>-2</sup> )	4,3	4,1	3,8	3,7
relativer Massenverlust <sup>3</sup> $\Delta m_{rel.}$ (%)	2,1	2,0	2,0	2,0
Anteil physisorbiertes Wasser $w_{H_2O, physisorb.}$ (%)	4,0	1,3	0,9	0,4
Fluor-Gehalt (Gew.-%)	-	0,079	0,083	0,160
Eisen-Gehalt (Gew.-%)	0,005	0,003	0,005	0,002
Natrium-Gehalt (Gew.-%)	0,049	0,013	0,012	0,008
Desorb. NH <sub>3</sub> -Menge $n_{NH_3}$ (μmol·g <sup>-1</sup> )	37	50	67	43

tur angegriffen wird. Vergleicht man weiter die Porenvolumina, so liegen diese mit um die 0,95 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> – 1,08 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> ebenfalls für alle Proben im laut Literatur günstigen Bereich von 0,7 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> – 1,2 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>. Das Porenvolumen nimmt durch die Behandlung mit Flusssäure mit steigender Dauer und HF-Konzentration zu. Die Silanolgruppendichte für des eingesetzten Kieselgels liegt bei 4,3 nm<sup>-2</sup> und somit ebenfalls im gewünschten Bereich. Die mit steigender HF-Konzentration und Behandlungsdauer beobachtete geringfügige Abnahme der flächenbezogenen Anzahl an Silanolgruppen ergibt sich aus der beobachteten Zunahme der spezifischen Oberfläche. Der ebenfalls in die Berechnung der SiOH-Gruppendichte eingehende gemessene relative Massenverlust an Wasser im Temperaturbereich zwischen 200 °C und 800 °C betrug jedoch für alle Proben 2 %. Ein direkter Einfluss der Flusssäurebehandlung auf die massensepzipische Menge an OH-Gruppen, welche hier um die 2·10<sup>-3</sup> mol·g<sup>-1</sup> beträgt, konnte daher nicht beobachtet werden. Lediglich die Menge an physisorbiertem Wasser nimmt mit steigender Flusssäurekonzentration und Behandlungsdauer ab. Dieser auch aus der Literatur bekannte Effekt wird dort auf die Substitution der Oberflächen Hydroxylgruppen durch Fluor zurückgeführt [104]. Wie Tabelle 3.3 zu entnehmen ist, stellt sich für eine konstante Flusssäurekonzentration von 1 Gew.-% unabhängig von der Behandlungsdauer ein Fluorgehalt von rund 0,08 Gew.-% ein (rel. Messgenauigkeit 10 %). Die Verdoppelung der Behandlungsdauer von fünf auf zehn Minuten führt nur zu einer geringfügigen Erhöhung des Anteils an Fluor im Katalysator. Im Gegensatz dazu kann durch eine Erhöhung der Flusssäurekonzentration von 1 Gew.-% auf 5 Gew.-% der Fluoranteil verdoppelt werden. In welcher Form das Fluor auf dem SiO<sub>2</sub> vorliegt, kann aufgrund des zu geringen Fluorgehalts nicht mit den aktuell vorhandenen Messverfahren wie beispielsweise mittels 19F-MAS-NMR ermittelt werden [105]. Die Untersuchung mittels Massenspektrometer zur Temperaturstabilität des Fluors auf dem SiO<sub>2</sub> lieferte keinen

Hinweis darauf, dass das Fluor nicht stabil auf dem Kieselgel gebunden sein könnte. In Abb. 3.3 findet sich eine Gegenüberstellung der detektierten Massenzahlen während des Aufheizvorgangs für das reine nicht fluoridierte Kieselgel und den fluoridierten Katalysator HF1-5min wieder. Detaillierte Abbildungen der einzelnen Massenzahlen für alle Katalysatoren können dem Anhang Abschnitt A.2.7 entnommen werden.

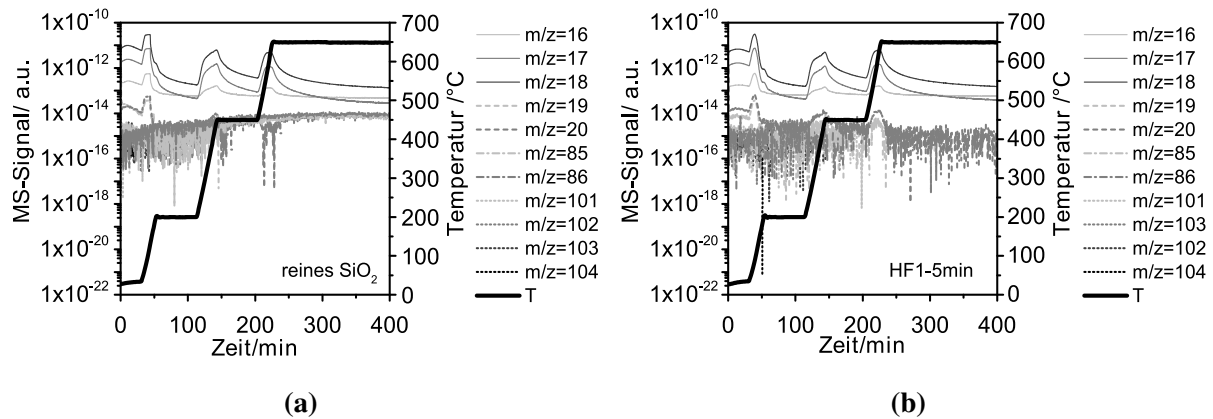


Abbildung 3.3.: Untersuchung zur Fluorstabilität unter den späteren Reaktionsbedingungen. Überprüfte Massensignale über der Zeit für (a) das reine  $\text{SiO}_2$  und (b) Katalysator HF1-5min

Für keine der untersuchten Katalysatoren konnte ein Massensignal für  $m/z > 85$  detektiert werden. Der geringfügige Anstieg für die Massenzahlen  $m/z=19$  bzw.  $m/z=20$  ist nach unseren Erkenntnissen auf einen Quereinfluss von Wasser (Massenzahl  $m/z=16-18$ ) zurückzuführen, welcher durch die zu geringe Auflösung des Massenspektrometers verursacht wird. Hierfür spricht, dass auch reines  $\text{SiO}_2$ , welches nicht mit Flusssäure in Kontakt war, ebenfalls dieses Verhalten aufweist (vergleiche hierzu Abb. 3.3 (a) und Abb. 3.3 (b)). Dafür, dass der Anstieg der Signale  $m/z=19$  bzw.  $m/z=20$  durch den Quereinfluss von Wasser verursacht wird, spricht weiter die Tatsache, dass nur zu dem Zeitpunkt bzw. bei der Temperatur, bei der im Massenspektrometer die Bildung von Wasser beobachtet wird das Signal für  $m/z=19$  bzw.  $m/z=20$  ansteigt. Die von Barabash et al. [103] beschriebene Abspaltung des Fluors von der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche wird hier somit nicht beobachtet. Möglicherweise ist aufgrund des geringen Fluorgehalts hier der Abstand zwischen den einzelnen Fluorgruppen zu groß, als dass es zur einer Reaktion zwischen diesen Gruppen und der darauf folgenden Abspaltung des Fluors käme.

Bezüglich der Temperaturprogrammierten Desorption von  $\text{NH}_3$  konnten für alle Proben drei Desorptions-Peaks nachgewiesen werden. Der erste Peak (siehe Abb. 3.4) wird bei einer Temperatur um die  $100\text{ °C} - 120\text{ °C}$  beobachtet und kann schwach chemisch gebundenem Ammoniak – beispielsweise an den Silanolgruppen adsorbiertem  $\text{NH}_3$  – zugeordnet

werden. Erst für die beiden Peaks, welche bei Temperaturen oberhalb von 120 °C auftreten, ist davon auszugehen, dass es sich hier um zuvor an Brønsted-saure Zentren gebundenen Ammoniak handelt. Die Menge an  $\text{NH}_3$  liegt dabei um die  $(40\text{--}67)\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$  und somit im für reines Kieselgel erwarteten Bereich [106]. Die Gesamtmenge an desorbiertem Ammoniak bewegt sich für alle untersuchten Proben in der selben Größenordnung, auch wenn tendenziell an den mit Flusssäure behandelten Proben mehr  $\text{NH}_3$  adsorbiert, bzw. dieser erst bei höheren Temperaturen wieder desorbiert.

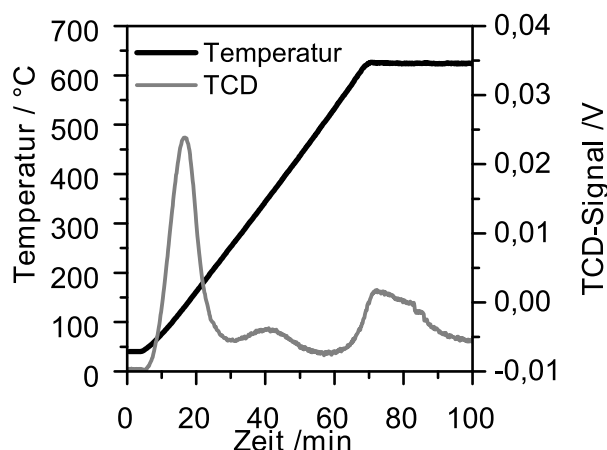


Abbildung 3.4.: TCD-Signal und Temperatur über der Zeit zur Bestimmung der Menge an desorbiertem Ammoniak bei gegebener Temperatur für das reine  $\text{SiO}_2$

Die ICP-OES Messungen zu Bestimmung des Ausgangsmetallgehalts des reinen Kieselgels ergab, dass lediglich Spuren von Natrium und Eisen im hier untersuchten Kieselgel enthalten sind. Durch die Behandlung mit Flusssäure nimmt der Natriumgehalt etwas stärker ab als der Eisengehalt. Mit einem Eisengehalt von 0,005 Gew.-% und einem Natriumgehalt von 0,05 Gew.-% erfüllt das eingesetzte reine Kieselgel von Merck somit die Anforderung, welche besagt, dass bei der direkten Oxidation von Methan zu Formaldehyd eingesetzte Kieselgele einen Eisengehalt unter 0,01 Gew.-% und einen Natriumgehalt unter 0,07 Gew.-% besitzen sollten [9].

Abschließend ist also festzustellen, dass das hier eingesetzte Kieselgel in seiner Beschaffenheit mit den in der Literatur [9] formulierten Anforderungen übereinstimmt und daher für den Einsatz bei der direkten Oxidation von Methan zu Formaldehyd geeignet sein dürfte.

## 4. Reaktionskinetische Untersuchung an den fluorierten Katalysatoren

In diesem Kapitel soll zunächst der Vergleich des fluorierten Katalysators mit dem reinen und dem mit Metall modifizierten  $\text{SiO}_2$  in Hinblick auf Deaktivierung, Aktivität und Formaldehyd Selektivität vorgenommen werden. Schwerpunkt dieses Kapitels bilden jedoch die Untersuchungen zum Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Formaldehyd-Ausbeute. Zunächst wird anhand der reaktionstechnischen Messungen ein Reaktionsnetz hergeleitet, für das im Folgenden der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Reaktionskinetik diskutiert werden soll.

### 4.1. Durchführung der Messungen zur Reaktionskinetik

#### 4.1.1. Aufbau der Versuchsanlage

Die zur Durchführung der reaktionstechnischen Messungen verwendete Versuchsanlage ist in Abb. 4.1 schematisch dargestellt. Ein detailliertes Fließdiagramm findet sich in Anhang A.3 in Abb. A.10 wieder. Die Anlage lässt sich in folgende drei Bereiche aufteilen: die Dosiereinheit, das Bypass- bzw. Reaktorsystem, sowie die Analyseneinheit mit Gaschromatograph (GC) und ein IR-Gasanalysator (Binos).

#### Dosierung der Gase

Die Dosiereinheit besteht aus insgesamt sechs Massendurchflussreglern (MFC von *engl.* Mass Flow Controller) vom Typ Brooks 5850E. Vier der Massendurchflussregler dienen zur Dosierung der Edukte Methan und Sauerstoff bzw. des Inertgases Stickstoff oder Helium. Die Auswahl zwischen den Inertgasen erfolgt über ein dem dritten bzw. vierten MFC nachgeschaltetes Dreiwege-Ventil. Der fünfte MFC dient zur Zugabe des GC-Standards Stickstoff. Über den sechsten Massendurchflussregler kann gereinigte Druckluft für den katalytischen Nachverbrenner (KNV) zugegeben werden. Nachdem die drei Gase in der Dosiereinheit vermischt worden sind, besteht die Möglichkeit die Gase entweder über eine Bypassleitung an der Reaktoreinheit vorbei direkt zur Analyseneinheit zu leiten oder einen der beiden Reaktoren auszuwählen. Die Messungen im Bypassmodus dienen zur Bestimmung der Eingangsgrößen und zur Kontrolle der Zusammensetzung des Eduktgemischs.

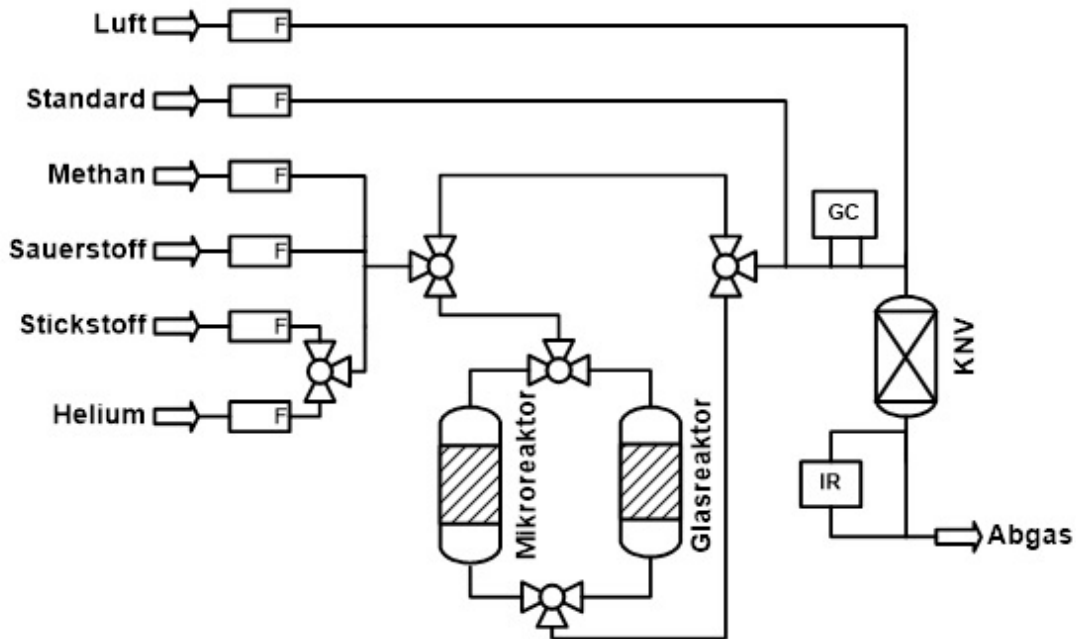


Abbildung 4.1.: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage zur Durchführung der reaktionstechnischen Messungen mit den zur Dosierung der Gasen verwendeten Durchflussreglern  $F$ , den Reaktoren, dem Gaschromatograph  $GC$ , dem katalytischen Nachverbrenner  $KNV$  und dem IR-Gasanalysator  $IR$

## Reaktorsystem

Die Untersuchung der Katalysatoren kann entweder in einem konventionellen Quarzglasreaktor oder in einem mikrostrukturierten Reaktor erfolgen. Den Schwerpunkt dieser Arbeit bilden die reaktionstechnischen Messungen in einem Quarzglasreaktor, dessen Aufbau im folgenden vorgestellt wird. Informationen zum Aufbau und Einsatz des Mikrostrukturreaktors finden sich in einem ergänzenden Kapitel im Anhang C wieder. Der verwendete Rohrreaktor aus Quarzglas, wie er in Abb. 4.2 dargestellt ist, besitzt eine Gesamtlänge von 750 mm und einen Außendurchmesser von 12 mm bei einer Wandstärke von 1 mm. Die reaktionstechnisch zu untersuchende Probe wird stets 520 mm vom oberen Ende des Reaktors aus in die isotherme Zone eingebaut, welche sich im Bereich von 470 mm – 530 mm vom oberen Reaktorende aus erstreckt. Um einen Austrag der pulverförmigen Katalysatorprobe aus der isothermen Zone zu verhindern, ist die Katalysatorschüttung oben und unten von Quarzwohle eingeschlossen. Die exakt eingewogenen Massen für die einzelnen Katalysatoren sind Tabelle A.5 im Anhang zu entnehmen. Sowohl der Bereich oberhalb als auch unterhalb des Katalysatorbetts ist mit selbst hergestelltem Quarzglassplit gefüllt, durch dessen Verwendung vor allem die homogene Gasphasenreaktion unterbunden werden soll. Im Bereich unterhalb des Katalysatorbetts kommt feiner Quarzglassplit mit einem Partikeldurchmesser von 0,63 mm – 0,80 mm ( $A_{spez} = 0,08 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) zum Einsatz. In der

Einlaufzone oberhalb der Katalysatorschüttung, in der die Edukte vorgeheizt werden und sich das Strömungsprofil ausbildet wird Quarzglassplit mit einem Partikeldurchmesser von 0,8 mm – 1,0 mm ( $A_{spez} = 0,20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) eingesetzt. Die Temperatur in der Reaktionszone

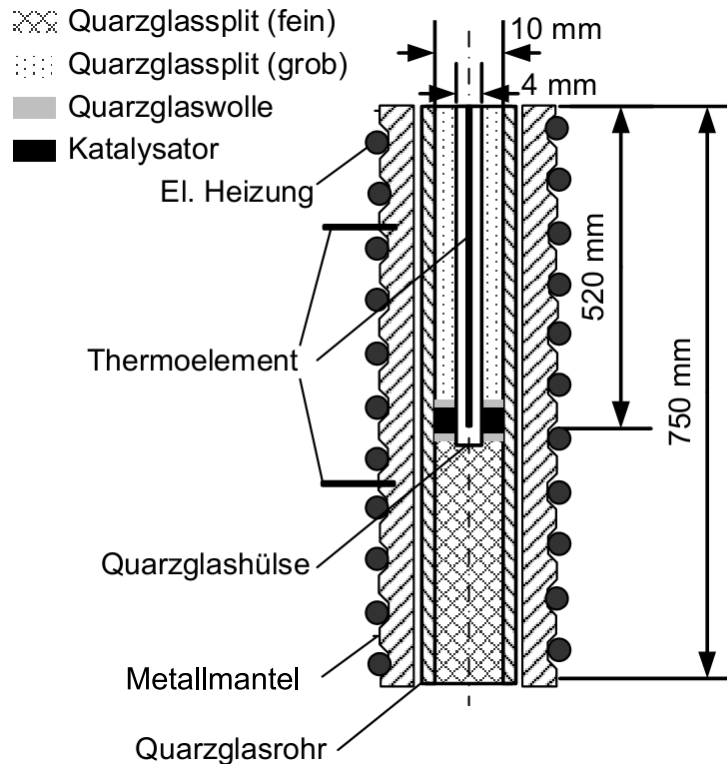


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung des befüllten Quarzglasreaktors

wird über ein sich in einer Quarzglashülse befindliches Thermoelement (Typ K NiCr/Ni,  $d=1 \text{ mm}$  von Electronic Sensors), welches sich mittig im Reaktor befindet, ermittelt. Die Regelung der Temperatur im Quarzglasreaktor kann entweder über dieses Thermoelement oder über zwei externe Thermoelemente auf der Außenseite des Heizmantels mit je einem zugehörigen Heizkreis erfolgen.

### Gaschromatographische Analyse

Die Analyse der Zusammensetzung des Gasstroms erfolgt online über einen Gaschromatographen (Agilent 7820A, siehe Anhang A.3.3 Tabelle A.6). Die Trennung des Reaktionsgemischs erfolgt mittels dreier Säulen, wovon die ersten beiden Säulen (Haysep Q und Molsieb 5A) in Serie geschaltet sind. Diese Säulenschaltung dient zur Trennung von Kohlendioxid, Ethen, Ethan, Sauerstoff, Stickstoff, Methan und Kohlenmonoxid. Auf der dritten, sich parallel dazu befindenden Säule (J & W 123-1334) werden Formaldehyd, Wasser

und Methanol separiert. Der Nachweis der Substanzen erfolgt in zwei Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD), welche jeweils in Serie zu den Säulen geschaltet sind. Der gesuchte Stoffmengenstrom  $\dot{N}_i$  einer Substanz  $i$  kann dabei über das GC-Flächenverhältnis dieser Substanz zum Standard nach Gln. (4.1) bestimmt werden.

$$\dot{N}_i = f_i \cdot \frac{A_i}{A_{Standard}} \cdot \dot{N}_{Standard}. \quad (4.1)$$

Als Standard wird hier Stickstoff verwendet, dessen Stoffstrom  $\dot{N}_{Standard}$  bekannt ist. Die zur Berechnung notwendigen Korrekturfaktoren  $f_i$  finden sich in Tabelle A.8 in Anhang A.3.3.

### **Katalytischer Nachverbrenner und Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Konzentration**

Der Produktgasstrom wird vor Verlassen der Anlage mit gereinigter Druckluft im katalytischen Nachverbrenner (KNV) komplett zu CO<sub>2</sub> oxidiert. Ein Teil des Abgasstroms wird zur Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Konzentration durch einen Infrarotanalysator (BINOS) von Leybold Heraeus geleitet. Dies hat den Vorteil, dass über die CO<sub>2</sub>-Messung die Kohlenstoffbilanz des Systems geschlossen werden kann. Somit können sowohl Probleme in der Dosierung als auch Undichtigkeiten im System, ein Auskondensieren kohlenstoffhaltiger Spezies oder ein Verkoken des Katalysators festgestellt werden. Der zur katalytischen Totaloxidation verwendete Rohrreaktor aus Edelstahl (exakte Abmessungen siehe Tabelle A.4 im Anhang) wird bei 470 °C betrieben. Als Katalysator wurde ein kommerziell erhältlicher Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägerkatalysator (BASF R 0-20/13, Pd-Anteil=0,125 Gew.-%, d=2 – 4 mm) verwendet. Die Menge an benötigter Druckluft ist stets so einzustellen, dass die Methankonzentration unterhalb der unteren Explosionsgrenze liegt. Zur Messung der Konzentration an Kohlendioxid im BINOS ist weiter darauf zu achten, dass für alle Versuche ein nahezu konstanter Durchfluss durch den IR-Gasanalysator gewährleistet ist. Zu dem muss über eine bei 10 °C betriebene Kühlfalle vor dem BINOS das bei der Totaloxidation entstehende Wasser entfernt werden.

#### **4.1.2. Durchführung und Auswertung der reaktionstechnischen Messungen**

Die Durchführung der Messungen zur Kinetik erfolgte in der in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Versuchsanlage. Für alle Versuche wurde der Druck in der Anlage konstant auf 1,5 bar gehalten. Eine weitere Erhöhung des Drucks war zum einen aufgrund der Auslegung der Glasbauteile nicht möglich, wird zum anderen laut Literatur [10] auch nicht als sinnvoll erachtet. In der vorliegenden Arbeit wurde die Temperatur im Reaktor zwischen 625 °C und



700 °C in je 25 °C Schritten variiert. Neben der Temperatur in der Reaktionszone wurde zusätzlich die Edukt-Zusammensetzung gezielt verändert. Allerdings wurden hier nur sogenannte fette Gemische, d.h. Zusammensetzungen oberhalb der oberen Explosionsgrenze mit einem hohen Methananteil  $y_{CH_4}$  untersucht. Für die durchgeführten Experimente wurden Methananteile von  $y_{CH_4}=30$  Vol.-%, 50 Vol.-%, 60 Vol.-% und 70 Vol.-% bei jeweils einem konstanten Sauerstoffanteil von  $y_{O_2}=5$  Vol.-%, 10 Vol.-% und 20 Vol.-% eingestellt. Die sich ergebenden Versuchseinstellungen finden sich in Abb. 4.3 zusammen mit den Explosionsgrenzen bei 20 °C, sowie einer Abschätzung für die Aufweitung des Explosionsbereichs bei hohen Temperaturen im Dreiecksdiagramm für Methan, Sauerstoff und das Inertgas Stickstoff wieder.

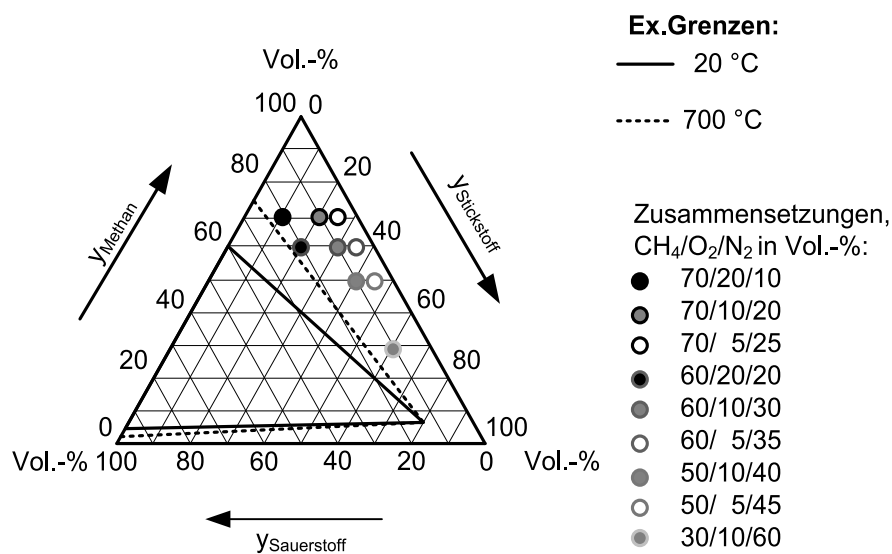


Abbildung 4.3.: Untersuchte Zusammensetzungen und Explosionsgrenzen im CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Dreiecksdiagramm bei 20 °C und 700 °C nach [107]

Ein weiterer wichtiger Parameter, dessen Einfluss untersucht wurde, ist die modifizierte Verweilzeit  $t_{mod}$ , die wie folgt definiert ist:

$$t_{mod} = \frac{m_{Kat}}{\dot{V}(T_R, p_R)}. \quad (4.2)$$

Um die modifizierte Verweilzeit zu variieren, wurden im Rahmen diese Arbeit sowohl die Katalysatormasse  $m_{Kat}$  als auch der eintretende Gesamtvolumenstrom  $\dot{V}$  bei Reaktionsbedingungen verändert. Die Auswertung erfolgt aus dem Vergleich der Ergebnisse der Gaschromatographie im Bypass- mit denen im Reaktormodus. Aus den nach Gleichung (4.1) ermittelten Stoffmengenströmen kann nun für die beiden Edukte Methan und Sauerstoff der jeweilige Umsatz  $X_j$  bestimmt werden. Für den Umsatz gilt dabei folgender

Zusammenhang:

$$X_j = \frac{\dot{N}_{j,0} - \dot{N}_j}{\dot{N}_{j,0}} \cdot 100 \% \quad (4.3)$$

Hierbei entspricht der Eingangsstoffmengenstrom  $\dot{N}_{j,0}$  dem im Bypassmodus ermittelten Stoffmengenstrom und  $\dot{N}_j$  dem im Reaktormodus gemessenen Stoffmengenstrom des jeweiligen Edukts  $j$ . Neben dem Umsatz wird auch die sogenannte Selektivität  $S_{i,j}$  für jedes Produkt bestimmt. Sie gibt an wie viel Stoffmenge an Produkt  $i$  aus der Menge an abgereagiertem Edukt  $j$  entstanden ist. Um der unterschiedlichen Menge an Kohlenstoff bzw. Sauerstoff in den Edukten und Produkten Rechnung zu tragen, werden die Stoffmengenströme an Produkt bzw. Edukt mit ihrer jeweiligen Kohlenstoffzahl  $\epsilon_i^C$  bzw. Sauerstoffzahl  $\epsilon_i^O$  multipliziert. Die kohlenstoffnormierte Selektivität  $S_{i,C}$  ergibt sich folglich zu:

$$S_{i,C} = \frac{\dot{N}_{i,0} - \dot{N}_i}{\dot{N}_{CH_4,0} - \dot{N}_{CH_4}} \cdot \frac{\epsilon_i^C}{\epsilon_{CH_4}^C} \cdot 100 \% \quad (4.4)$$

und die sauerstoffnormierte Selektivität  $S_{i,O}$  zu:

$$S_{i,O} = \frac{\dot{N}_{i,0} - \dot{N}_i}{\dot{N}_{O_2,0} - \dot{N}_{O_2}} \cdot \frac{\epsilon_i^O}{\epsilon_{O_2}^O} \cdot 100 \% \quad (4.5)$$

Die Summe aller Selektivitäten für die Produkte sollte dabei sowohl für die kohlen- als auch für die sauerstoffnormierte Selektivität einen Wert von 100 % annehmen. Da sich gerade für sehr kleine Umsätze aufgrund von Messungenauigkeiten häufig Selektivitätssummen ungleich 100 % ergeben, ist es erforderlich alle Selektivitäten zu normieren. Dabei wird davon ausgegangen, dass alle Stoffe gleich über- bzw. unterschätzt werden. Die normierte kohlenstoffbasierte Reaktorselectivität  $^R S_{i,C}$  eines Produkts  $i$  ergibt sich somit zu:

$$^R S_{i,C} = \frac{S_{i,C}}{\sum_i S_{i,C}} \quad (4.6)$$

Analog zu Gleichung (4.6) kann auch die sauerstoffbasierte Selektivität normiert werden. Weiter kann für jedes Produkt  $i$  die Ausbeute  $Y_i$  nach Gleichung (4.7) berechnet werden. Die Ausbeute gibt an wie viel Produkt  $i$  pro eingesetzter Menge an Reaktant  $j$  gebildet worden ist. Sie stellt gleichzeitig das Produkt aus dem Umsatz multipliziert mit der Selektivität dar.

$$Y_i = \frac{\dot{N}_{i,0} - \dot{N}_i}{\dot{N}_{j,0}} \cdot 100 \% \quad (4.7)$$

Häufig wird auch die sogenannte Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) für ein Produkt angegeben. Bei einem kontinuierlich betriebenen Reaktor wird hier zur Berechnung der RZA der Massenstrom an produziertem Produkt  $i$   $\dot{m}_i$  auf das Reaktionsvolumen  $V_R$  bezogen. Für heterogen-katalysierte Reaktionen findet sich oft der in Gleichung (4.8) gegebene Zusammenhang für die Raum-Zeit-Ausbeute.

$$RZA = \frac{\dot{m}_i}{m_{Kat}}. \quad (4.8)$$

In diesem Fall wird der Massenstrom an Produkt  $i$   $\dot{m}_i$  auf die Masse des Katalysators  $m_{Kat}$  bezogen. Dies erleichtert den Vergleich verschiedener Katalysatoren, welche unterschiedliche Schüttdichten aufweisen können.

## 4.2. Bestimmung der Blindaktivität des Reaktorsystems und Einfluss der homogenen Gasphasenreaktion

Vor Beginn der reaktionstechnischen Studie an den verschiedenen Katalysatoren wurde zunächst der eingesetzte Quarzglasreaktor auf eine vorhandene Eigenaktivität hin untersucht. Gleichzeitig sollte durch diese Experimente herausgefunden werden, ob mit dem Einsatz des Quarzglassplits der Anteil an Gasvolumen und somit der Einfluss der homogenen Gasphasenreaktion ausreichend reduziert werden kann. Alle Messungen hierzu fanden unter den selben Bedingungen statt wie später auch die heterogen-katalysierten Versuche. Für einen konstanten Eingangsvolumenstrom von  $100 \text{ ml}_{NTP} \cdot \text{min}^{-1}$  ergeben sich bei einer Eduktzusammensetzung von  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 60/20/20 \text{ Vol.-%}$  für den untersuchten Temperatur-Bereich von  $625 \text{ °C} - 700 \text{ °C}$  folgende in Tabelle 4.1 aufgeführten  $\text{CH}_4$ - bzw.  $\text{O}_2$ -Umsätze.

Tabelle 4.1.: Ergebnisse der Blindaktivitätsmessung des mit Quarzglassplits befüllten Reaktors

Temperatur <b>T</b> /°C	Methanumsatz <b>X<sub>CH<sub>4</sub></sub></b> /%	Sauerstoffumsatz <b>X<sub>O<sub>2</sub></sub></b> /%
625	0,12	0,62
675	0,05	1,45
700	0,51	2,69

Die Messungen zeigen, dass im hier verwendeten Reaktorsystem selbst bei  $700 \text{ °C}$  lediglich geringe Mengen der Edukte ohne Katalysator umgesetzt werden. Die nachgewiesenen Umsätze bewegen sich für Methan am Rande der Genauigkeit des Gaschromatographen und sind daher größeren Schwankungen unterworfen. Als einziges Produkt konnte im Gaschromatographen Kohlendioxid, und dieses ebenfalls nur in geringen Mengen detektiert werden. Insgesamt kann aus diesen Ergebnissen geschlossen werden, dass sowohl der verwendete Quarzglasreaktor als auch der als Füllmaterial eingesetzte Quarzglassplit als quasi inert anzusehen sind. Zusätzlich ist davon auszugehen, dass im System keine Aktivierung des Methans in der Gasphase stattfindet. Somit ist das hier verwendete Reaktorsystem für die Durchführung der reaktionstechnischen Messungen geeignet.

### 4.3. Der fluoridierte Katalysator im Vergleich zum reinen und mit Metall modifiziertem SiO<sub>2</sub>

Schwerpunkt dieser Arbeit bildete die Untersuchung zur Reaktionskinetik an einem fluoridierten Katalysator. Die Auswahl des eingesetzten Katalysators beruhte auf den am Institut für Chemische Verfahrenstechnik durchgeführten Vorarbeiten von Patcas et al. [9, 100]. In den damaligen Studien konnte erstmalig gezeigt werden, dass durch die Fluoridierung eines SiO<sub>2</sub>-Katalysators Formaldehyd Raum-Zeit-Ausbeuten in der selben Größenordnung wie an metallbeladenen SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren möglich sind. Da sich die meisten Arbeiten in der Literatur jedoch in Bezug auf die Reaktionsbedingungen deutlich unterscheiden, ist ein direkter Vergleich verschiedener Katalysatoren aus verschiedenen Arbeiten nur bedingt möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher neben den fluoridierten Katalysatoren auch mit Eisen und Kupfer modifizierte SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren präpariert und alle Katalysatoren unter den selben Reaktionsbedingungen untersucht. Somit besteht hier erstmalig die Möglichkeit den fluoridierten Katalysator direkt mit den metallbeladenen Systemen hinsichtlich Aktivität, Formaldehyd-Selektivität und Deaktivierung vergleichen zu können. Bezüglich der metall-beladenen Katalysatoren sollen hier nur die für eine Gegenüberstellung relevanten Ergebnisse gezeigt werden. Detaillierte Informationen zur Präparation, der Charakterisierung und den reaktionstechnischen Messungen finden sich in Teil B des Anhangs.

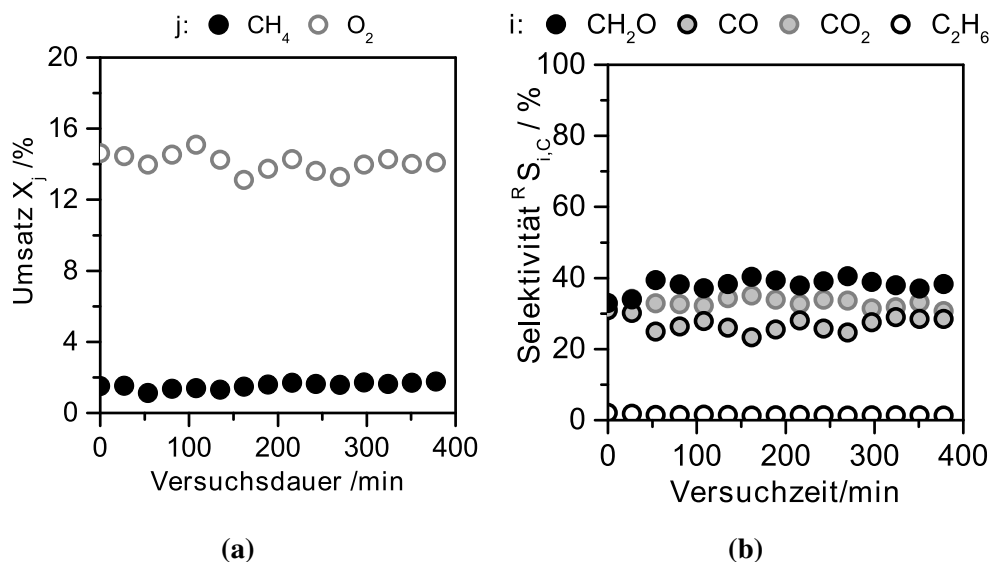
#### 4.3.1. Katalysatordeaktivierung

Zunächst wurde untersucht, ob für den fluoridierten und die mit Eisen und Kupfer beladenen Katalysatoren eine zeitliche Deaktivierung zu beobachten ist. Es wurde für die metallischen Systeme festgestellt, dass bereits innerhalb der ersten sieben Stunden der Methan- und Sauerstoff-Umsatz signifikant abnimmt (siehe Tabelle 4.2). Wie Tabelle 4.2 zu entnehmen ist, setzt sich dieser Trend vor allem für die FeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren deutlich fort, so dass nach 40 h nur noch ein Drittel der Ausgangsaktivität vorhanden war (vergl. auch Abschnitt B.3.1 im Anhang). Bei den CuO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren nimmt der Umsatz ebenfalls weiter ab, bis nach 40 h nur noch 50 % der Anfangsaktivität nachzuweisen war. Allerdings erfolgt darüber hinaus die Deaktivierung langsamer, weswegen zum direkten Vergleich im folgenden die mit Kupfer modifizierten Katalysatoren herangezogen werden.

Im Gegensatz dazu ist für den Methan- und Sauerstoff-Umsatz am fluoridierten Katalysator HF1-5min, welche Abb. 4.4 (a) zu entnehmen sind, im Zeitraum von ca. 7 h keine Deaktivierung festzustellen. Eine Zeitabhängigkeit für die Selektivität, deren Verlauf für die einzelnen Produkte Abb. 4.4 (b) zu entnehmen ist, konnte ebenfalls nicht beobachten werden.

Tabelle 4.2.: Methan- und Sauerstoffumsatz über der Standzeit der metallbeladenen Katalysatoren ( $t_{mod} = 200 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 60/10/30 \text{ Vol.-%}$ ,  $T=650 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Zeitpunkt der Messung	Katalysator 0,4Gew.-% CU-SFRD		Katalysator Fe 0,5Gew.-%-Imp	
	$X_{\text{CH}_4} / \%$	$X_{\text{O}_2} / \%$	$X_{\text{CH}_4} / \%$	$X_{\text{O}_2} / \%$
1 h	6,1	63,5	8,7	76,4
7 h	4,3	40,2	4,7	44,8
40 h	3,3	34,9	2,7	24,8

Abbildung 4.4.: Umsatz an Methan und Sauerstoff (a) und Selektivitäten (b) über der Versuchsdauer (HF1-5min,  $T= 625 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 60/10/30 \text{ Vol.-%}$ ,  $t_{mod} = 300 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ )

Um sicherzustellen, dass auch über einen längeren Zeitraum Katalysator HF1-5min nicht deaktiviert, wurde zur Kontrolle ein spezifischer Betriebspunkt nach einem längeren Zeitraum wiederholt angefahren. Zwischen der ersten und der Wiederholungsmessung wurde der Katalysator verschiedensten Variationen der Eduktzusammensetzung, Temperatur und Verweilzeit ausgesetzt. Wie Tabelle 4.3 zeigt, war auch nach einem Monat keine Deaktivierung zu erkennen. Die relative Abweichung der Umsätze beträgt dabei im Schnitt 2 % bis 5 %. Die relative Abweichung für die Selektivität von  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  beträgt rund 0,5 % bis 2,5 %. Für die Selektivität zu Ethan und Ethen ergibt sich mit 7 % eine größere relative Abweichung, diese ist jedoch der geringen Menge an gebildeten  $\text{C}_2$ -Produkten und der damit einhergehenden Messungengenauigkeit geschuldet. Da Wasser bei der kohlenstoffnormierten Selektivität nicht berücksichtigt wird, wurde ebenfalls die sauerstoffbasierte Reaktorselectivität gebildet (siehe Tabelle A.17 im Anhang). Für das bei der Reaktion entstehende Wasser ergab sich eine maximale relative Abweichung von 2,6 %. Die Abweichungen zwischen der ersten und der zweiten Messung sind eher auf Messungengenauigkeiten

Tabelle 4.3.: Wiederholungsmessung für  $t_{mod} = 80 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$  nach einem Monat (T=675 °C, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=70/5/25 Vol.-%)

Messgröße	Frischer Katalysator	Katalysator nach 1 Monat
/%		
$X_{CH_4}$	1,8	1,9
$X_{O_2}$	38,8	38,1
$^R S_{CO_2,C}$	7,2	7,1
$^R S_{C_2H_4,C}$	0,6	0,6
$^R S_{C_2H_6,C}$	4,1	3,8
$^R S_{CO,C}$	58,2	57,9
$^R S_{CH_2O,C}$	29,9	30,6

im GC bzw. in der Temperaturregelung zurückzuführen als auf eine Veränderung des Katalysators. Die Deaktivierung spielt also für den fluoridierten Katalysator, ganz im Gegensatz zu den metallbeladenen Katalysatorsystemen, keine signifikante Rolle.

#### 4.3.2. Vergleich der Aktivität und der Formaldehyd-Selektivität für die verschiedenen Katalysatoren

Im Folgenden soll diskutiert werden, welche Aktivität und Formaldehyd-Selektivität der fluoridierte Katalysator im Vergleich zum reinen bzw. mit Metall beladenen Kieselgel aufweist. Von den metallbeladenen Systemen werden hier nur die mit Kupfer beschichteten SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren berücksichtigt, da aufgrund der schnellen Deaktivierung bei den FeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren Aussagen zum reaktionskinetischen Verhalten schwierig sind. Die gezeigten Ergebnisse für den CuO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-Katalysator mit der Bezeichnung 0,4 Gew.-% Cu-SFRD sind repräsentativ für alle CuO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren, da alle Katalysatoren mit einem Cu-Anteil zwischen 0,2 Gew.-% – 0,7 Gew.-% unabhängig von der Präparationsmethode und dem genauen Cu-Gehalt ähnliche Ergebnisse aufweisen. Alle Katalysatoren wurden im Quarzglasreaktor reaktionstechnisch untersucht. Die modifizierte Verweilzeit wurde im Bereich von  $100 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$  bis  $450 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$  variiert. Die Ergebnisse sollen hier für eine Temperatur von 650 °C und einer Eduktzusammensetzung von CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=60/10/30 Vol.-% diskutiert werden.

Vergleicht man zunächst den Methanumsatz über der modifizierten Verweilzeit für das reine SiO<sub>2</sub> und den Cu-beladenen Katalysator 0,4Gew.-% Cu-SFRD in Abb. 4.5 (a), so ist festzustellen, dass durch die Beschichtung mit Kupfer der Umsatz signifikant gesteigert wird. Weiter scheint es, als ob im Bereich höherer Verweilzeiten auch die Behandlung mit Flusssäure leicht die Aktivität des Katalysators erhöht. Allerdings fallen die hier beobachteten Unterschiede unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit eher gering aus.

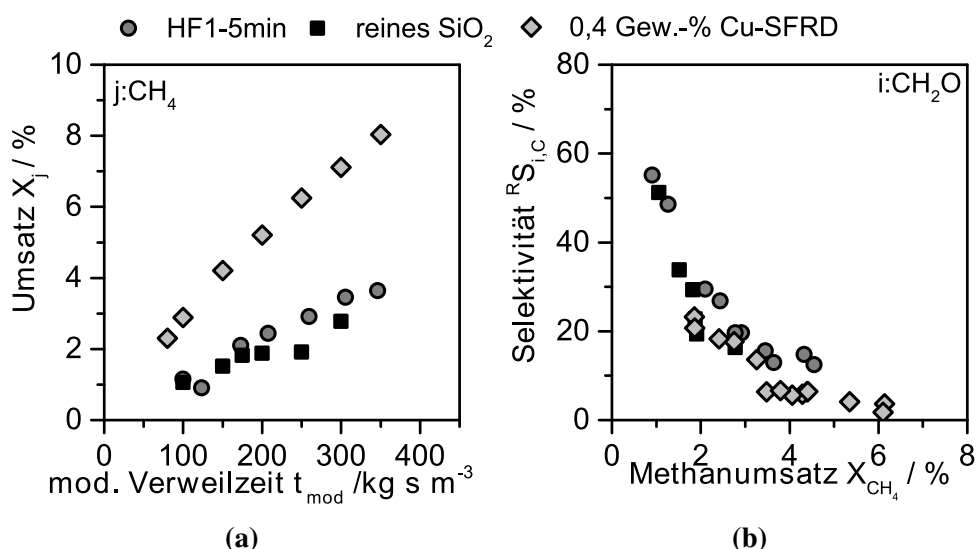


Abbildung 4.5.: Vergleich (a) der Methanumsätze und (b) der  $\text{CH}_2\text{O}$ -Selektivität an Katalysator HF1-5min und am reinem  $\text{SiO}_2$  bzw. dem mit Cu beladenen Katalysator 0,4Gew.-% Cu-SFRD ( $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 60/10/30 \text{ Vol.-%}$ )

Betrachtet man weiter die Selektivität zu Formaldehyd über dem Methanumsatz in Abb. 4.5 (b), so ist bis zu einem Methanumsatz von 2 % zwischen den einzelnen Katalysatoren kein signifikanter Unterschied festzustellen. Alle Katalysatoren besitzen eine extrapolierte Formaldehyd-Selektivität von ungefähr 80 % wenn der Methanumsatz gegen Null geht. Da für kleine Umsätze der Anteil der Primärreaktionen größer ist, als der der Folgereaktionen [108] kann aus dieser Beobachtung geschlossen werden, dass weder die Fluorierung noch die Modifizierung mit Kupfer Einfluss auf die primäre Bildung von  $\text{CH}_2\text{O}$  nehmen. Erst hin zu höheren Methanumsätzen ergeben sich im Rahmen der Messgenauigkeit höhere Formaldehyd-Selektivitäten am fluorierten  $\text{SiO}_2$  im Vergleich zum reinen Kieselgel und zum mit Cu-beladenen  $\text{SiO}_2$ -Katalysator. Es scheint somit durch die Behandlung mit 1 Gew.-%-iger Flusssäure für 5 min die Abreaktion von  $\text{CH}_2\text{O}$  reduziert zu werden, während der Einsatz von Kupfer die Abreaktion von  $\text{CH}_2\text{O}$  nicht positiv beeinflusst.

Aus der Vorgängerarbeit [100] war weiter bekannt, dass die besten Resultate für eine Flusssäure-Konzentration von 1 Gew.-% und eine Behandlungsdauer von fünf Minuten erzielt werden können. Tendenziell bestätigen die hier erzielten Ergebnisse, die Abb. 4.6 zu entnehmen sind, diesen Befund. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnte durch eine Erhöhung der Behandlungsdauer von fünf auf zehn Minuten weder der Umsatz noch die Selektivität zu Formaldehyd signifikant gesteigert werden (siehe Abb. 4.6 (a) und Abb. 4.6 (b)). Für die Erhöhung der Flusssäurekonzentration von 1 Gew.-% auf 5 Gew.-% konnte eine geringfügige Steigerung der Aktivität hin zu höheren Verweilzeiten beobachtet werden (vergleiche Abb. 4.6 (a)). Die  $\text{CH}_2\text{O}$ -Selektivität bei höheren Umsätzen war jedoch an Kataly-



sator HF5-5min unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit geringer als an Katalysator HF1-5min (siehe Abb. 4.6 (b)). Es war weiter zu beobachten, dass durch die Flusssäurebehandlung die Selektivität zu CO<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> bzw. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> beeinflusst wird. So nimmt die in Abb. 4.6 (d) abgebildete CO<sub>2</sub>-Selektivität ab, wenn das SiO<sub>2</sub> fluoridiert wurde. Vermehrt wird hingegen C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> bzw. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gebildet (vergleiche Abb. 4.6 (e) und Abb. 4.6 (f)), wenn das Kieselgel mit Flusssäure behandelt ist. Bezüglich der Formaldehyd-Ausbeute (siehe Abb. 4.7) ist zu beobachten, dass die höchsten Werte für eine fünfminütige Behandlung mit 1 Gew.-%-iger Flusssäure erzielt werden. Der auf diese Weise präparierte Katalysator HF1-5min weist auch im direkten Vergleich bei einer bestimmten Verweilzeit stets die höchste Raum-Zeit-Ausbeute auf, welche für die hier untersuchten Prozessbedingungen meist zwischen  $40 \text{ g}_{\text{CH}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $50 \text{ g}_{\text{CH}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$  liegt. Daher wurde die Prozessparameterstudie an Katalysator HF1-5min durchgeführt.

Es sei angemerkt, dass am hier untersuchten fluoridierten Katalysatorsystem nicht die Raum-Zeit-Ausbeuten aus der Vorgängerarbeit [9, 100] reproduziert werden konnten. Bereits die Raum-Zeit-Ausbeute am reinen Kieselgel mit  $27 \text{ g}_{\text{CH}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$  lag hier unterhalb dessen, was in der Vorgängerarbeit für den selben Typ von Kieselgel beobachtet worden war. Dies war in sofern überraschend, als dass sich das eingesetzte Kieselgel laut Charakterisierung nicht signifikant von dem Kieselgel, welches zuvor zum Einsatz kam, unterscheidet. Weiter erfüllt das hier eingesetzte Kieselgel die von Patcas et al. [9] ermittelten Anforderungen, wie in Kapitel 3.2.2 bereits diskutiert wurde. Es scheint also, dass für den Einsatz von reinem SiO<sub>2</sub> bei der direkten Oxidation von Methan zu Formaldehyd neben den bekannten Anforderungen an die spezifische Oberfläche, den Porendurchmesser, die Silanolgruppendichte und den zulässigen Metallgehalt noch weitere, bislang nicht identifizierte Faktoren von Bedeutung zu sein scheinen. In wie weit sich die Ausbeute durch die Wahl der Reaktionsbedingungen noch steigern lässt, soll nun im Folgenden für Katalysator HF1-5min eingehend betrachtet werden.

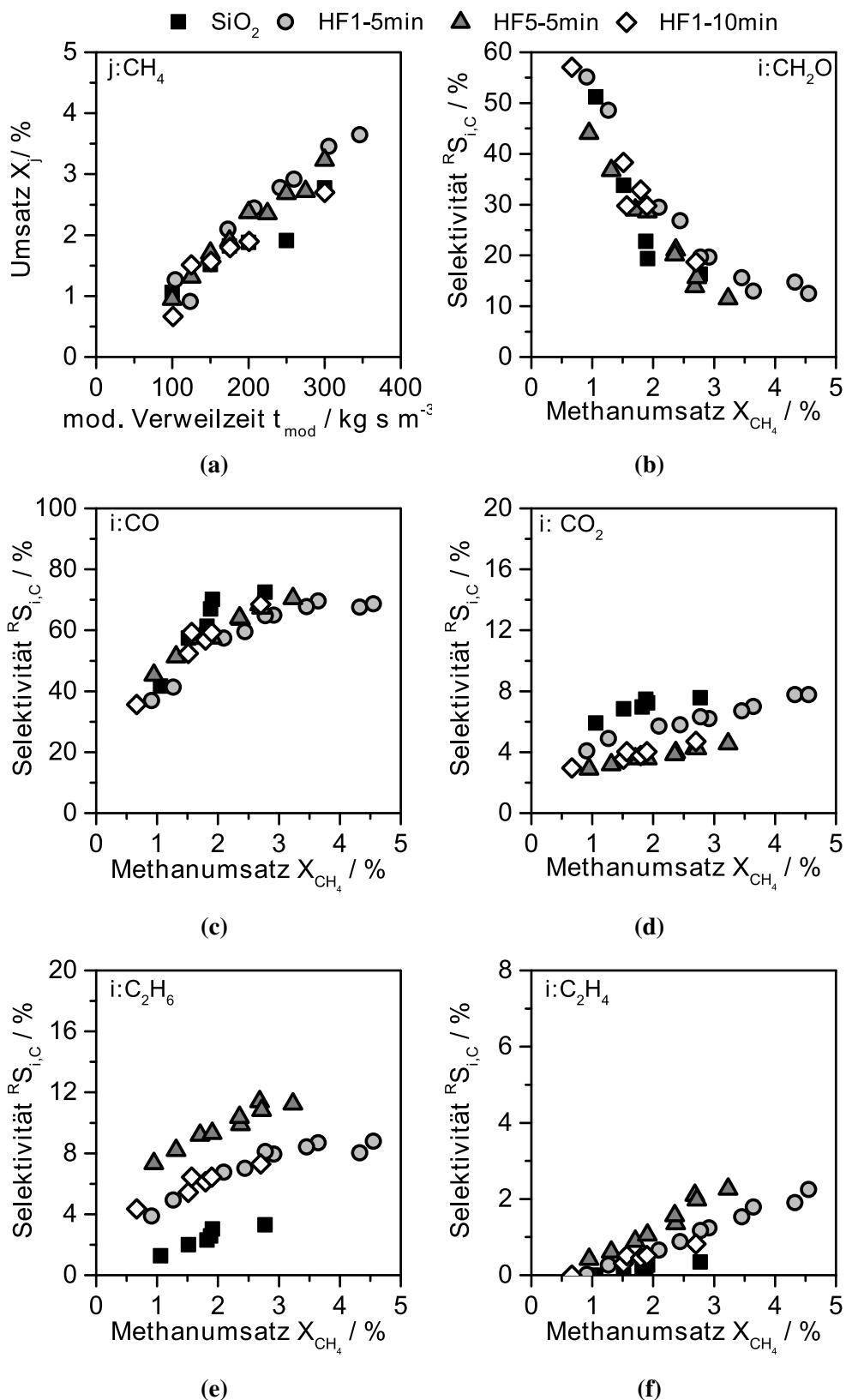


Abbildung 4.6.: Einfluss der Fluss säurebehandlung auf (a) Methanumsatz und Selektivität zu (b) CH<sub>2</sub>O, (c) CO, (d) CO<sub>2</sub>, (e) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und (f) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (T= 650 °C, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>= 60/10/30 Vol.-%)

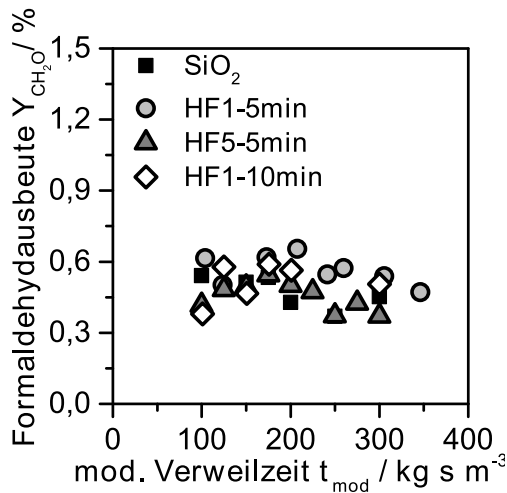


Abbildung 4.7.: Einfluss der Flußsäurebehandlung auf die Formaldehydausbeute aufgetragen über der mod. Verweilzeit ( $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 60/10/30 \text{ Vol.-%}$ )

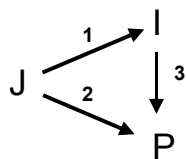
#### 4.4. Ergebnisse der Messungen zur Reaktionskinetik

##### 4.4.1. Vorstellung des verwendeten Reaktionsnetzes

Grundlage des kinetischen Modells bildet das Reaktionsnetz, in dem alle nachgewiesenen Spezies berücksichtigt werden. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Reaktionsnetz soll im Folgenden vorgestellt werden. Dazu wird für die einzelnen Produkte  $i$  die Reaktorselectivität  $^R S_{i,j}$  als Funktion des Umsatzes des Edukts  $X_j$  betrachtet. Besonders interessant ist der Wert, den die Reaktorselectivität annimmt, wenn der Umsatz gegen Null geht, da hier die Selectivität nur von der initiale Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Schritte und nicht vom verwendeten Reaktor abhängt. Für diesen Fall entspricht die Reaktorselectivität der differentiellen Selectivität  $\sigma_{i,j}$  und somit dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit des Produkts  $r_i$  zur Abreaktionsgeschwindigkeit des Edukts  $r_j$  mit den stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i$  bzw.  $\nu_j$ .

$$\lim_{X_j \rightarrow 0} {}^R S_{i,j} = \sigma_{i,j} = \frac{r_i}{-r_j} \cdot \frac{\nu_j}{\nu_i} \quad (4.9)$$

Die Herleitung des Reaktionsnetzes soll zunächst beispielhaft für ein System mit drei Komponenten ( $I$ ,  $J$  und  $P$ ) erläutert werden. Das Edukt  $J$  reagiert hier zu den Produkten  $I$  und  $P$  ab, wobei hier  $I$  zu  $P$  weiterreagieren kann. Für das in Abb. 4.8 gezeigte System wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch einen Potenzansatz beschrieben, wobei hier nur Reaktionen 1. Ordnung vorhanden sind. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_n$  ist gegeben für den jeweiligen Reaktionsschritt  $n$  (mit  $n=1, 2$ ) und  $C$  sei die Konzentration der jeweiligen Substanz, wobei zu Beginn die Konzentration der beiden Produkte Null beträgt. Setzt man



mit:

$$r_j = -k_1 \cdot C_j - k_2 \cdot C_j$$

$$r_i = k_1 \cdot C_j - k_3 \cdot C_i$$

$$r_p = k_2 \cdot C_j + k_3 \cdot C_i$$

Abbildung 4.8.: Reaktionsnetz mit den einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten

in diesem Fall die Reaktionsgeschwindigkeit  $r_i$  bzw.  $r_j$  in Gln. (4.9) ein, so folgt für die differentielle Selektivität:

$$\sigma_{i,j} = \frac{k_1 \cdot C_j - k_3 \cdot C_i}{k_1 \cdot C_j + k_2 \cdot C_j} \quad (4.10)$$

Für den Fall, dass der Umsatz gegen Null geht, ist die Menge bzw. die Konzentration an gebildetem  $I$  deutlich geringer als die Konzentration an Edukt  $J$ . Folglich ist der Anteil der Abreaktion von  $I$  zu  $P$  zu Beginn vernachlässigbar klein und die Selektivität würde, wenn nur ein Produkt primär gebildet wird ( $k_2=0$ ) den Wert von eins annehmen. Werden zwei Produkte parallel gebildet ( $k_2 \neq 0$ ), so weisen beide eine initiale Reaktorselectivität von kleiner eins auf. Im Gegensatz dazu weist in diesem Umsatzbereich ein reines Folgeprodukt eine Selektivität von Null auf. Mit steigendem Umsatz nimmt jedoch die Selektivität des Folgeprodukts zu, während umgekehrt die Selektivität für das Primärprodukt, aus dem das Folgeprodukt gebildet wird, abnimmt. Für höhere Umsatz-Bereiche ist der genaue Verlauf der Selektivität jedoch abhängig vom Reaktortyp.

Diese Überlegungen sollen nun auf die realen Messdaten, welche in Abbildung 4.9 gezeigt sind, angewandt werden. Für sehr kleine Umsätze ( $X_{CH_4} \rightarrow 0$ ) ist festzustellen, dass sowohl Formaldehyd, als auch Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Ethan eine extrapolierte Selektivität größer Null aufweisen. Bei all diesen Substanzen scheint es sich somit um Primärprodukte zu handeln, welche in parallelen Pfaden gebildet werden. Für sehr kurze Verweilzeiten konnten zusätzlich Spuren an Methanol ( $^R S_{CH_3OH,C} \leq 1\%$ ) im Gaschromatograph nachgewiesen werden. Wie eingangs in Abschnitt 2.3.2 diskutiert wurde, kann die Entstehung von Formaldehyd auch über Methanol als Zwischenprodukt erfolgen. Da die Weiterreaktion von Methanol zu Formaldehyd hier jedoch deutlich schneller zu sein scheint als dessen Bildung und daher der  $CH_3OH$ -Anteil im System minimal ist, wird dieser Pfad für die Anpassung der kinetischen Parameter nicht weiter berücksichtigt. Die für einen Umsatz gegen Null extrapolierte Selektivität zu Ethen tendiert hier – auch bei höheren Temperaturen – gegen Null. Weiter ist ein Anstieg der Selektivität erst hin zu höheren Umsätzen zu beobachten. Damit scheint es sich bei Ethen um ein reines Folgeprodukt zu handeln. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Bildung von Ethen aus Ethan erfolgt [109].

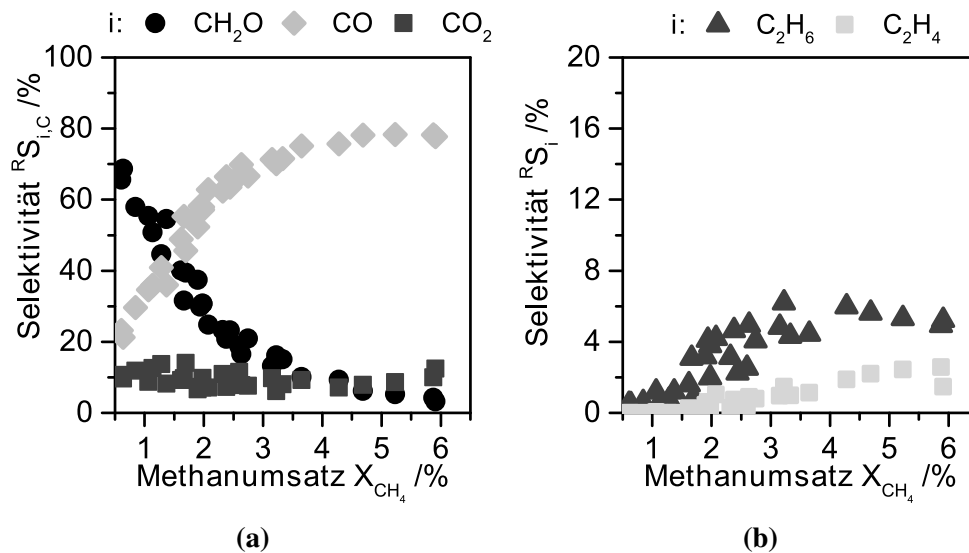


Abbildung 4.9.: Kohlenstoffnormierte Selektivität über dem Methanumsatz für (a)  $CH_2O$ ,  $CO$  und  $CO_2$  bzw. (b) für Ethan und Ethen ( $CH_4/O_2/N_2 = 70/5/25$  Vol.-%,  $T = 625\text{--}700$  °C, HF1-5min)

Die ebenfalls in der Literatur beschriebene Weiterreaktion der  $C_2$ -Produkte zu Kohlenmonoxid [109] kann in dem hier untersuchten Temperatur- und Umsatzbereich nicht beobachtet werden und wird daher im Reaktionsnetz vernachlässigt. Betrachtet man den Selektivitätsverlauf für  $CO$  mit steigendem Umsatz, so ist festzustellen, dass dessen Selektivität kontinuierlich zunimmt. Parallel dazu kann eine kontinuierliche Abnahme der Formaldehyd-Selektivität beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass das gebildete Formaldehyd direkt zu Kohlenmonoxid abreagiert. Üblicherweise geht man in der Literatur davon aus, dass ein großer Teil des gebildeten Kohlenmonoxids aus der Abreaktion von Formaldehyd und nicht aus der direkten Reaktion von Methan mit Sauerstoff stammt. Hier wurde jedoch zunächst die direkte Bildung von  $CO$  aus  $CH_4$  und  $O_2$  (Pfad 7 in Abb. 4.24) berücksichtigt. Die Bildung von Kohlendioxid scheint hingegen hauptsächlich direkt zu erfolgen. Erst bei höheren Umsätzen, wenn die  $CO$ -Selektivität auf ein Plateau einläuft, ist davon auszugehen, dass die Weiterreaktion von  $CO$  zur Bildung von  $CO_2$  beiträgt.

Unter Berücksichtigung all dieser Überlegungen wird zunächst folgendes Reaktionsnetz mit sieben Reaktionen vorgeschlagen.

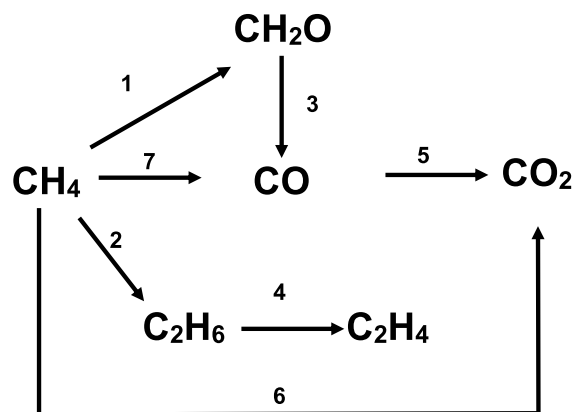


Abbildung 4.10.: Reaktionsnetz aller experimentell nachgewiesenen kohlenstoffhaltigen Spezies

#### 4.4.2. Einfluss der Reaktionsbedingungen

Im Folgenden soll der Einfluss der Temperatur bzw. der Eingangskonzentrationen an Sauerstoff und Methan auf das nachgewiesene Produktspektrum genauer diskutiert werden.

##### Einfluss der Temperatur

Die Reaktionstemperatur wurde in dieser Arbeit ausgehend von 625 °C in Schritten von 25 °C erhöht. Wie Abbildung 4.11 (a) zeigt, liegt für eine Temperatur von 625 °C der Methanumsatz im untersuchten Bereich der modifizierten Verweilzeit stets unter 2 %. Eine noch weitere Absenkung der Temperatur erscheint in diesem Fall aus messtechnischen Gründen nicht als sinnvoll, da die Änderung der Stoffmenge gerade hin zu kurzen Verweilzeiten nicht mehr mit dem Gaschromatographen erfasst werden kann. Der Einfluss der Temperatur auf die Produktverteilung wurde für alle Eduktzusammensetzungen untersucht und soll hier exemplarisch für ein  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Verhältnis von 30/10/60 Vol.-% diskutiert werden. Bei den hier vorgestellten Messungen herrschte Isothermie. Die Standardabweichung der Temperatur betrug für alle Messungen um die  $\pm 1,5$  °C. Es ist im Folgenden zu beachten, dass aufgrund des hohen Methananteils stets ein Methanumsatz deutlich unter 100 % vorliegt. Wie Abbildung 4.11 zeigt, verdoppelt sich der  $\text{CH}_4$ -Umsatz, wenn die Temperatur um jeweils 25 °C angehoben wird. Die Selektivitäten für alle kohlenstoffhaltige Produkte über dem Methanumsatz sind in Abbildung 4.12 aufgetragen.

Wie Abb. 4.12 (a) bzw. Abb. 4.12 (b) zeigen, ändert sich die Formaldehyd- und die Kohlenmonoxid-Selektivität für einen konstanten Methanumsatz nicht, wenn die Temperatur erhöht wird. Anders verhält es sich bei Ethan bzw. Ethen und Kohlendioxid, welche eben-

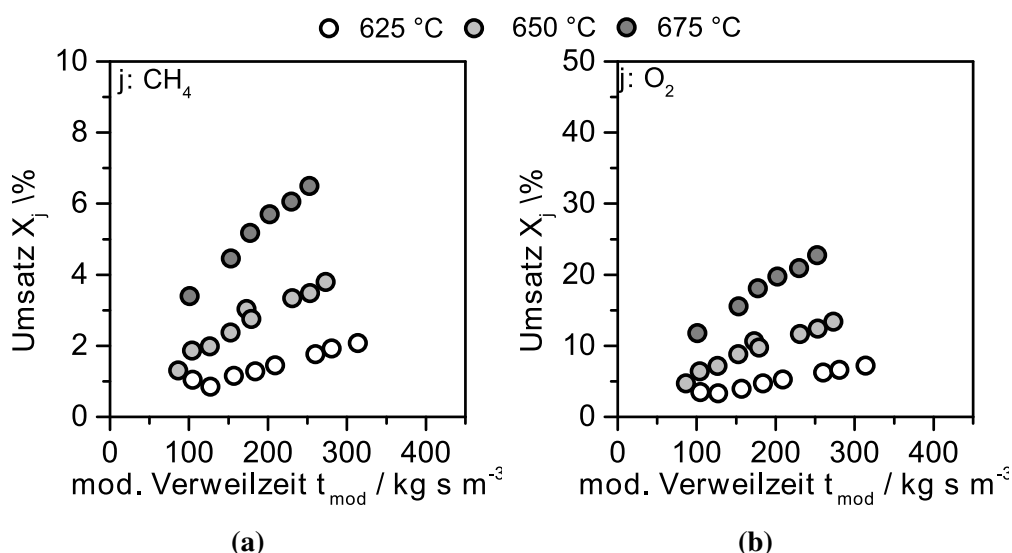


Abbildung 4.11.: Umsatz an (a) Methan und (b) Sauerstoff über der modifizierten Verweilzeit bei drei Temperaturen ( $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 30/10/60$  Vol.-%, HF1-5min)

falls am hier untersuchten Katalysator gebildet werden. Wie Abb. 4.12 (c) zeigt, ist bezüglich der Bildung von Ethan festzustellen, dass bei einem konstanten Umsatz dessen Selektivität zunimmt, wenn die Temperatur von 650 °C auf 675 °C erhöht wird. Auch die Selektivität von Ethen (siehe Abb. 4.12 (d)), dessen Bildung unterhalb von 650 °C kaum eine Rolle zu spielen scheint, nimmt erst mit steigender Temperatur zu. Dies deutet darauf hin, dass die Bildung der  $\text{C}_2$ -Produkte im Vergleich zu den anderen Reaktionsschritten vermutlich eine höhere Aktivierungsenergie aufweist. Im Gegensatz dazu ist für  $\text{CO}_2$  (vgl. Abb. 4.12 (e)) eine Abnahme der Selektivität zu  $\text{CO}_2$  festzustellen, wenn die Temperatur erhöht wird. Eine Diskussion, wie die hier beobachteten Effekte sich in den kinetischen Parameter widerspiegeln bzw. sich dadurch beschreiben lassen, soll im Detail in Kapitel 5 erfolgen. Trägt man die aus dem Umsatz und der  $\text{CH}_2\text{O}$ -Selektivität berechnete Ausbeute  $Y_{\text{CH}_2\text{O}}$  über der modifizierten Verweilzeit auf (siehe Abb. 4.13), so wird bei höheren Temperaturen die maximal mögliche Ausbeute schon bei einer geringen modifizierten Verweilzeit erreicht und folglich ergeben sich bei höheren Temperaturen höhere Formaldehyd Raum-Zeit-Ausbeuten.

Grundsätzlich wäre daher die Durchführung der Reaktion bei Temperaturen oberhalb von 700 °C interessant. Messungen in diesem Bereich gestalten sich jedoch aus den im Folgenden erläuterten Gründen als schwierig. Unter anderem muss berücksichtigt werden, dass es sich bei einem Großteil der hier beobachteten Reaktionen um exotherme Reaktionen handelt ( $\Delta T_{\text{ad}} = 580$  °C), und dass der verwendete Quarzglasreaktor nicht aktiv gekühlt werden kann. In Abbildung 4.14 ist für eine exotherme Modellreaktion im Rohrreaktor gezeigt, dass bei einem solchen System bei nicht ausreichender Kühlung eine Erhöhung

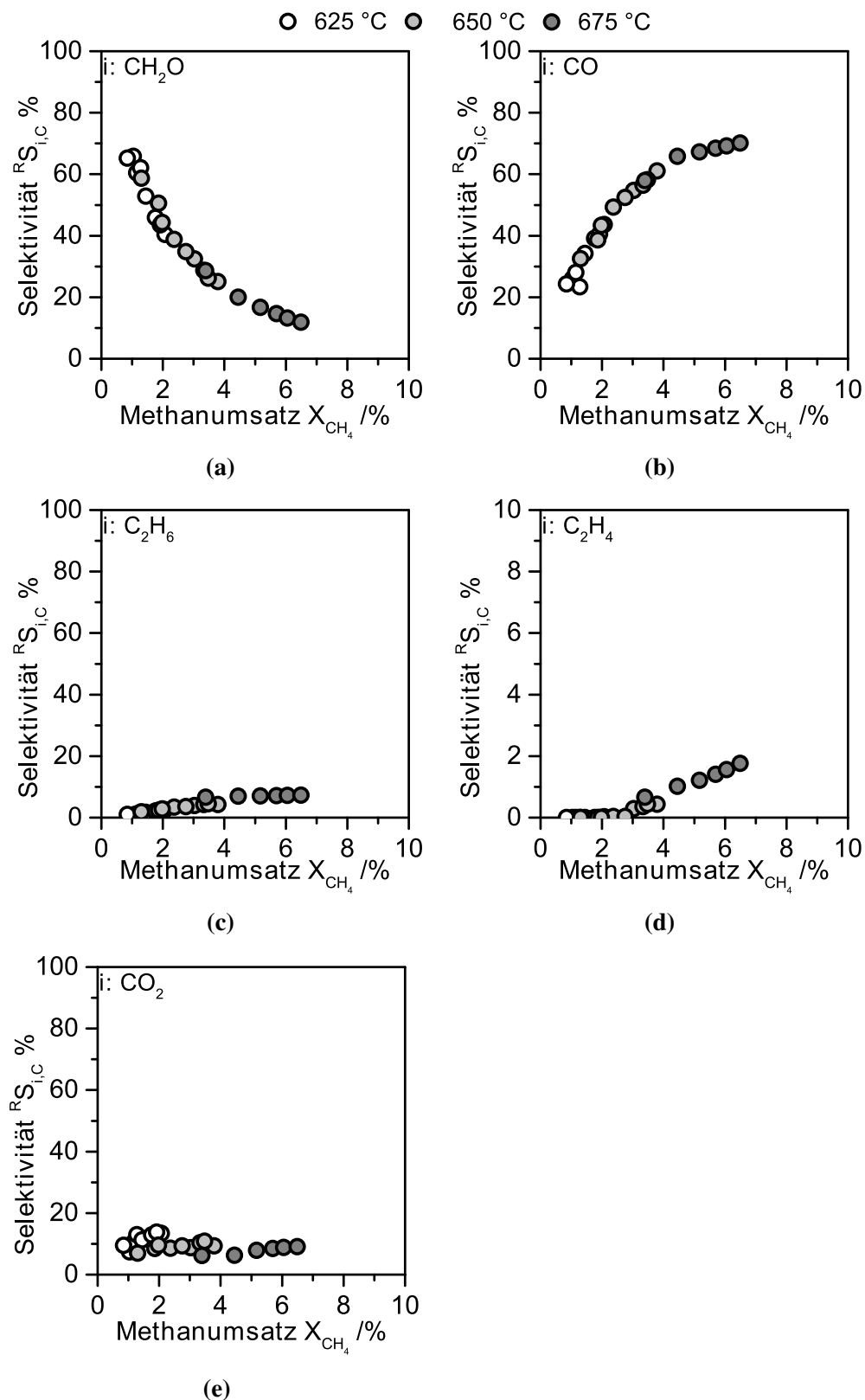


Abbildung 4.12.: Selektivität über dem Methanumsatz für (a) CH<sub>2</sub>O, (b) CO, (c) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, (d) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und (e) CO<sub>2</sub> bei drei Temperaturen (CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>= 30/10/60 Vol.-%, HF1-5min)



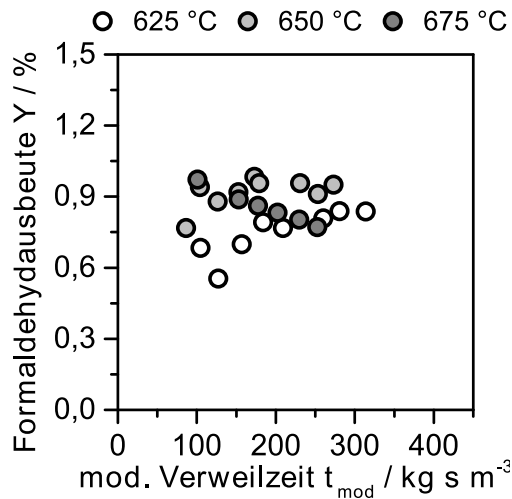


Abbildung 4.13.: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Formaldehydausbeute aufgetragen über der mod. Verweilzeit ( $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 30/10/60$  Vol.-%), HF1-5min

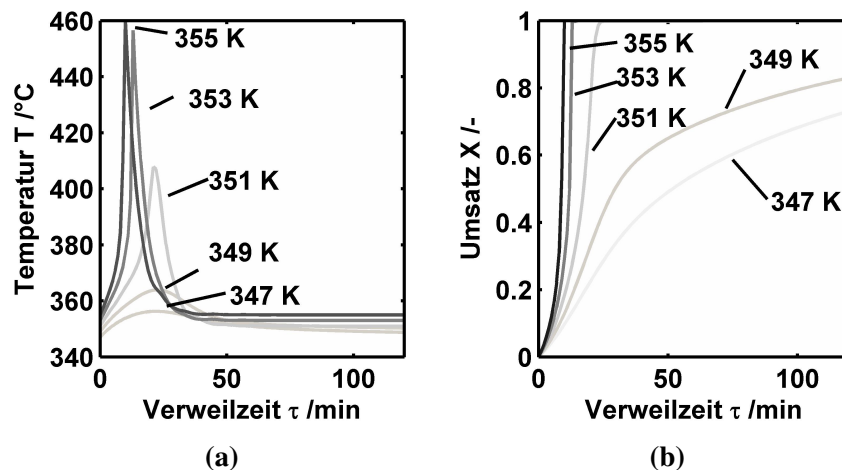


Abbildung 4.14.: Erläuterung zum Einfluss der Eingangstemperatur auf (a) das Temperaturprofil und (b) dem Umsatz über der Verweilzeit in einem schwach gekühlten Rohrreaktor für ein exothermes System (Annahmen: Reaktion 1. Ordnung;  $\Delta T_{adiabat} = 150$  °C;  $k = 1,4 \cdot 10^{12} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $E_A = 95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

der Eingangstemperatur um nur wenige Kelvin ausreicht, um die Ausbildung eines sogenannten „Hot-spots“ zu verursachen. Das gleiche Phänomen wurde auch am hier eingesetzten Rohrreaktor beobachtet. Oberhalb von 700 °C war die Durchführung isothermer Messungen nicht mehr möglich und es wurde das thermische Durchgehen der Reaktion bzw. die Bildung von Hot-Spots beobachtet. Daher beschränkt sich die Temperatur für die reaktionskinetischen Messungen auf einen Bereich zwischen 625 °C bis 700 °C. Aufgrund der beobachteten Problematik könnte in diesem Fall der Einsatz eines Mikroreaktors interessant sein, bei dem zum Beispiel parallel zu den Reaktionsebenen Ebenen mit Kühlmedium angeordnet sind. In diesem System könnte aufgrund des hohen Verhältnisses von

Oberfläche zu Volumen die Reaktionswärme schnell abgeführt werden und dadurch auch ein isothermer Betrieb bei hohen Temperaturen gewährleistet werden.

### Einfluss der Sauerstoff-Eingangskonzentration

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst der Anteil an Sauerstoff im Eduktgas variiert. Sauerstoff wurde im Vergleich zu Methan stets unterstöchiometrisch dosiert, wodurch die Weiter- und Totaloxidation des Zielprodukts Formaldehyd unterbunden werden sollte.

Im folgenden sind exemplarisch für einen konstanten Methananteil von  $y_{CH_4} = 70$  Vol.-% die Ergebnisse für die beiden Edukte Methan und Sauerstoff bei drei Sauerstoffanteilen  $y_{O_2} = 5$  Vol.-% – 20 Vol.-% im Eduktgemisch gezeigt. Betrachtet man den Sauerstoffum-

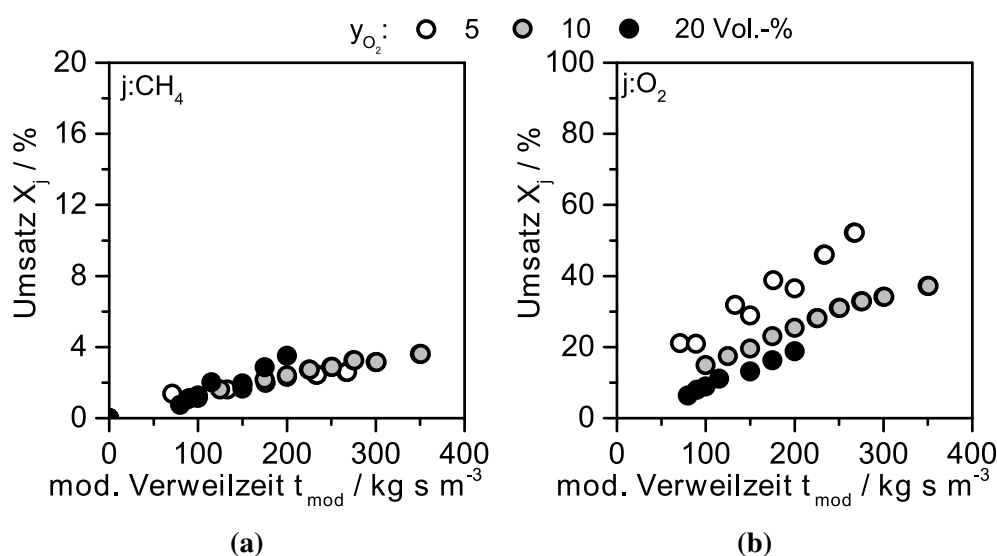


Abbildung 4.15.: Umsatz von (a) Methan und (b) Sauerstoff über der modifizierten Verweilzeit bei drei verschiedenen  $O_2$ -Anteilen ( $y_{CH_4} = 70$  Vol.-%,  $T = 650$  °C, HF1-5min)

satz über der modifizierten Verweilzeit (Abb. 4.15 (b)) so ist festzustellen, dass sich der Verlauf des Sauerstoff-Umsatzes je nach Sauerstoff-Eingangskonzentration deutlich unterscheidet und dieser zunimmt, wenn die Sauerstoff-Konzentration am Eingang des Reaktors abnimmt. Folglich scheint hier eine Gesamtreaktionsordnung kleiner eins vorzuliegen, da bei Reaktionen 1. Ordnung der Umsatz keine Funktion der Eingangskonzentration darstellt. Absolut gesehen wird bei einer konstanten Verweilzeit für die hohen  $O_2$ -Eingangskonzentrationen mehr Sauerstoff verbraucht und wie Abb. 4.15 (a) zu entnehmen ist, steigt in diesem Fall auch der Methan-Umsatz leicht an.

Betrachtet man weiter den Einfluss der Sauerstoff-Eingangskonzentration auf die in Abb. 4.16 (a) aufgetragene  $CH_2O$ -Selektivität über dem  $CH_4$ -Umsatz bei 625 °C und einem  $CH_4$ -Anteil von 70 Vol.-%, so ist festzustellen, dass diese leicht zunimmt, wenn der  $O_2$ -

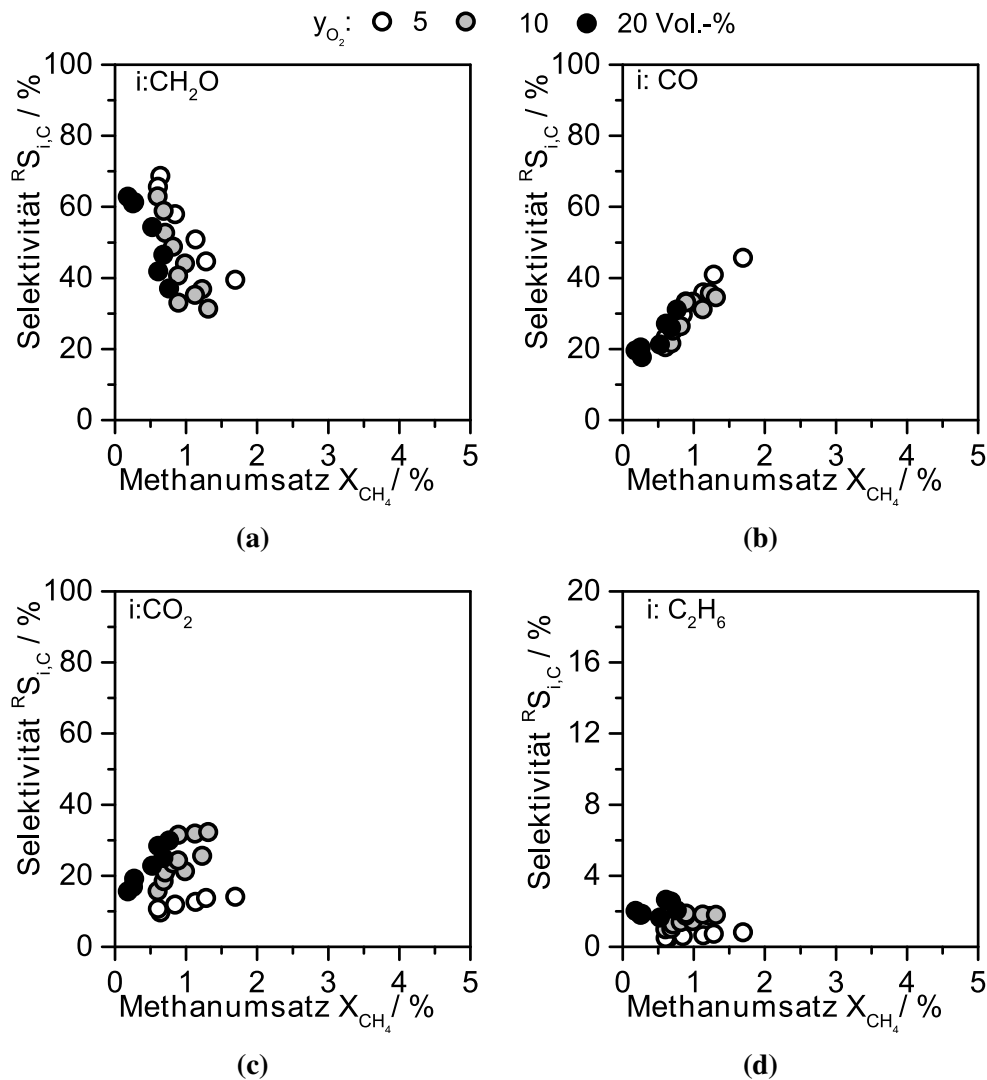


Abbildung 4.16.: Selektivität von (a)  $CH_2O$ , (b)  $CO$ , (c)  $CO_2$  und (d) Ethan über dem Methanumsatz bei drei verschiedenen  $O_2$ -Anteilen ( $Y_{CH_4} = 70$  Vol.-%,  $T = 625$  °C, HF1-5min)

Anteil am Eingang des Reaktors gesenkt wird. Extrapoliert man die  $CH_2O$ -Selektivität für einen Methanumsatz gegen Null, so werden hier bei niedrigeren  $O_2$ -Eingangskonzentrationen tendenziell höhere Werte erzielt. Wie in Abb. 4.16 (b) zu erkennen ist, bleibt hingegen die  $CO$ -Selektivität unverändert, während die Selektivität zu  $CO_2$  und  $C_2H_6$  abnimmt (vergleiche hierzu Abb. 4.16 (c) und Abb. 4.16 (d)). Folglich wird durch die geringere  $O_2$ -Eingangskonzentration also nicht die Abreaktion von  $CH_2O$  zu  $CO$  verlangsamt, sondern es wird der Anteil der konkurrierenden Parallelreaktionen zu Ethan und Kohlendioxid reduziert. Dies deutet darauf hin, dass Reaktionsordnung in  $O_2$  für die Bildung von Ethan und Kohlendioxid höher ist als für die Bildung von Formaldehyd. Der Einfluss der  $O_2$ -Eingangskonzentration auf die  $CH_2O$ -Selektivität ist jedoch weniger ausgeprägt, wenn die Temperatur im Reaktor signifikant erhöht wird (siehe Abb. 4.17). Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von Ethan, aufgrund

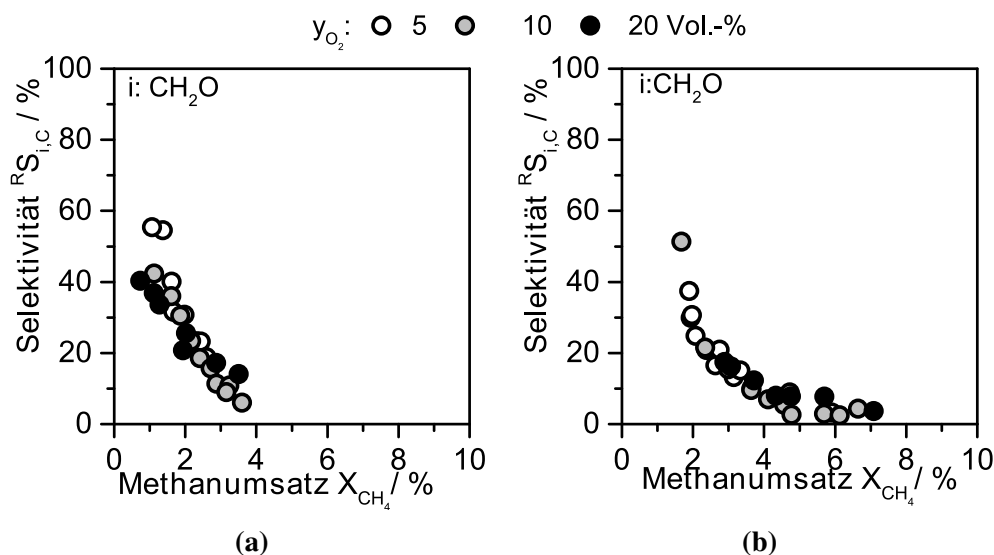


Abbildung 4.17.: Selektivität von  $\text{CH}_2\text{O}$  über dem Methanumsatz (a) bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$  und (b)  $675\text{ }^\circ\text{C}$  bei drei verschiedenen  $\text{O}_2$ -Anteilen ( $Y_{\text{CH}_4} = 70\text{ Vol.-%}$ , HF1-5min)

der vermuteten hohen Aktivierungsenergie dieses Schritts, durch eine Erhöhung der Temperatur deutlich stärker zunimmt, als dies beispielsweise für die Bildung von  $\text{CH}_2\text{O}$  der Fall ist. Das heißt, dass bei hohen Temperaturen der Temperatur-Einfluss auf die Geschwindigkeitskoeffizienten den Einfluss der  $\text{O}_2$ -Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit überwiegt. Weiter muss festgestellt werden, dass sich die  $\text{CH}_2\text{O}$  Selektivitäten bei verschiedenen Sauerstoff-Eingangskonzentration weniger stark unterscheiden, wenn der Methananteil im Eduktstrom gesenkt wird. Der Einfluss der Methan-Konzentration auf die Produktverteilung soll daher im folgenden Kapitel genauer betrachtet werden. Abschließend ist festzuhalten, dass für Temperaturen unterhalb von  $650\text{ }^\circ\text{C}$  und einen Methangehalt von  $70\text{ Vol.-%}$  die Formaldehyd-Ausbeute wie in Abbildung 4.18 gezeigt ist, gezielt durch das Absenken der  $\text{O}_2$ -Eingangskonzentration gesteigert werden kann. Unter diesen Reaktionsbedingungen könnte also eine gestufte Zugabe des Sauerstoffs entlang des Katalysatorbetts interessant sein, um die Sauerstoffkonzentration im Gemisch stets gering zu halten.

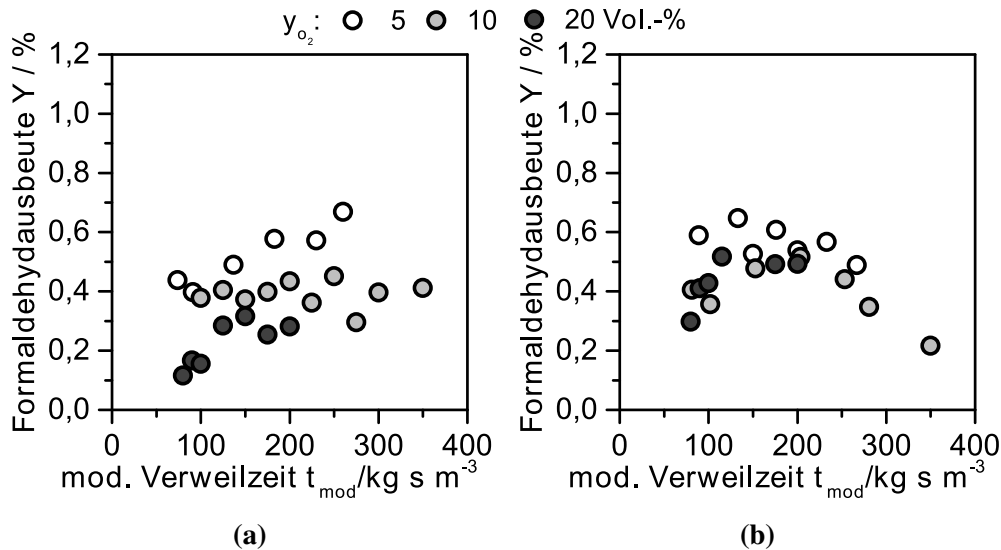


Abbildung 4.18.: Formaldehydausbeute über der modifizierten Verweilzeit für (a)  $625^\circ\text{C}$  und (b)  $650^\circ\text{C}$  bei verschiedenen Sauerstoffanteilen im Eduktgemisch und einem Methananteil von 70 Vol.-% (HF1-5min)

### Einfluss der Methan-Eingangskonzentration

Für die Studie zum Einfluss der Methan-Eingangskonzentration wurde der Methananteil  $y_{\text{CH}_4}$  zwischen 30 Vol.-% – 70 Vol.-% variiert. Der Sauerstoffanteil  $y_{\text{O}_2}$  wurde indes konstant gehalten. Im Folgenden sind die Ergebnisse für einen Sauerstoffanteil von 10 Vol.-% aufgeführt. Die Ergebnisse für einen konstanten  $\text{O}_2$ -Anteil von 5 Vol.-% und 20 Vol.-% können Abschnitt A.5.3 des Anhangs entnommen werden.

Wie Abb. 4.19 (a) zeigt, ist – im Rahmen der Messgenauigkeit – kein signifikanter Einfluss der  $\text{CH}_4$ -Eingangskonzentration auf den Methan-Umsatz als Funktion der modifizierten Verweilzeit festzustellen. Es darf also angenommen werden, dass die Gesamtordnung für Methan erster oder nahezu erster Ordnung ist. Es ergibt sich für den fluorierten Katalysator folglich nahezu die gleiche Reaktionsordnung in Methan, wie für die in der Literatur beschriebenen metallbeladenen Katalysator-Systeme [70, 76], dies könnte darauf hin deuten, dass auch an den metallbeladenen Systemen das  $\text{SiO}_2$ -Trägermaterial großen Anteil an der Reaktion nimmt. Absolut gesehen wird bei einer höheren  $\text{CH}_4$ -Eingangskonzentration mehr Methan umgesetzt. Daher ist für den in Abb. 4.19 (b) aufgetragenen Umsatz an Sauerstoff ebenfalls eine Zunahme bei Erhöhung der Methan-Eingangskonzentration festzustellen.

Die Selektivität zu Formaldehyd (Abb. 4.20 (a)) steigt –im Rahmen der Messgenauigkeit– an, wenn die  $\text{CH}_4$ -Eingangskonzentration reduziert wird. Weiter hat es den Anschein, dass auch die für einen Methan-Umsatz gegen Null extrapolierte  $\text{CH}_2\text{O}$ -Selektivität bei gerin-

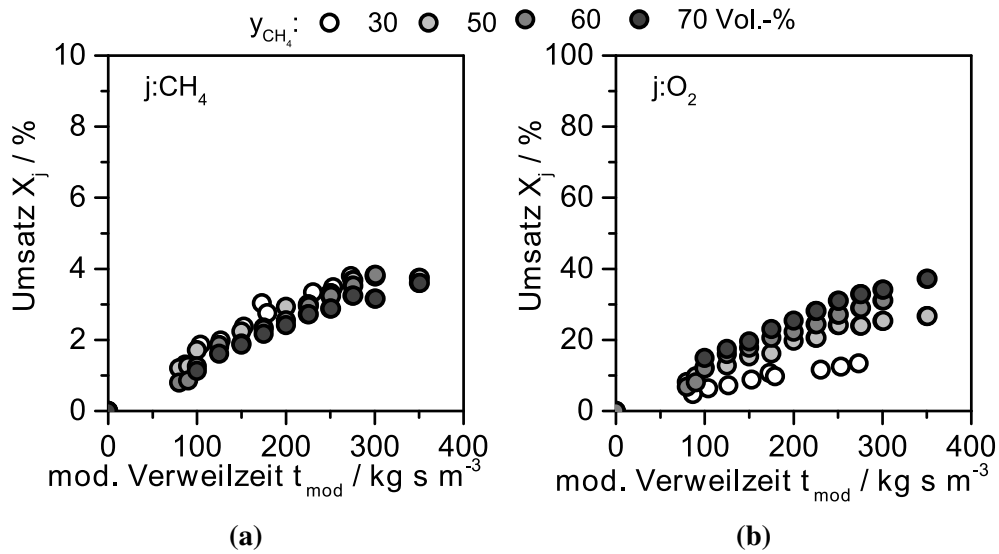


Abbildung 4.19.: Einfluss der CH<sub>4</sub>-Eingangskonzentration auf den Methan- (a) und Sauerstoffumsatz (b) über der mod. Verweilzeit (T= 650 °C, y<sub>O<sub>2</sub></sub>= 10 Vol.-%, HF1-5min)

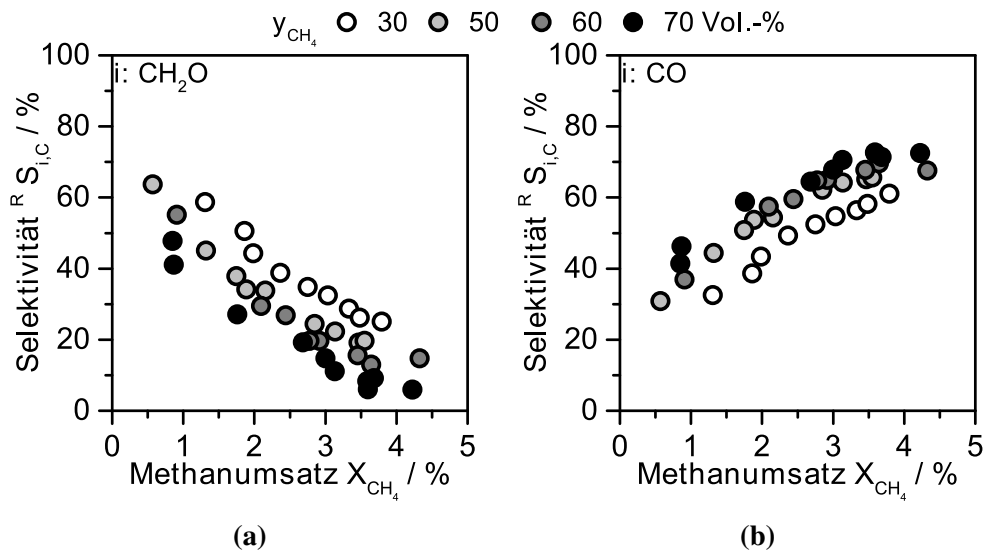


Abbildung 4.20.: Selektivität über der mod. Verweilzeit für CH<sub>2</sub>O (a) und CO (b) bei vier verschiedenen CH<sub>4</sub> Volumenanteilen im Eduktgemisch (T= 650 °C, y<sub>O<sub>2</sub></sub>= 10 Vol.-%, HF1-5min)

geren  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen höhere Werte annimmt. Die für einen Umsatz gegen Null extrapolierte CO-Selektivität (siehe Abb. 4.20 (b)) nimmt ab, wenn die  $\text{CH}_4$ -Konzentration am Reaktoreingang gesenkt wird. Das selbe Verhalten wird auch für die Ethan-Selektivität, dargestellt in Abb. 4.21 (a), beobachtet. Eine höhere Methan-Eingangskonzentration begünstigt somit die unerwünschte Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_6$  und CO, während weniger Formaldehyd gebildet wird. Dies deutet darauf hin, dass die Ordnung in Methan für die unerwünschten Nebenreaktionen höher sein muss, als die Ordnung in Methan für die Bildung von Formaldehyd. Wie in Abschnitt 4.4.1 diskutiert wurde, handelt es sich bei Ethen um ein aus Ethan gebildetes Folgeprodukt. Folglich nimmt die Selektivität zu Ethen stets zu, wenn die Bildung von Ethan begünstigt ist (siehe Abb. 4.21 (b)). Ein signifikanter Einfluss der  $\text{CH}_4$ -Eingangskonzentration auf die  $\text{CO}_2$ -Selektivität war hingegen nicht zu beobachten (vergleiche Abb. 4.21 (c)).

Wie Abbildung 4.22 zu entnehmen ist, ergeben sich die höchsten Formaldehyd-Ausbeuten bei der geringsten Eingangskonzentration an Methan von 30 Vol.-%. Bei dieser Zusammensetzung wurde auch die höchste erzielte Ausbeute von 0,95 % ( $X_{\text{CH}_4}=2,8$  %) gemessen. Die maximal gemessene Formaldehyd-Ausbeute am fluorierten Katalysator liegt somit in der selben Größenordnung wie die in der Literatur beschriebenen Ausbeuten an metallbeladenem  $\text{SiO}_2$ , welche meist im Bereich von 0,4 % – 2,0 % liegen (siehe hierzu Kapitel 2.3.2 des Grundlagenteils).

Die Raum-Zeit-Ausbeute an Formaldehyd, welche in Abb. 4.23 für verschiedene  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ -Verhältnisse aufgetragen ist, nimmt mit steigendem Methan-Gehalt am Reaktoreingang zu. Wie eben diskutiert wurde, ist für die höheren Methananteile die prozentual gesehene Ausbeute  $Y$  an Formaldehyd geringer. Bei höheren Methan-Eingangskonzentrationen ist jedoch die Menge an gebildetem Formaldehyd höher, da absolut gesehen die Menge an abreagiertem  $\text{CH}_4$  bei einer konstanten modifizierten Verweilzeit höher ist. Dies spiegelt sich in der höheren Raum-Zeit-Ausbeute für hohe  $\text{CH}_4$  Eingangskonzentrationen wider. Die größte Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute wird für eine Erhöhung des Methan- zu Sauerstoffverhältnisses im Bereich zwischen drei und sechs beobachtet und deckt sich mit den Beobachtungen von Du et al. [10]. Darüber hinaus scheint keine signifikante Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute mehr stattzufinden. Die maximal erzielte Raum-Zeit-Ausbeute von  $200 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  wurde bei einer Zusammensetzung von  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2=70/10/20$  Vol.-% und einer Temperatur von  $675$  °C bei einer relativ geringen modifizierten Verweilzeit von  $80 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$  erreicht. Der durch Fluorierung des Kieselgels erhaltene Wert der Raum-Zeit-Ausbeute ist mit einem Großteil der mit Metall beladenen Katalysatoren in der Literatur vergleichbar.

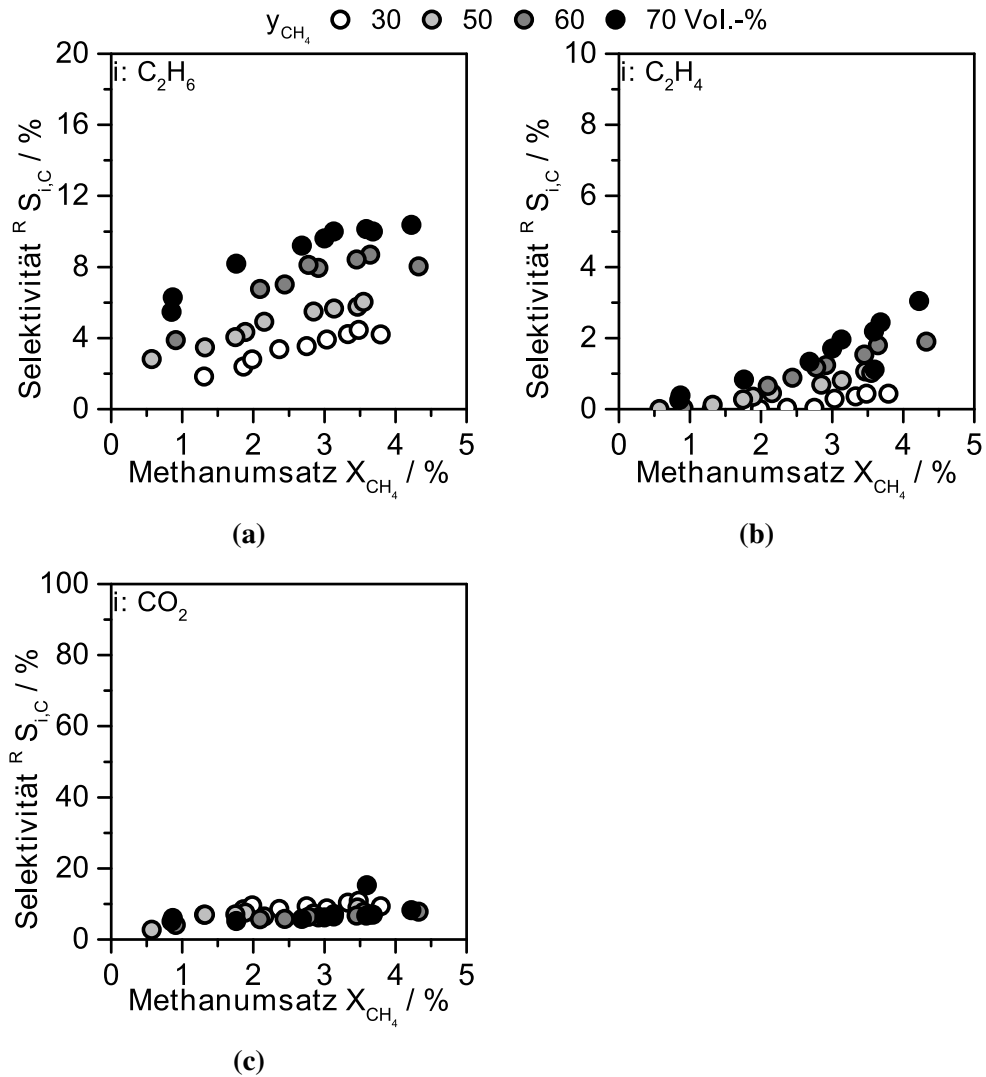


Abbildung 4.21.: Einfluss der  $\text{CH}_4$ -Eingangskonzentration auf die Selektivität über der mod. Verweilzeit für (a) Ethan, (b) Ethen und (c) Kohlendioxid ( $T=650\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $y_{\text{O}_2}=10\text{ Vol.-%}$ , HF1-5min)



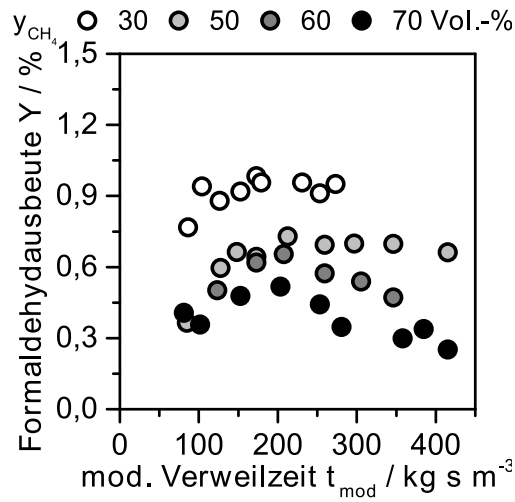


Abbildung 4.22.: Einfluss der Methan-Eingangskonzentration auf die Formaldehydausbeute aufgetragen über der mod. Verweilzeit ( $T=650\text{ °C}$ ,  $y_{O_2}=10\text{ Vol.-%}$ )

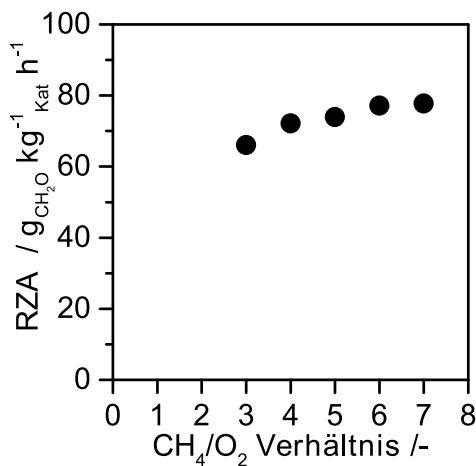


Abbildung 4.23.: Raum-Zeit-Ausbeute an Formaldehyd aufgetragen über dem  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ -Verhältnis ( $T=650\text{ °C}$ ,  $y_{O_2}=10\text{ Vol.-%}$ ,  $t_{mod}=125\text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ , HF1-5min)

**Reaktionsnetz und Überlegungen zur Kinetik :**

Mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten kinetischen Modell, soll das vorliegende Produktspektrum bei den verschiedenen Reaktionsbedingungen quantitativ beschrieben werden können. Daher wurden im Reaktionsnetz, welches dem kinetischen Modell zugrunde liegt nur Substanzen berücksichtigt, welche experimentell nachzuweisen waren. Auf eine mechanistische Interpretation wird in diesem Fall verzichtet, da Größen wie der Bedeckungsgrad bzw. die Art der adsorbierten Spezies experimentell nicht zugänglich waren. Für den fluorierten Katalysator konnte ein Reaktionsnetz mit insgesamt sieben möglichen Reaktionspfaden ermittelt werden. Primär werden dabei Formaldehyd, Kohlenmonoxid,

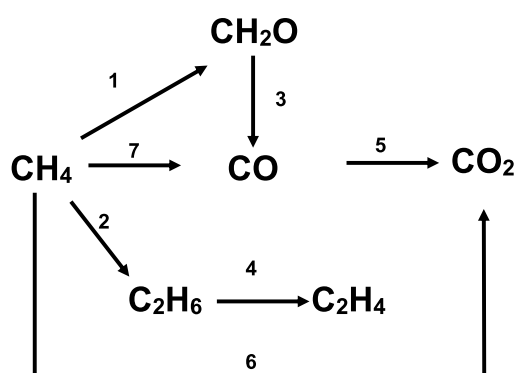


Abbildung 4.24.: Reaktionsnetz aller experimentell nachgewiesenen kohlenstoffhaltigen Spezies

Kohlendioxid und Ethan in vier parallelen Reaktionen aus Methan und Sauerstoff gebildet. Für Kohlenmonoxid existiert zusätzlich ein Reaktionspfad, bei dem dieses durch die Oxidation von Formaldehyd entsteht. Des Weiteren wurde die totale Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> beobachtet. Im Gegensatz zu den anderen Produkten handelt es sich bei Ethen um ein reines Folgeprodukt, welches aus Ethan gebildet wird. Das bei der Reaktion gebildete Wasser ist in Abb. 4.24 nicht mit aufgeführt, wird aber bei der Modellierung der Kinetik im Folgenden berücksichtigt.

Die Messungen bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen ergaben, dass die Selektivität von CH<sub>2</sub>O und CO, ganz im Gegensatz zur Selektivität von CO<sub>2</sub> und von den C<sub>2</sub>-Produkten, nicht signifikant durch die Temperatur beeinflusst wird. Die Tatsache, dass bei höheren Temperaturen deutlich mehr Ethan gebildet wird, lässt vermuten, dass dieser Reaktionsschritt eine verhältnismäßig hohe Aktivierungsenergie aufweist. Bezüglich der Formaldehyd-Ausbeute konnte gezeigt werden, dass diese bei höheren Temperaturen schon bei kürzeren Verweilzeiten ihr Maximum durchläuft. Grundsätzlich wäre es daher interessant die direkte Oxidation von Methan zu Formaldehyd bei deutlich höheren Tem-

peraturen als 700 °C zu untersuchen. Im hier eingesetzten Reaktorsystem waren jedoch keine isothermen Messungen oberhalb von 700 °C möglich, da aufgrund der hohen Exothermie der einzelnen Reaktionsschritte die Bildung von Hot-Spots und ein thermisches Durchgehen zu beobachten war. Für die Untersuchung der Reaktion wäre daher der Einsatz eines Reaktors mit verbesserter Wärmeabfuhr interessant. In Frage käme folglich der Einsatz eines mikro-strukturierten Reaktors. Erste Experimente hierzu wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt und sind Kapitel C des Anhangs zu entnehmen. Es musste jedoch festgestellt werden, dass hier aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche die metallische Reaktoroberfläche die unerwünschte Totaloxidation katalysiert. Umfangreiche Versuche den Reaktor mittels einer SiO<sub>2</sub>-Beschichtung zu inertisieren, blieben jedoch erfolglos, weswegen dieser Ansatz im Rahmen dieser Arbeit aufgegeben wurde.

Die Variation der O<sub>2</sub>-Anteile im Zulauf ergab, dass die Konzentrationsabhängigkeit in O<sub>2</sub> mit einer Ordnung kleiner eins beschrieben werden muss, da der Umsatz an Sauerstoff zunimmt, wenn die Konzentration am Reaktoreingang gesenkt wird. Weiter konnte beobachtet werden, dass für kleine O<sub>2</sub>-Konzentrationen für einen Methan-Umsatz gegen Null die Selektivität von CH<sub>2</sub>O steigt bzw. von C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und CO<sub>2</sub> abnimmt. Dies deutet darauf hin, dass die Ordnung in O<sub>2</sub> für die unerwünschten Reaktionsschritte höher ist als die Reaktionsordnung in O<sub>2</sub> für die Bildung von Formaldehyd. Ein signifikanter Einfluss auf die CO-Selektivität konnte hingegen nicht nachgewiesen werden. Mit steigender Temperatur ändert sich jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Schritte unterschiedlich stark und der positive Einfluss niedriger O<sub>2</sub>-Eingangskonzentrationen auf die CH<sub>2</sub>O-Ausbeute wird geringer. Bezüglich der Variation der CH<sub>4</sub>-Eingangskonzentration konnte beobachtet werden, dass hier die Selektivität zu CH<sub>2</sub>O zunimmt, wenn die Methan-Konzentration am Eingang des Reaktors gesenkt wird. Da hier ebenfalls für sehr kleine Methan-Umsätze die Bildung der vermutlich parallel gebildeten Nebenprodukte Ethan und Kohlenmonoxid abnimmt, ist davon auszugehen, dass die Ordnung in CH<sub>4</sub> für die unerwünschten, parallel gebildeten Produkte höher ist als für Formaldehyd. Auch hier wird jedoch mit steigender Temperatur dieser Effekt von der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der einzelnen Reaktionsschritte überlagert. Folglich konnte die höchsten Formaldehyd-Ausbeute von 0,95 % am fluorierten Katalysator für den geringsten Volumenanteil an Methan bei 650 °C erzielt werden. Die maximal erzielte Raum-Zeit-Ausbeute von 200 g·kg<sub>Kat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> wurde bei einer Zusammensetzung von CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>= 70/10/20 Vol.-% und einer Temperatur von 675 °C bei einer relativ geringen modifizierten Verweilzeit von 80 kg·s·m<sup>-3</sup> erreicht. Die Messungen und Erkenntnisse fließen in die im folgenden Kapitel vorgestellte Modellierung der Kinetik mit ein.



## 5. Modellierung der Kinetik am fluorierten Katalysator

Im Folgenden soll basierend auf den im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Messdaten und dem daraus hergeleiteten Reaktionsnetz eine Kinetik durch Anpassung der reaktionskinetischen Parameter und Reaktionsordnungen bestimmt werden. Diese Kinetik soll anschließend bei der Abschätzung der optimalen Reaktionsbedingungen zum Einsatz kommen.

### 5.1. Vorgehen zur Modellierung der Kinetik am fluorierten Kieselgel

#### 5.1.1. Verwendete Stoffbilanzen und Ansätze für die Reaktionsgeschwindigkeit

Zur Modellierung der kinetischen Parameter eines Katalysatorsystems ist es zunächst erforderlich die Bilanz für die zeitliche Änderung der Stoffmenge einer Substanz  $i$  um ein differentielles Kontrollvolumen  $dV$  des Rohrreaktors aufzustellen. Wenn die Reaktion volumenstabil verläuft, d.h. dass die Änderung des Volumenstroms über die Reaktorlänge vernachlässigt werden kann, ist es möglich die Stoffmenge  $N_i$  durch die Konzentration  $C_i$  zu ersetzen. Diese Annahme ist für das hier untersuchte Katalysatorsystem mit einer maximalen Abweichung von  $\Delta\dot{V}_{rel.} = 1,7\%$  zwischen dem Volumenstrom am Reaktorein- und ausgang erfüllt. Die zeitliche Änderung der Konzentration an einem differentiellen Volumenelement des Reaktors ergibt sich folglich zu:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = - \underbrace{\nabla(C_i \cdot \vec{u})}_I + \underbrace{\nabla(D_{i,eff} \cdot \nabla C_i)}_{II} + \sum_n \underbrace{(v_{i,n} \cdot r_{V,n})}_{III}. \quad (5.1)$$

Dabei spiegelt Term I den Anteil des konvektiven und Term II den Anteil des diffusiven Stofftransports wieder. Der dritte Term repräsentiert die Stoffmengenänderung der Substanz  $i$  aufgrund der Reaktion. Neben der Konzentration  $C_i$ , gehen in Gln. (5.1) auch die Geschwindigkeit  $u$  bei der Konvektion und der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{i,eff}$  bei der Diffusion mit ein. In diesem Fall wird die Reaktionsgeschwindigkeit  $r_{V,n}$  auf das Gesamtvolumen bezogen. Bevor Gleichung (5.1) weiter vereinfacht werden darf, muss zunächst überprüft werden, ob es sich bei dem hier verwendeten System um einen idealen Pflöpf-

stromreaktor (PFR von *engl.* Plug Flow Reactor) handelt. Damit ein Rohrreaktor als idealer PFR betrachtet werden darf müssen verschiedene Kriterien erfüllt sein. Dazu gehören:

- vernachlässigbarer Wandschlupf
- ausgebildete Pfopfenströmung
- vernachlässigbare axiale Dispersion
- keine radialen Gradienten
- Isothermie

Eine Abschätzung aller erforderlichen Größen findet sich mit Beispielrechnungen für das hier betrachtete System in Abschnitt A.4.1 des Anhangs wieder. Mit einem Verhältnis von Katalysatorpartikel zu Reaktordurchmesser von 166 und einer Bodensteinzahl von 115 darf der hier verwendete Reaktor wie ein idealer PFR behandelt werden. Ein Einfluss durch Stofftransportlimitierung konnte sowohl rechnerisch als auch experimentell ausgeschlossen werden (siehe hierzu Kapitel A.4.1 im Anhang). Daher vereinfacht sich Gleichung (5.1) unter Berücksichtigung, dass hier die Reaktion an einem Katalysator und nicht im Gasvolumen des Reaktors abläuft, für den stationären Fall zu:

$$\frac{dC_i}{dt_{mod}} = \sum_n (v_{i,n} \cdot r_n). \quad (5.2)$$

Für die auf die Katalysatormasse bezogene Reaktionsgeschwindigkeit  $r_n$  wird hier ein Potenzansatz gewählt, welcher wie folgt definiert ist:

$$r_n = k_n \prod_{i=1}^8 C_i^{\alpha_{i,n}} \quad (5.3)$$

Hier ist  $\alpha_{i,n}$  die Teilordnung, der an der  $n$ -ten Reaktion beteiligten Spezies  $i$ . Der Geschwindigkeitskoeffizient  $k_n$  hängt wiederum von der Temperatur, der Aktivierungsenergie  $E_A$  und dem Frequenzfaktor  $k_{n,\infty}$  ab und lässt sich durch einen Arrheniusansatz wie folgt beschreiben:

$$k_n = k_{n,\infty} \cdot \exp \left\{ \frac{-E_{A,n}}{R \cdot T} \right\} \quad (5.4)$$

Setzt man sowohl den Potenzansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit, als auch den Arrheniusansatz für den Geschwindigkeitskoeffizienten ein so ergibt sich die erweiterte Stoffbilanz für unser System zu:

$$\frac{dC_i}{dt_{mod}} = \sum_{n=1}^7 \left[ v_{i,n} \cdot k_{n,\infty} \cdot \exp \left\{ \frac{-E_{A,n}}{R \cdot T} \right\} \cdot \prod_{i=1}^8 C_i^{\alpha_{i,n}} \right]. \quad (5.5)$$

Die stöchiometrischen Koeffizienten  $v_{i,n}$  für das im vorherigen Kapitel hergeleitete Reaktionsnetz (siehe Abb. 4.24) sind Tabelle 5.1 zu entnehmen.

Tabelle 5.1.: Stöchiometrische Koeffizienten  $v_{i,n}$  für das vorgestellte Reaktionsnetz

Reaktion n	Substanz <i>i</i>							
	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
<b>1</b>	-1	-1	1	0	0	0	0	1
<b>2</b>	-2	-1/2	0	0	0	1	0	1
<b>3</b>	0	-1/2	-1	1	0	0	0	1
<b>4</b>	0	-1/2	0	0	0	-1	1	1
<b>5</b>	0	-1/2	0	-1	1	0	0	0
<b>6</b>	-1	-2	0	0	1	0	0	2
<b>7</b>	-1	-3/2	0	1	0	0	0	2

### 5.1.2. Vorgehen zur Anpassung der kinetischen Parameter

Mit den hergeleiteten differentiellen Bilanzen für die Konzentrationsprofile entlang der axialen Position des Reaktors kann zusammen mit dem im vorherigen Abschnitt hergeleiteten Reaktionsnetz eine Differentialgleichung für jede der hier betrachteten acht Substanzen aufgestellt werden. Ziel der Kinetikmodellierung ist es Werte für die beiden kinetischen Parameter, die Aktivierungsenergie und den Frequenzfaktor, sowie für die einzelnen Reaktionsordnungen zu ermitteln. Diese für den Katalysator spezifischen Daten können später zur Abschätzung interessanter Prozessparameter bzw. Betriebsfenster und daher auch zur Auslegung eines Mikrostruktur-Reaktors verwendet werden. Da das Differentialgleichungssystem nicht analytisch gelöst werden kann, soll zur numerischen Lösung des Systems und zur Anpassung der Parameter das Programm MATLAB<sup>4</sup> verwendet werden. Eine schematische Darstellung der Programmstruktur findet sich in Abbildung 5.1 wieder. Die numerische Lösung der Differentialgleichungen erfolgt dabei mit dem Runge-Kutta-Verfahren 4. Ordnung, welches in der „ode45“-Funktion in MATLAB hinterlegt ist. Die schrittweise Anpassung und Variation der kinetischen Parameter innerhalb der vorgegebenen Grenzen erfolgt mittels eines „Least-Square“-Schätzers, welcher ebenfalls in MATLAB als Funktion hinterlegt ist. Dieser „lsqnonlin“-Solver versucht die Zielfunktion  $F$ , welche der Summe der Fehlerquadrate aus Gleichung (5.6) entspricht, zu minimieren.

$$F = \sum_{n=1}^7 \sum_{i=1}^8 (e_{i,n}^2) \quad (5.6)$$

Der Fehler  $e$  ist hier für eine Substanz  $i$  definiert als die Differenz aus der gemessenen Konzentration  $C_{i,exp}$  und der mittels des numerischen Verfahrens bestimmten Konzentration  $C_{i,sim}$  aus Gleichung (5.5) bei einer bestimmten Verweilzeit (siehe Gln. (5.7)).

$$e_i = C_{i,exp} - C_{i,sim} \quad (5.7)$$

Die Konfidenzintervalle mit einem Konfidenzniveau von 95 % werden durch die in MATLAB implementierte „nlparci“-Funktion bestimmt. Um darzustellen, inwieweit zwei bestimmte Parameter  $a$  und  $b$  mit einander korreliert sind, wird zusätzlich die Kovarianzmatrix  $\vec{C}$  (siehe Gln. (5.8)) berechnet.

$$\vec{C} = \frac{\vec{V}_{a,b}}{\sqrt{\vec{V}_{a,a}\vec{V}_{b,b}}} \quad (5.8)$$

<sup>4</sup>MATLAB (R2012a), The Math Works Inc., USA



Diese gibt den Grad des linearen Zusammenhangs für jede Parameterpaarung an, wobei für einen Korrelationswert von Null keine Abhängigkeit und für einen Wert von  $|1|$  eine Abhängigkeit zwischen den beiden Parametern vorliegt.

$$\vec{V} = \left( \vec{J}^T \vec{J} \right)^{-1} \sigma_0^2 \quad (5.9)$$

Die in Gleichung (5.8) verwendete Varianz-Kovarianz-Matrix  $\vec{V}$  wird mithilfe der Varianz  $\sigma_0^2$  und der Jacobi-Matrix  $\vec{J}$  berechnet, welche beide aus der „lsqnonlin“-Funktion erhalten werden.

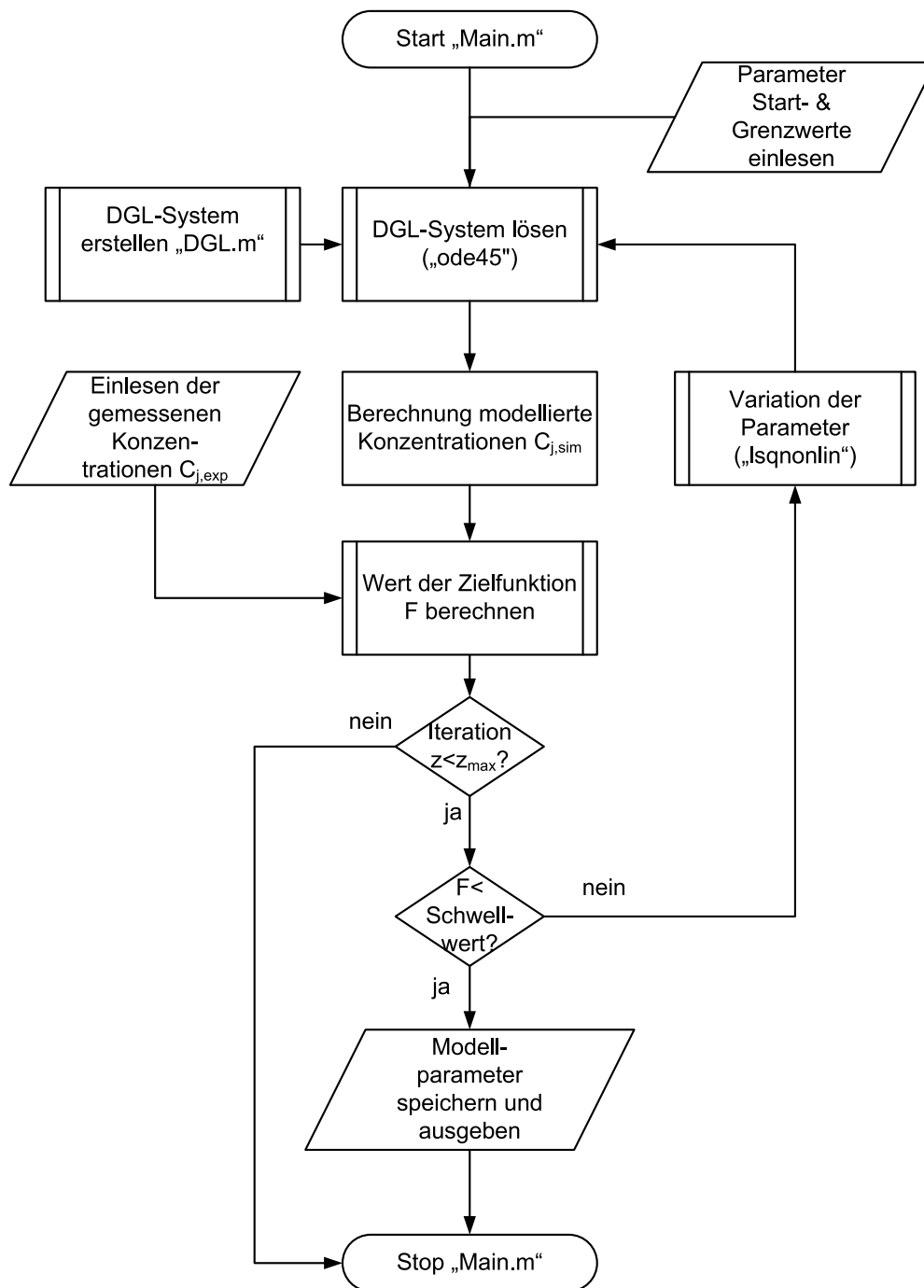


Abbildung 5.1.: Verwendete Programmstruktur für die Modellierung der Reaktionskinetik in MATLAB

## 5.2. Ergebnisse der Modellierung

In der Literatur wird bei der Modellierung der Reaktionskinetik für die metallbeladenen  $\text{SiO}_2$ -Katalysatoren meist nur die Bildung von Formaldehyd und dessen Abreaktion zu Kohlenmonoxid berücksichtigt [61, 70, 76, 87]. Die Bildung der Nebenprodukte wird hingegen für gewöhnlich vernachlässigt. Wie in Kapitel 4.4.2 bei den reaktionstechnischen Messungen bereits diskutiert wurde, hängt die Formaldehyd-Selektivität jedoch auch maßgeblich von der Geschwindigkeit der Parallelreaktionen bei den gegebenen Reaktionsbedingungen ab.

Wie eingangs in Kapitel 4.4.1 erwähnt, wurde am hier untersuchten Katalysatorsystem im Gegensatz zur Literatur die Möglichkeit der direkten Bildung von CO aus Methan in Betracht gezogen (Reaktionspfad 7 in Abb. 5.2 links). Der angepasste Frequenzfaktor für diese Reaktion ging jedoch stets gegen Null (Startwerte:  $k_{7,\infty} = 2 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$ ). Aus diesem Grund und um die Anzahl an anzupassenden Parametern zu reduzieren, wurde dieser Reaktionspfad nicht weiter berücksichtigt. Folglich wurde das Reaktionsnetz, wie in Abbildung 5.2 dargestellt, angepasst und für die weitere Modellierung wurde somit ein Netz mit sechs möglichen Reaktionspfaden berücksichtigt.

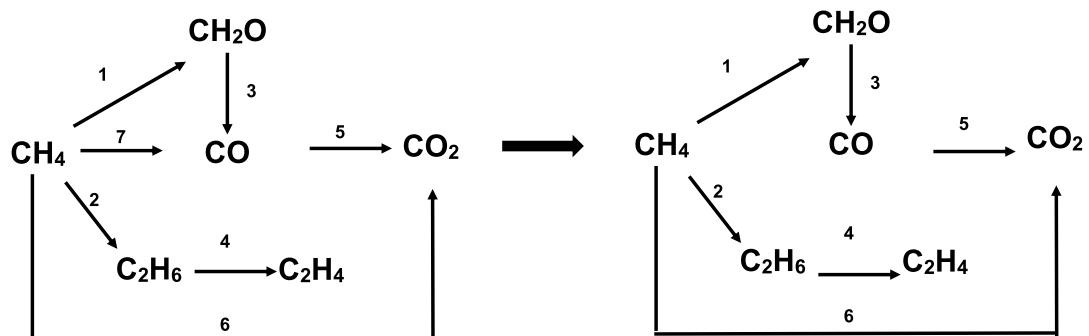


Abbildung 5.2.: Reaktionsnetz aller kohlenstoffhaltigen Spezies vor Beginn (links) und nach der Anpassung der kinetischen Parameter (rechts)

Die für das in Abb. 5.2 (rechts) gezeigte Reaktionsnetz ermittelten Aktivierungsenergien  $E_A$  und Frequenzfaktoren  $k_{n,\infty}$  sind Tabelle 5.2 zu entnehmen. Bezüglich der Güte der angepassten Parameter weist die Kovarianzmatrix (für Details hierzu siehe Tabelle A.18 im Anhang) keine Anzeichen für eine lineare Abhängigkeit der verschiedenen Reaktionsschritte voneinander auf. Lediglich die Aktivierungsenergie und der Frequenzfaktor jedes einzelnen Schritts sind erwartungsgemäß gekoppelt. Dies ist inhärent nicht anders möglich,

da um eine gewisse Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen bei Änderung eines der beiden Parameter der andere dementsprechend angepasst werden muss.

Tabelle 5.2.: Angepasste reaktionskinetische Parameter

Reaktion, $n$	Frequenzfaktor $k_{n\infty}$ $/\text{m}^3 \cdot (\text{kg} \cdot \text{s})^{-1} \cdot (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{-(\alpha_{ges}-1)} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Aktivierungsenergie $E_A$
1	$4,26 \cdot 10^{+05}$	169,7
2	$4,33 \cdot 10^{+13}$	359,5
3	$2,29 \cdot 10^{+07}$	161,0
4	$2,68 \cdot 10^{+05}$	152,1
5	$1,08 \cdot 10^{+04}$	134,4
6	$6,74 \cdot 10^{+01}$	121,1

Vergleicht man die sich ergebende Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von Formaldehyd ( $n=1$ ) mit der Abreaktion von  $\text{CH}_2\text{O}$  zu  $\text{CO}$  ( $n=3$ ), so ist letztere bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$  über 150-mal schneller. Ähnliches wird auch für die metallbeladenen Katalysatoren in der Literatur beobachtet. Hier ist die Abreaktion teilweise sogar bis zu 250-mal schneller als die Bildung des Zielprodukts [99]. Im Vergleich hierzu verläuft die unerwünschte Oxidation von  $\text{CH}_2$  zu  $\text{CO}$  an den fluorierten Katalysatoren deutlich langsamer, allerdings gelang es auch an den fluorierten Katalysator nicht, dieses Verhältnis umzukehren. Bezüglich der Bildung von Ethan ( $n=2$ ) ergeben sich bei unserer Anpassung  $k_{n\infty}$ - und  $E_A$ -Werte, welche in der gleichen Größenordnung liegen, wie sie in der Literatur bei der direkten Kopplung von Methan zu Ethan bei hohen Temperaturen bestimmt wurden [110]. Die verhältnismäßig hohe Aktivierungsenergie dieses Schritts mit  $359,5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  passt zu der in Kapitel 4.4.2 beschriebenen Beobachtung, dass bei geringen Temperaturen nur wenig Ethan gebildet wird, dessen Anteil mit steigender Temperatur aber massiv zunimmt. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass selbst bei hohen Temperaturen ohne Katalysator die Entstehung von Ethan nicht zu beobachten war. Es ist also davon auszugehen, dass in diesem System der Katalysator maßgeblich an der Entstehung von  $\text{C}_2\text{H}_6$  beteiligt ist, und dass die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_6$  nicht allein in der Gasphase über dem Katalysator stattfindet. Die Abreaktion von Ethan zu Ethen ( $n=4$ ) weist einen deutlich geringeren Frequenzfaktor, aber auch eine niedrigere Aktivierungsenergie auf. Allerdings muss erst eine ausreichend hohe Menge an  $\text{C}_2\text{H}_6$  vorhanden sein, bevor die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  beobachtet wird. Für Ethen wird daher der selbe Einfluss der Reaktionstemperatur beobachtet wie für Ethan. Wie bereits bei der Herleitung des Reaktionsnetzes erwähnt, geht man in der Literatur davon aus, dass die Bildung von  $\text{CO}_2$  sowohl direkt aus Methan im fünften Reaktionsschritt, als auch aus der

Totaloxidation von CO im sechsten Reaktionsschritt erfolgen kann. Beide Schritte weisen in Relation eine verhältnismäßig niedrige Aktivierungsenergien und kleine Frequenzfaktoren auf. Somit wird durch das Modell wiedergegeben, dass für niedrige Temperaturen die Bildung von CO<sub>2</sub> gerade im Vergleich zur Bildung von C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, aufgrund der deutlich geringeren Aktivierungsenergie begünstigt wird. Für höhere Temperaturen wird – ganz im Gegensatz zu Ethan– nur noch eine geringe Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Weiter ist die Abreaktion von CO zu CO<sub>2</sub> hier deutlich langsamer, als die Bildung von CO aus CH<sub>2</sub>O. Somit ist das Modell in der Lage, die Beobachtung aus Kapitel 4.4.2 abzubilden, dass erst hin zu hohen Verweilzeiten der Anteil an CO im Produktgemisch abnimmt, während parallel dazu mehr CO<sub>2</sub> gebildet wird.

Die angepassten Reaktionsordnungen sind in Tabelle 5.3 Werten aus der Literatur gegenübergestellt. Für das hier eingesetzte fluorierte SiO<sub>2</sub> wurden ähnlich Werte in Bezug auf die Reaktionsordnung wie für das reine SiO<sub>2</sub> in der Literatur [61] ermittelt. Interessanterweise wies der von Zhang et al.[70] eingesetzte mit Eisen beladene Katalysator ebenfalls ähnliche Teilordnungen auf. Dies könnte darauf hindeuten, dass für die modifizierten Systeme das Metall bzw. das Fluor als Promotoren wirken, die Reaktion aber dem Mechanismus des reinen SiO<sub>2</sub>-Trägermaterials folgt.

Tabelle 5.3.: Vergleich der hier angepassten Reaktionsordnungen mit Werten aus der Literatur für einen SiO<sub>2</sub>-Katalysator bzw. einen mit Eisen beladenen Katalysator

Reaktionsordnung	diese Arbeit	Mc Cormick et al. [61]	Zhang et al. [70]
$\alpha_{1,CH_4}$	0,90	0,91	1,00
$\alpha_{1,O_2}$	0,50	0,32	0,20
$\alpha_{2,CH_4}$	2,00	n.a. <sup>5</sup>	n.a. <sup>5</sup>
$\alpha_{2,O_2}$	0,99	n.a. <sup>5</sup>	n.a. <sup>5</sup>
$\alpha_{3,CH_2O}$	1,00	0,80	n.a. <sup>5</sup>
$\alpha_{3,O_2}$	0,40	0,69	n.a. <sup>5</sup>
$\alpha_{4,C_2H_6}$	1,00	n.a. <sup>5</sup>	n.a. <sup>5</sup>
$\alpha_{4,O_2}$	1,00	n.a. <sup>5</sup>	n.a. <sup>5</sup>
$\alpha_{5,CO}$	0,50	-0,27	n.a. <sup>5</sup>
$\alpha_{5,O_2}$	0,35	n.a. <sup>5</sup>	n.a. <sup>5</sup>
$\alpha_{6,CH_4}$	1,00	n.a. <sup>5</sup>	n.a. <sup>5</sup>
$\alpha_{6,O_2}$	1,00	n.a. <sup>5</sup>	n.a. <sup>5</sup>

<sup>5</sup>nicht angegeben (n. a.)

Der Einfluss der Reaktionsordnung auf die Konzentrationsverläufe bzw. auf die sich daraus ergebenden Umsätze und Selektivitäten soll im folgenden für 650 °C näher erläutert werden. Die Ergebnisse für alle anderen Temperaturen sind dem Anhang, Abschnitt A.6, zu entnehmen. Die in Abb. 5.3 aufgetragenen gemessenen und modellierten Methan- bzw. Sauerstoffkonzentrationen über der modifizierten Verweilzeit stimmen in beiden Fällen gut überein.

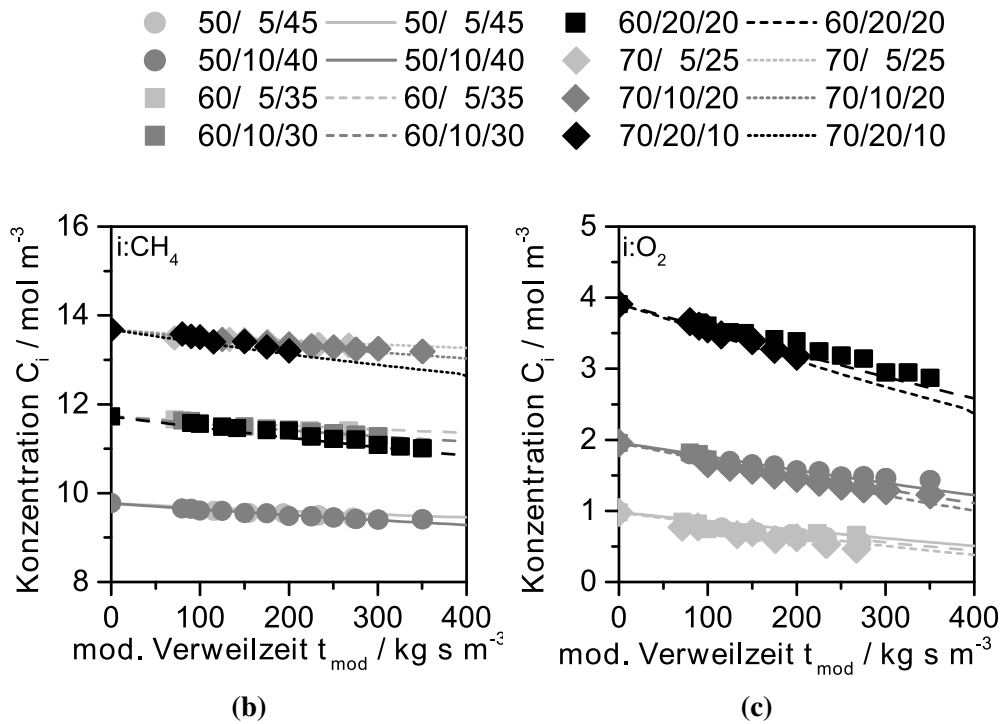


Abbildung 5.3.: Vergleich gemessener (Symbole) und modellierter (Linien) Edukt-Konzentrationen über der mod. Verweilzeit für 650 °C (a) CH<sub>4</sub> und (b) O<sub>2</sub> (HF1-5min)

Folglich weichen auch die aus den Konzentrationen berechneten Umsätze, welche für alle Zusammensetzungen bei 650 °C in Abb. 5.4 zu sehen sind nur geringfügig von den gemessenen Werten ab. Lediglich der Sauerstoff-Umsatz für den geringsten O<sub>2</sub>-Anteil von 5 Vol.-% wird unabhängig von der Methan-Eingangskonzentration etwas unterschätzt. Betrachtet man die Reaktionsordnungen in Sauerstoff in Tabelle 5.3, so lässt sich erkennen, dass ein Großteil der hier ermittelten Reaktionsordnungen bezüglich Sauerstoff einen Wert von kleiner eins annimmt. Als Folge nimmt der modellierte – genau wie der gemessene – Sauerstoff-Umsatz zu, wenn die O<sub>2</sub> Eingangskonzentration gesenkt wird (siehe Abb. 5.5).

Auch die modellierten Werte für den CH<sub>4</sub> Umsatz stimmen gut mit den gemessenen Werten überein. In beiden Fällen steigt der Methan-Umsatz an, wenn die Konzentration an O<sub>2</sub> im Eduktstrom erhöht wird. Die Reaktionsordnung in Methan für die Schritte, bei denen Methan parallel zu den verschiedenen Produkten abreagiert, nimmt – abgese-

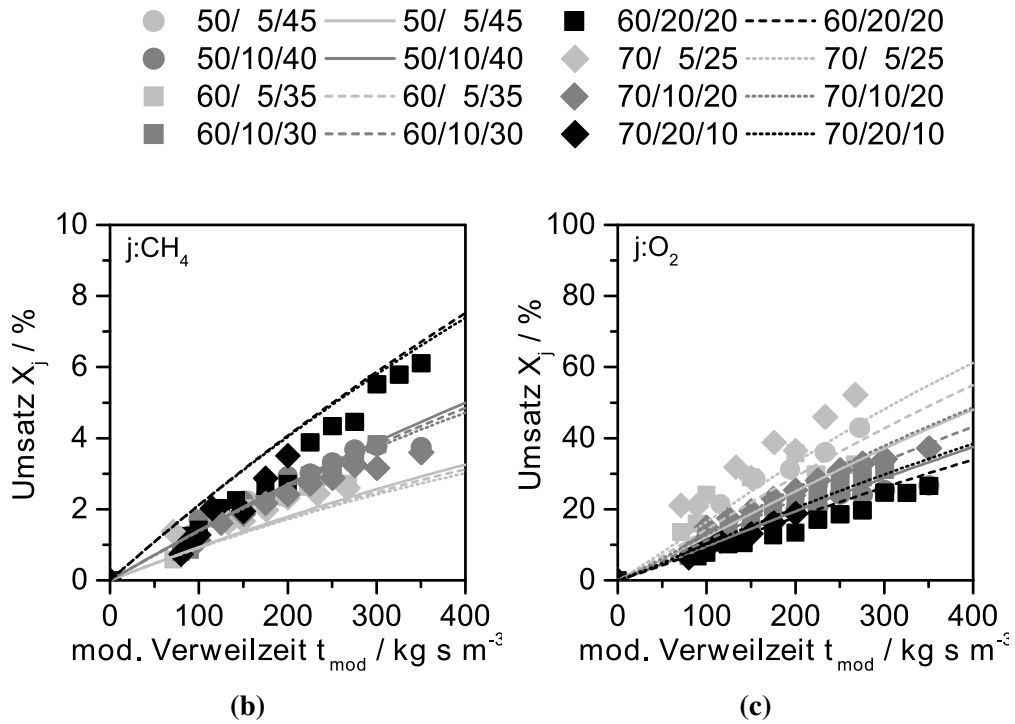


Abbildung 5.4.: Vergleich gemessener (Symbole) und modellierter (Linien) Umsätze über der mod. Verweilzeit bei 650 °C für (a)  $\text{CH}_4$  und (b)  $\text{O}_2$  (HF1-5min)

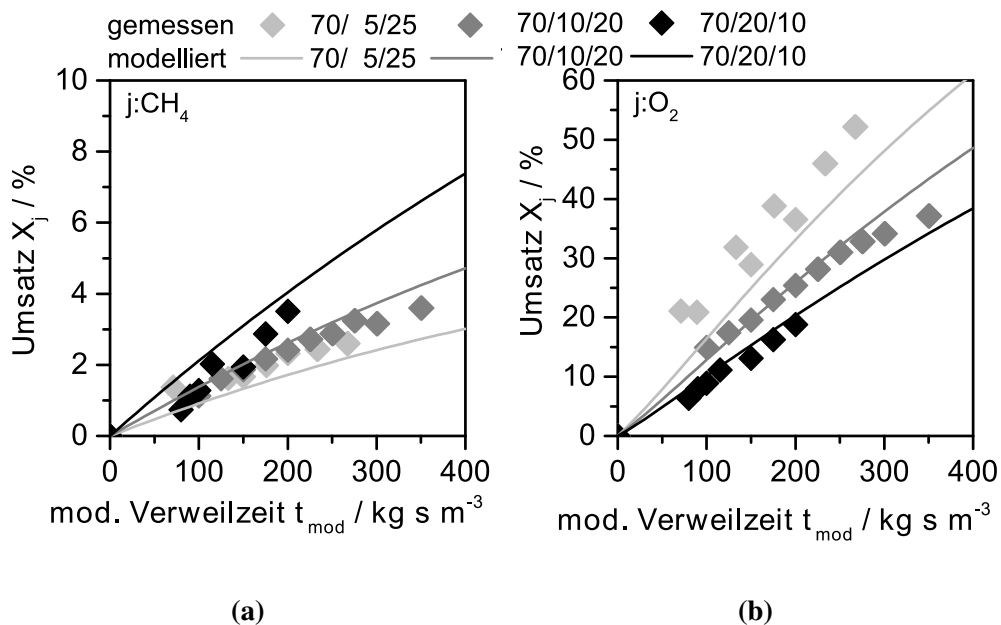


Abbildung 5.5.: Vergleich gemessener und modellierter Umsätze über der mod. Verweilzeit für eine Variation der  $\text{O}_2$ -Eingangskonzentration bei konstantem  $\text{CH}_4$  Gehalt bei 650 °C für (a)  $\text{CH}_4$  und (b)  $\text{O}_2$  (HF1-5min)

hen von der Bildung von Ethan – stets einen Wert von eins bzw. nahe eins an. Insgesamt wird daher für den modellierten Methan-Umsatz (siehe Abb. 5.6), genau wie bei den Messungen, nahezu kein Einfluss der  $\text{CH}_4$ -Eingangskonzentration auf den Verlauf des Umsatzes über der modifizierte Verweilzeit beobachtet. Das einzige direkt aus  $\text{CH}_4$  gebildete

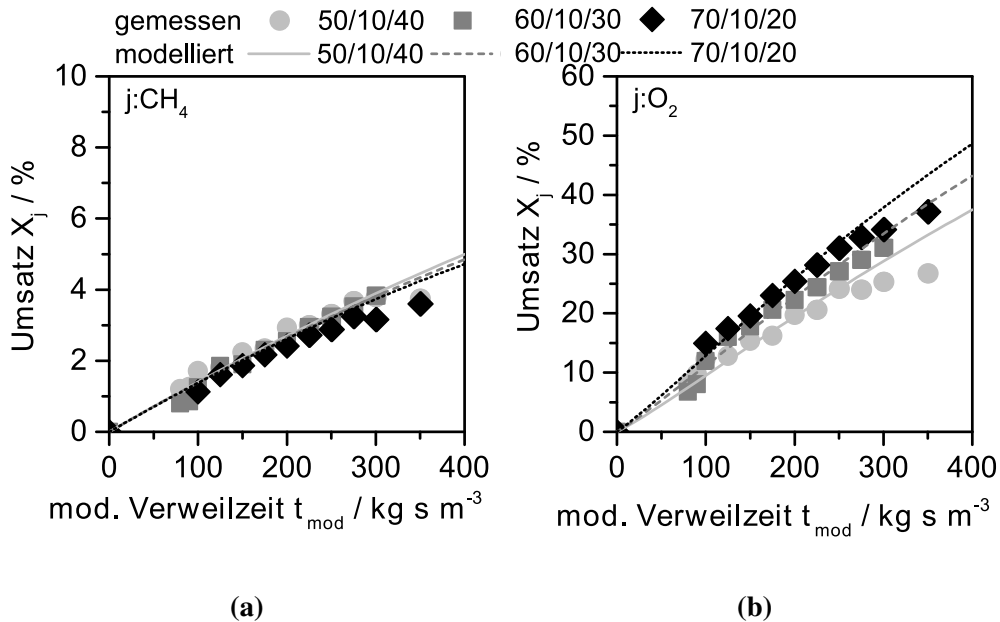


Abbildung 5.6.: Vergleich gemessener und modellierter Umsätze über der mod. Verweilzeit für eine Variation der  $\text{CH}_4$ -Eingangskonzentration bei konstantem  $\text{O}_2$  Gehalt bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$  für (a)  $\text{CH}_4$  und (b)  $\text{O}_2$  (HF1-5min)

Produkt, für das sich eine Reaktionsordnung in  $\text{CH}_4$  größer eins ergibt, ist Ethan. Durch Anpassung der Reaktionsordnung auf  $\alpha_{2,\text{CH}_4}=2$  wird für die modellierte Konzentration (siehe Abb. 5.7 (d)) beobachtet, dass diese genau wie die gemessene Konzentration mit steigendem Methananteil zunimmt. Des Weiteren konnte durch die Anpassung der Reaktionsordnung in  $\text{O}_2$  für diesen Schritt auf  $\alpha_{2,\text{O}_2}=0,99$  erreicht werden, dass mehr  $\text{C}_2\text{H}_6$  gebildet wird, wenn die  $\text{O}_2$  Eingangskonzentration erhöht wird. Da Ethan aus Ethan gebildet wird, nimmt dessen gemessene und modellierte Konzentration ebenfalls zu, wenn die  $\text{CH}_4$  Eingangskonzentration bzw. die  $\text{O}_2$  Eingangskonzentration erhöht wird.



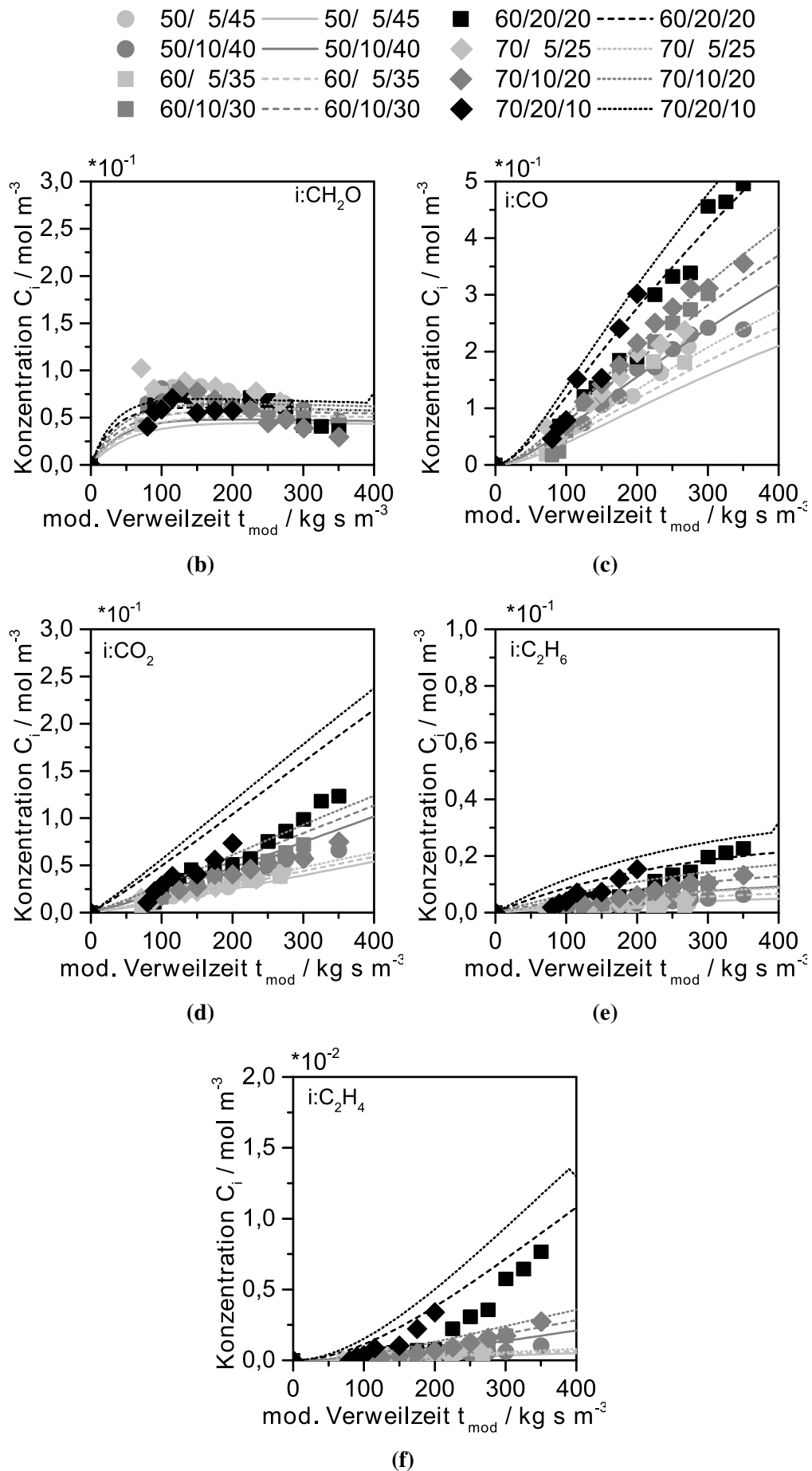


Abbildung 5.7.: Vergleich gemessener (Symbole) und modellierter (Linien) Produkt-Konzentrationen über der mod. Verweilzeit bei 650 °C für (a)  $\text{CH}_2\text{O}$ , (b)  $\text{CO}$ , (c)  $\text{CO}_2$ , (d)  $\text{C}_2\text{H}_6$  und (e)  $\text{C}_2\text{H}_4$  (HF1-5min)

In Bezug auf die gemessene und modellierte Konzentration an  $\text{CO}_2$  (siehe Abb. 5.7 (c)) überwiegt in beiden Fällen der Einfluss der  $\text{O}_2$  Eingangskonzentration gegenüber der  $\text{CH}_4$  Eingangskonzentration. Tendenziell werden die modellierten  $\text{CO}_2$  Konzentrationen beim höchsten Sauerstoffanteil von 20 Vol.-% etwas überschätzt. Vergleicht man weiter die Reaktionsordnungen der parallel gebildeten unerwünschten Nebenprodukte  $\text{C}_2\text{H}_6$  bzw.  $\text{CO}_2$  mit der Reaktionsordnung von Formaldehyd, so nimmt diese sowohl für  $\text{O}_2$  als auch für  $\text{CH}_4$  für Formaldehyd geringere Werte an. Die beste Anpassung konnte bei einem Wert von  $\alpha_{1,\text{CH}_4}=0,9$  und  $\alpha_{1,\text{O}_2}=0,5$  erzielt werden. Die Reaktionsordnung für den fluorierten Katalysator liegt folglich bei einem ähnlichen Werte, wie die in der Literatur für andere Katalysatorsysteme bestimmten Reaktionsordnungen (vergleiche Tabelle 5.3). Bezüglich der Abreaktion von Formaldehyd zu  $\text{CO}$  wird die beste Anpassung erzielt, wenn die Reaktionsordnung für  $\text{CH}_2\text{O}$  selbst auf einen Wert von eins belassen wird. Die Anpassung der Ordnung in Sauerstoff auf einen Wert kleiner eins von  $\alpha_{3,\text{O}_2}=0,4$  führt hier zu der geringsten Abweichung zwischen den gemessenen und angepassten Konzentrationswerten. Betrachtet man den  $\text{CH}_2\text{O}$  Konzentration in Abb. 5.7 (a) so ist festzustellen, dass gerade bei hohen modifizierten Verweilzeiten tendenziell die Konzentration an Formaldehyd überschätzt wird. Das tendenziell für niedrige Methan- bzw. Sauerstoff-Anteile im Eduktstrom der Anteil an gebildetem Formaldehyd unterschätzt wird, lässt sich gut an der über dem  $\text{CH}_4$ -Umsatz aufgetragenen  $\text{CH}_2\text{O}$ -Selektivität in Abb. 5.8 bzw. aus dem Vergleich von Abb. 5.9 (a) und Abb. 5.10 (a) erkennen.

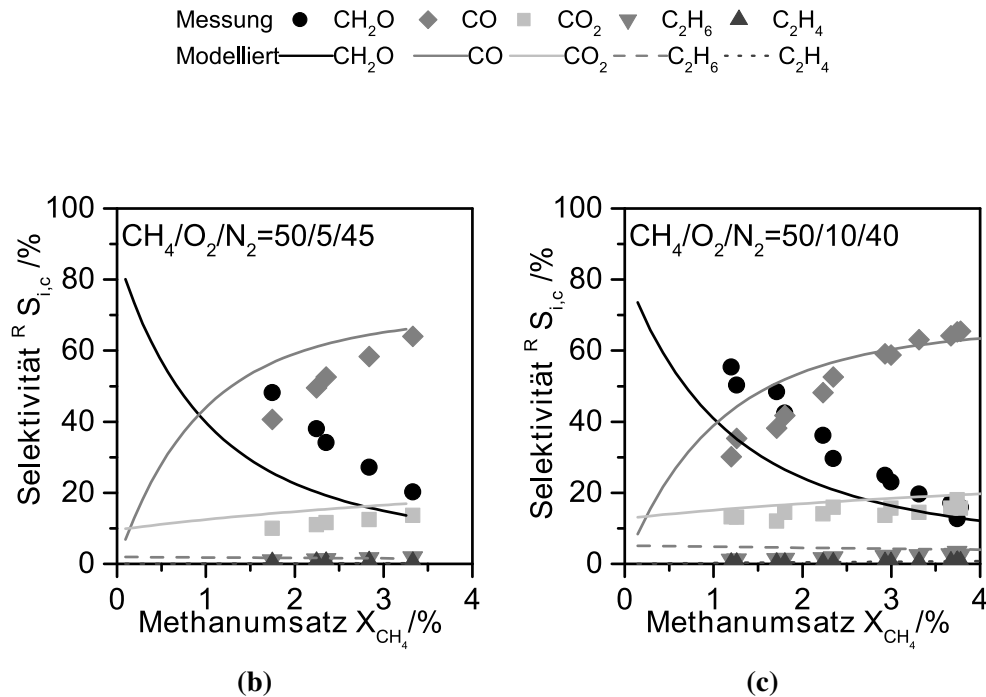


Abbildung 5.8.: Vergleich der gemessenen (Symbole) und modellierten (Linien) Selektivitäten über dem Methanumsatz bei 650 °C für bei einem CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Verhältnis von (a) 50/5/45 und (b) 50/10/40 Vol.-% (HF1-5min)

Wie anhand der Darstellung in Abb.5.9 bzw. Abb. 5.10 zu erkennen ist, stimmen modellierte und gemessene CH<sub>2</sub>O Selektivitäten für hohe Methan- bzw. Sauerstoff-Anteile deutlich besser überein. Für die geringen Edukt-Konzentrationen wird gerade bei kleinen CH<sub>4</sub>-Umsätzen die Selektivität von CH<sub>2</sub>O unter bzw. von CO überschätzt. Zu Beginn der Modellierung wurde zunächst noch die parallele Bildung von CO direkt aus Methan berücksichtigt, dadurch konnte jedoch keine bessere Anpassung erzielt werden. Grundsätzlich weist das Modell wie die Messungen eine für einen Methan-Umsatz gegen Null extrapolierte CH<sub>2</sub>O Selektivität von um die 70 % – 80 % auf. Genau wie bei den Messungen variiert auch hier aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsordnungen in CH<sub>4</sub> und O<sub>2</sub> der einzelnen parallel gebildeten Produkte, der Wert der Formaldehyd-Selektivität für einen Umsatz gegen Null je nach Zusammensetzung des Eduktgemischs (siehe Abb. 5.11). Wie in Abb. 5.11 zu erkennen ist, fallen diese Unterschiede in der Modellierung jedoch geringer aus als bei den Messwerten.

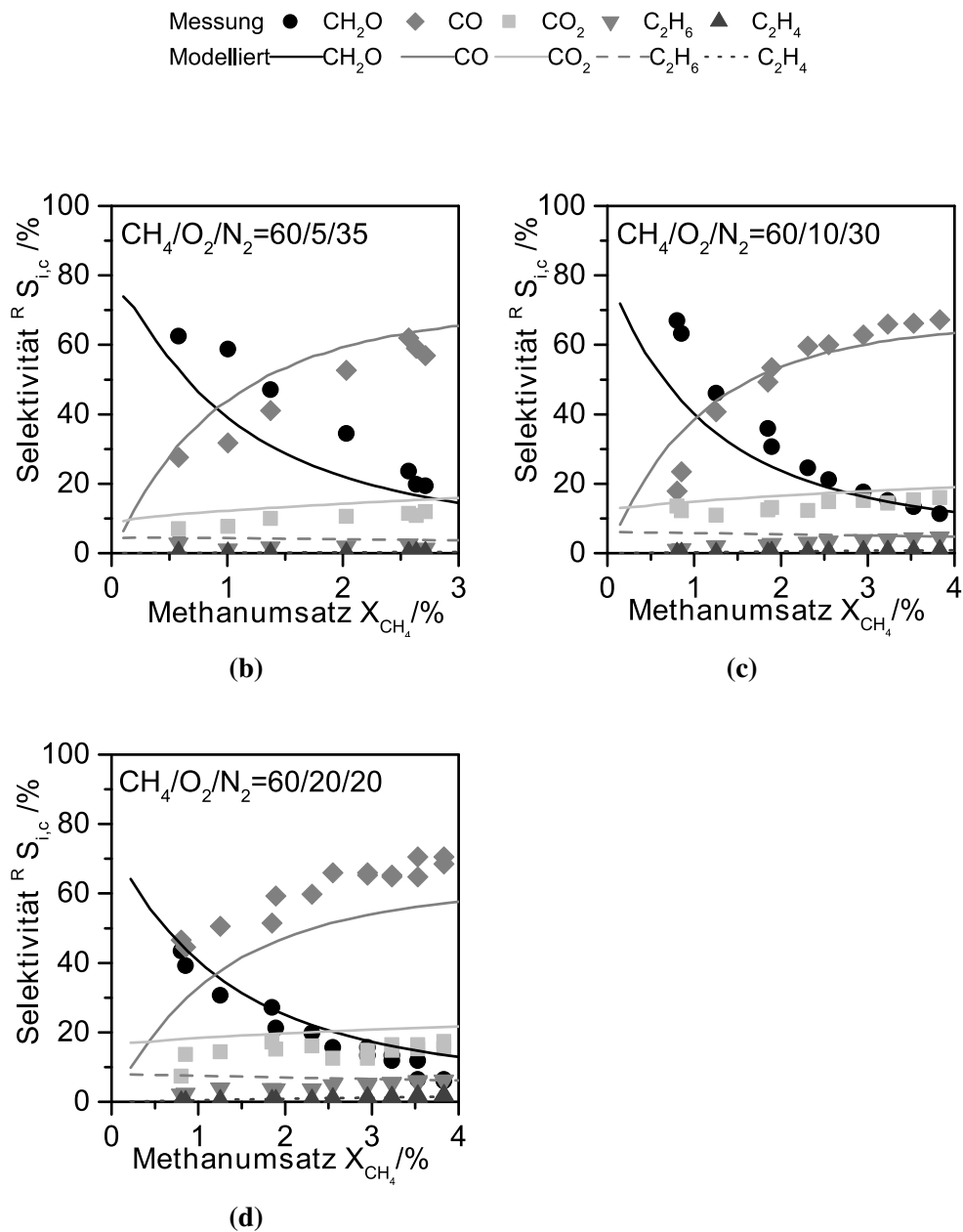


Abbildung 5.9.: Vergleich der gemessenen (Symbole) und modellierten (Linien) Selektivitäten über dem Methanumsatz bei 650 °C für bei einem CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Verhältnis von (a) 60/5/35, (b) 60/10/30 und (c) 60/20/20 Vol.-% (HF1-5min)

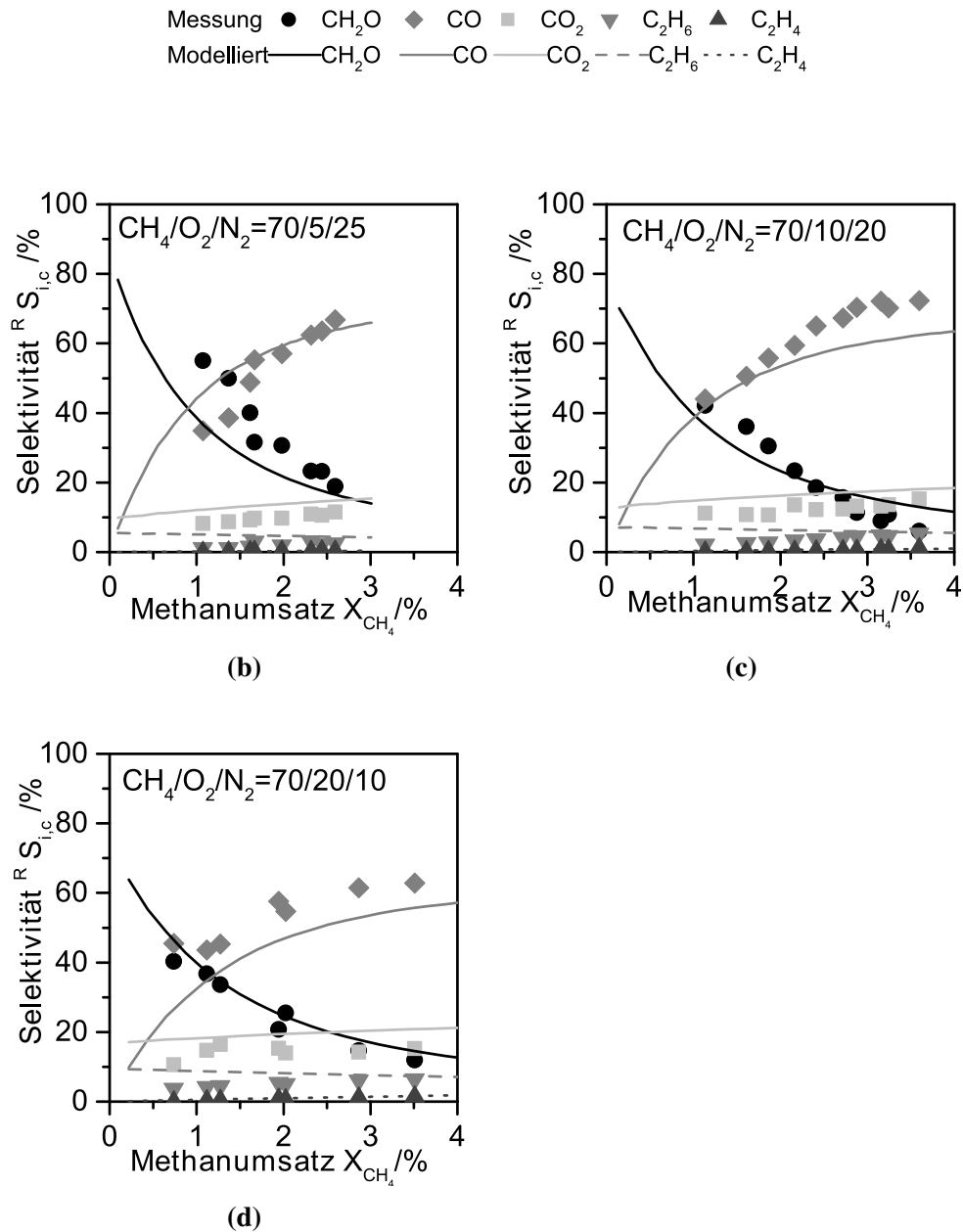


Abbildung 5.10.: Vergleich der gemessenen (Symbole) und modellierten (Linien) Selektivitäten über dem Methanumsatz bei 650 °C und einem CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Verhältnis von (a) 70/5/25, (b) 70/10/20 und (c) 70/20/10 Vol.-% (HF1-5min)

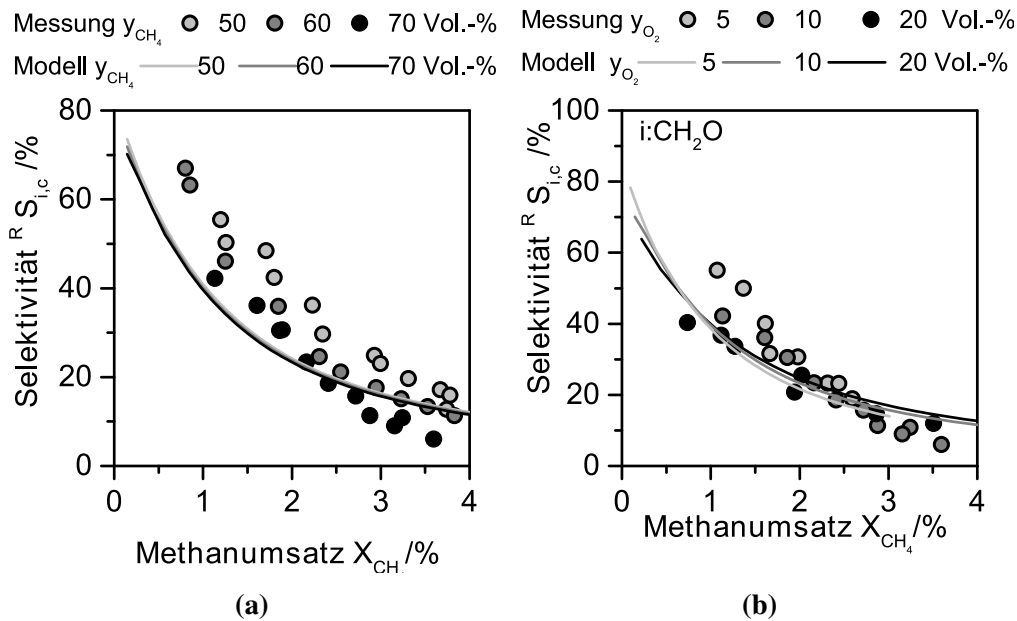


Abbildung 5.11.: Einfluss der Methan- und Sauerstoffeingangskonzentration auf die gemessenen und modellierten  $CH_2O$  Selektivitäten über dem Methanumsatz bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$  für (a)  $y_{O_2}=10\text{ Vol.-%}$  und (b)  $y_{CH_4}=70\text{ Vol.-%}$  (HF1-5min)

**Abschätzung der optimalen Reaktionsbedingungen** In dieser Arbeit wurde erstmalig für den fluorierten Katalysator ein reaktionskinetisches Modell aufgestellt. Im Gegensatz zur Literatur, wo für die reinen und mit metallbeladenen  $SiO_2$ -Katalysatoren meist nur die Bildung und Abreaktion von Formaldehyd betrachtet wird, wurde hier auch die Bildung der Nebenprodukte berücksichtigt. Die beste Anpassung konnte erzielt werden, wenn die ermittelten Reaktionsordnungen in  $O_2$  und  $CH_4$  für die unerwünschten Nebenprodukte größer waren, als die jeweilige Reaktionsordnung für die Bildung von  $CH_2O$ . Tendenziell werden die gemessenen Konzentrationen durch das Modell relativ gut wiedergegeben. In Bezug auf Formaldehyd wird dessen Selektivität jedoch hin zu kurzen Verweilzeiten bei niedrigen Edukt-Konzentrationen unterschätzt. Die mit diesem Modell vorhergesagte theoretisch maximal erzielbare  $CH_2O$ -Ausbeute beträgt  $1\%$  ( $X_{CH_4}=14,5\%$ ,  $S_{CH_2O}=6,9\%$ ) und wird laut Modell bei einer Temperatur von  $970\text{ }^\circ\text{C}$  bei einem  $CH_4/O_2/N_2$ -Verhältnis von  $6,5/8,5/85\text{ Vol.-%}$  und einer modifizierten Verweilzeit von  $2\text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$  erreicht. Laut Modell würde sich in diesem Fall ein nahezu stöchiometrischem  $CH_4/O_2$ -Verhältnis günstig auf die Formaldehyd-Ausbeute auswirken. Für diesen Betriebspunkt würde sich eine rechnerische Raum-Zeit-Ausbeute von  $1500\text{ g}_{CH_2O}\cdot\text{kg}_{Kat}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  ergeben. Die Durchführung der Reaktion bei solch hohen Temperaturen müsste Berücksichtigung bei der Wahl des Reaktormaterials finden. Des Weiteren ist davon auszugehen, dass bei diesen Temperaturen der Einfluss der homogenen Gasphasenreaktion nicht mehr vernachlässigt werden kann. Zusätzlich stellt sich die Frage, in wie weit die Aktivität bzw. die Struktur des  $SiO_2$ -Kata-

lysators bei 970 °C noch erhalten ist, da aus der Literatur bekannt ist, dass ab 800 °C auch die isolierten Silanol-Gruppen von der Oberfläche entfernt werden [49]. Aus diesen Überlegungen heraus wurde die Temperatur auf einen Bereich zwischen 625 °C und 790 °C beschränkt und die Raum-Zeit-Ausbeute erneut optimiert. In diesem Fall ergibt sich laut Modell eine maximale Formaldehyd Raum-Zeit-Ausbeute von  $869 \text{ g}_{\text{CH}_2\text{O}} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  bei einer Ausbeute  $Y$  von 0,5 % bei 777 °C. Durch die Beschränkung der Temperatur müssten also Verluste in Bezug auf die Raum-Zeit-Ausbeute in Kauf genommen werden. Die maximale Raum-Zeit-Ausbeute wurde bei einer modifizierten Verweilzeit von  $3 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$  mit einem  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Verhältnis von 30/60/10 Vol.-% erzielt. Wie bereits erwähnt wurde, können die Versuchsbedingungen unter denen die Raum-Zeit-Ausbeute bzw. die Ausbeute maximal wird von einander abweichen. Laut Modell scheint aber in beiden Fällen eine Reaktortemperatur oberhalb von 700 °C günstig zu sein. Es ist allerdings zu beachten, dass für die Reaktionsbedingungen unter denen die Raum-Zeit-Ausbeute bzw. Ausbeute maximal werden, stets kein Vollumsatz an Methan erreicht wird. Um das gasförmige Methan vollständig zu nutzen müsste also zunächst das Wertprodukt Formaldehyd bzw. die unerwünschten Nebenprodukte  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  abgetrennt, und die nicht umgesetzten Edukte an den Eingang des Reaktors zurückgeführt werden. Für diese Betriebsweise müsste experimentell überprüft werden, ob im zurückgeführten Strom Spuren an Substanzen enthalten sind, welche möglicherweise als Katalysatorgift wirken bzw. die Ausbeute zu  $\text{CH}_2\text{O}$  ungünstig beeinflussen, und welche sich möglicherweise erst über die Zeit aufpegeln. Mit der Rückführung einher gehen höhere Investitions- und Betriebskosten, so dass die Frage gestellt werden muss, ob diese Art der Reaktionsführung für die flexible, dezentrale Umwandlung von Methan in ein einfacher zu transportierendes Wertprodukt sinnvoll umgesetzt werden kann.





## 6. Zusammenfassung und abschließende Bemerkungen

Aktuelle Studien gehen davon aus, dass Erdgas in den nächsten Jahrzehnten als Rohstoff für die chemische Industrie deutlich an Bedeutung gewinnen wird. Im Rahmen dieser Entwicklung wird folglich auch die Erschließung kleiner Erdgasvorkommen zunehmend relevant werden. In diesem Fall müsste jedoch eine Möglichkeit gefunden werden die bei kleinen Vorkommen anfallenden hohen Transportkosten für das gasförmige Methan zum Endkunden zu senken. Dies könnte beispielsweise dadurch gelingen, dass das Methan schon vor Ort in ein einfacher zu transportierendes Wertprodukt der chemischen Industrie umgewandelt wird. Zu diesem Zweck käme unter anderem die direkte Oxidation von Methan zu Formaldehyd in Frage, welche schon seit Beginn des letzten Jahrhunderts intensiv erforscht wird. Im Rahmen der dezentralen Umwandlung von Methan wird meist der Einsatz eines kontinuierlichen Prozesses bei hohen Temperaturen vorgeschlagen. Bei der heterogen-katalysierten Syntheseroute, welche auch Gegenstand dieser Arbeit war, werden  $\text{SiO}_2$ -Katalysatoren eingesetzt. Diese werden häufig zur Aktivitätssteigerung mit Metallen modifiziert. Aus der Literatur ist jedoch bekannt, dass sich die Formaldehyd-Ausbeute an reinem Siliziumdioxid auch durch eine Flusssäurebehandlung des  $\text{SiO}_2$ -Ausgangsmaterial steigern lässt [9]. In Fortführung dieser Untersuchungen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein fluorierter Katalysator eingesetzt. Weiterhin wurden orientierende Messungen an mit Metallen (Cu, Fe) modifizierten  $\text{SiO}_2$ -Katalysatoren durchgeführt, wobei auch neuartige Präparationsmethoden zum Einsatz kamen. Diese Messungen ermöglichen erstmalig den direkten Vergleich eines fluorierten mit den Metall-beladenen Systemen. Schwerpunkt der Arbeit bilden jedoch die Messungen zum Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Formaldehyd-Ausbeute, da hierzu bislang – ganz im Gegensatz zu den homogenen Systemen – für die heterogen katalysierte Umsetzung von  $\text{CH}_4$  zu  $\text{CH}_2\text{O}$  kaum Daten in der Literatur vorliegen. Basierend auf diesen Messdaten wurde eine Kinetik modelliert, welche Voraussagen zur maximal erreichbaren Ausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute bzw. zu den optimalen Reaktionsbedingungen ermöglichen soll. Zusätzlich wurden aufgrund der Resultate aus den reaktionskinetischen Untersuchungen erste Messungen an einem mikrostrukturierten Reaktor durchgeführt.

Aus Vorarbeiten [100] war bekannt, dass die besten Resultate erzielt werden, wenn als Ausgangsmaterial für die Fluorierung ein mesoporöse Kieselgel verwendet wurde. Wider

Erwarten konnten am reinen Kieselgel nicht die Raum-Zeit-Ausbeuten aus der Vorgängerarbeit [9, 100] reproduziert werden. So betrug die am reinen  $\text{SiO}_2$  erzielte Formaldehyd Raum-Zeit-Ausbeute nur  $27 \text{ g}_{\text{CH}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , während in den Vorgängerarbeiten unter ähnlichen Reaktionsbedingungen Werte um  $400 \text{ g}_{\text{CH}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [100] erreicht werden konnten. Dies war insofern überraschend, als dass sich das eingesetzte Kieselgel laut Charakterisierung nicht erkennbar von dem Kieselgel, welches zuvor zum Einsatz kam, unterscheidet. Weder in Bezug auf die spezifische Oberfläche, den Porendurchmesser oder das Porenvolumen konnten Unterschiede zu dem früher eingesetzten  $\text{SiO}_2$ -Ausgangsmaterial festgestellt werden. Beide Materialien besaßen eine spezifische Oberfläche um die  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , einen mittleren Porendurchmesser von 10 nm und ein Porenvolumen um die  $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Auch ein Einfluss metallischer Verunreinigungen auf die Aktivität und Selektivität wird ausgeschlossen, da in beiden Fällen der Anteil an Eisen bzw. Natrium weniger als 0,01 Gew.-% bzw. 0,07 Gew.-% betrug. In Bezug auf die Silanolgruppendichte konnten ebenfalls keine Unterschiede festgestellt werden. Mit einem Wert von  $4,3 \text{ nm}^{-2}$  liegt die Silanolgruppendichte für das reine  $\text{SiO}_2$  im von Patcas et al [9] als günstig erachteten Bereich. Es scheint also, dass für den Einsatz von reinem  $\text{SiO}_2$  bei der direkten Oxidation von Methan zu Formaldehyd neben den bekannten Anforderungen an die spezifische Oberfläche, den Porendurchmesser, die Silanolgruppendichte und den zulässigen Metallgehalt noch weitere, bislang nicht identifizierte Faktoren von Bedeutung sind.

Bezüglich der Dauer der Flusssäurebehandlung und der Konzentration auf die Struktur des  $\text{SiO}_2$ -Ausgangsmaterials war nur eine geringfügige Erhöhung (<10 %) der spezifischen Oberfläche und des Porendurchmessers für die längere Behandlungsdauer und die höhere HF-Konzentration festzustellen. Daher wird angenommen, dass die hier gewählte Art der HF-Behandlung das Siliziumdioxid nicht essentiell in seiner Struktur angreift. Auch die Anzahl an Silanolgruppen auf der Oberfläche wurde durch die Flusssäurebehandlung nicht signifikant beeinflusst. Lediglich die Menge an bei Umgebungsbedingungen physisorbiertem Wasser wurde reduziert. Man geht davon aus, dass dieser Effekt auf die neu gebildeten fluorhaltigen Gruppen auf der Oberfläche zurückzuführen ist [104]. Für eine konstante Flusssäurekonzentration von 1 Gew.-% betrug unabhängig von der Behandlungsdauer der Fluorgehalt 0,08 Gew.-%. Durch eine Erhöhung der Flusssäurekonzentration von 1 Gew.-% auf 5 Gew.-% konnte der Fluoranteil verdoppelt werden. In welcher Form das Fluor auf dem  $\text{SiO}_2$  vorliegt, kann aufgrund des zu geringen Fluorgehalts nicht mit den aktuell vorhandenen Messverfahren ermittelt werden. Die Untersuchung mittels Massenspektrometer zur Temperaturstabilität des Fluors auf dem  $\text{SiO}_2$  lieferte keinen Hinweis darauf, dass das Fluor nicht stabil auf dem Kieselgel gebunden sein könnte. Bezüglich der Ausbeute bzw. Raum-Zeit-Ausbeute konnte gezeigt werden, dass sich die besten Resultate für eine Fluss-

---

säure-Konzentration von 1 Gew.-% und eine Behandlungsdauer von fünf Minuten erzielen lassen. Die Raum-Zeit-Ausbeute lag für die Fluorierung unter denselben Reaktionsbedingungen mit  $40 \text{ g}_{\text{CH}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bis  $50 \text{ g}_{\text{CH}_2\text{O}} \text{ kg}_{\text{kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$  in den Vorversuchen zwar über der des reinen  $\text{SiO}_2$ , allerdings konnte auch durch die Fluorierung die geringere Aktivität des hier verwendeten Kieselgels nicht ausgeglichen werden.

In dieser Arbeit wurde erstmalig ein fluorierter Katalysator direkt unter denselben Versuchsbedingungen mit Metall-beladenen Katalysatoren verglichen. Für die orientierenden Messungen an den mit Metall (hier Cu und Fe) beladenen Katalysatoren, kam dasselbe mesoporöse  $\text{SiO}_2$ -Ausgangsmaterial zum Einsatz wie bei der Herstellung der fluorierten Katalysatoren. Vergleicht man zunächst die Metall-beladenen Katalysatoren untereinander, so ist festzustellen, dass beim selben Metallgehalt der Abscheidegrad sich bei Eisen, aufgrund der besseren Löslichkeit des Metallkomplexes im Lösungsmittel, deutlich besser einstellen lässt als bei Kupfer. Sowohl an den mit Kupfer, als auch an den mit Eisen modifizierten Katalysatoren war eine signifikante Deaktivierung in den ersten Stunden bzw. über mehrere Tage festzustellen. Da die beobachtete Deaktivierung an den  $\text{FeO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren am stärksten ausgeprägt war und an diesen zudem geringere Formaldehyd Raum-Zeit-Ausbeuten erzielt wurde, wurden für die weiteren Untersuchungen nur die  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren betrachtet. Laut Literatur sollte der ideale Kupfergehalt um die 0,5 Gew.-% betragen [73], daher wurden hier Katalysatoren mit einem Metallgehalt von 0,2 Gew.-% – 0,7 Gew.-% untersucht. In diesem Bereich konnte kein signifikanter Einfluss des Kupfergehalts auf die Formaldehyd-Ausbeute beobachtet werden. Zusätzlich kam im Rahmen dieser Arbeit erstmalig für die direkte Oxidation von Methan zu Formaldehyd ein Katalysator zur Anwendung, bei dem das Kupfer mittels Reaktivabscheidung aus überkritischem  $\text{CO}_2$  auf dem  $\text{SiO}_2$ -Trägermaterial aufgebracht wurde, wodurch die Dispersität des Metalls gesteigert werden sollte. Dass dies durch den Einsatz dieses Verfahrens möglich ist, konnte bereits für einen  $\text{PtCuO}/\text{CeO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysator bei der präferentiellen Oxidation von CO [111] gezeigt werden. Leider war in unserem Fall keine positive Auswirkung auf die Formaldehyd-Ausbeute nachzuweisen. Es war kein signifikanter Unterschied zum mittels klassischer Imprägnierung hergestellten Katalysator festzustellen. Auch eine der Imprägnierung vorangegangene Funktionalisierung mittels Aminopropyltriethoxysilan, wodurch der Kupferkomplex ebenfalls disperser verteilt werden sollte, hatte keinen Einfluss auf das reaktionstechnische Verhalten. Wie die Temperatur-Programmierten-Reduktionsmessungen zeigen, lässt sich dies durch den nahezu identischen Anteil von 10 % an hoch-dispersem  $\text{CuO}_x$  bei allen Katalysatoren erklären. Im Gegensatz zu den Metall-beladenen Katalysatoren konnte am fluorierten Katalysator weder in den ersten Stunden, noch in den Wiederholungsmessungen nach über einem Monat eine Deaktivierung des Katalysators

beobachtet werden. Im Vergleich zum reinen  $\text{SiO}_2$  und dem fluorierten  $\text{SiO}_2$  waren die  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren aktiver. Betrachtet man jedoch die Selektivität, die bei einem konstanten Umsatz erzielt wird, so wurden an den fluorierten Katalysatoren hin zu höheren Umsätzen tendenziell höhere  $\text{CH}_2\text{O}$  Selektivität erzielt. Die  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren katalysieren in diesem Bereich hingegen vermehrt die Totaloxidation zu  $\text{CO}_2$ . Die an den  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren erzielte Ausbeute von 0,5 % war somit geringer als die an den fluorierten Katalysatoren erzielte Formaldehyd-Ausbeute.

Schwerpunkt der Arbeit bildeten jedoch die Untersuchungen zum Einfluss der Reaktionsbedingungen am fluorierten Katalysator, da bislang dieser Aspekt –ganz im Gegensatz zum Einfluss des Katalysatormaterials selbst– erst wenig erforscht ist. Basierend auf den reaktionskinetischen Messungen konnte für den fluorierten Katalysator ein Reaktionsnetz mit insgesamt sieben möglichen Reaktionspfaden, welche weitestgehend mit den aus der Literatur bekannten Pfaden für die metallbeladenen  $\text{SiO}_2$ -Katalysatoren übereinstimmen, ermittelt werden. Primär werden dabei Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Ethan in vier parallelen Reaktionen gebildet. Für Kohlenmonoxid existiert zusätzlich ein Reaktionspfad, bei dem dieses durch die Oxidation von Formaldehyd entsteht. Des Weiteren wurde die totale Oxidation von  $\text{CO}$  zu  $\text{CO}_2$  beobachtet. Im Gegensatz zu den anderen Produkten handelt es sich bei Ethen um ein reines Folgeprodukt, welches aus Ethan gebildet wird. Es konnte gezeigt werden, dass sich eine Erhöhung der Reaktionstemperatur im Bereich zwischen  $625\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $700\text{ }^\circ\text{C}$  nicht signifikant auf die Selektivität von  $\text{CH}_2\text{O}$  und  $\text{CO}$  auswirkt. Allerdings konnte ein signifikanter Einfluss der Temperatur auf die Selektivität von  $\text{CO}_2$  bzw. der  $\text{C}_2$ -Produkte festgestellt werden. Die Tatsache, dass bei höheren Temperaturen deutlich mehr Ethan gebildet wird, lässt vermuten, dass die Bildung von Ethan eine verhältnismäßig hohe Aktivierungsenergie aufweist. In Bezug auf die Formaldehyd-Ausbeute konnte gezeigt werden, dass diese bei höheren Temperaturen schon bei kürzeren Verweilzeiten ihr Maximum durchläuft. Um die Raum-Zeit-Ausbeute zu steigern sind ebenfalls hohe Temperaturen von Vorteil. Grundsätzlich wäre es daher interessant die direkte Oxidation von Methan zu Formaldehyd bei deutlich höheren Temperaturen als  $700\text{ }^\circ\text{C}$  zu untersuchen. Im hier eingesetzten Reaktorsystem waren jedoch keine isothermen Messungen oberhalb von  $700\text{ }^\circ\text{C}$  möglich, da aufgrund der hohen Exothermie der einzelnen Reaktionsschritte die Bildung von Hot-Spots bzw. ein thermisches Durchgehen zu beobachten war.

In der Literatur werden die verwendeten Katalysatoren meist bei einer konstanten  $\text{CH}_4$  bzw.  $\text{O}_2$  Konzentration untersucht. Es konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass für Temperaturen bis  $650\text{ }^\circ\text{C}$  die  $\text{CH}_2\text{O}$  Selektivität für einen Methan-Umsatz gegen Null zunimmt, wenn die  $\text{O}_2$ - bzw. die  $\text{CH}_4$ -Konzentration im Zulauf gesenkt wird. Im

---

gleichen Maße nimmt die Selektivität der unerwünschten Nebenprodukte, zu denen u.a. Ethan gehört ab. Dies deutet darauf hin, dass die Teilordnung in  $O_2$  bzw. in  $CH_4$  für die unerwünschten Reaktionsschritte höher ist als die Reaktionsordnung in  $O_2$  bzw.  $CH_4$  für die Bildung von Formaldehyd. Mit steigender Temperatur ändert sich jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Schritte unterschiedlich stark und der positive Einfluss niedriger Edukt=Eingangskonzentrationen auf die  $CH_2O$ -Ausbeute nimmt ab. Die höchste Formaldehyd-Ausbeute von 0,95 % wurde folglich bei der geringsten  $CH_4$ -Zulaufkonzentration bei 650 °C beobachtet und bewegt sich in der selben Größenordnung, wie die aus der Literatur bekannten Ausbeuten für Metall-beladene  $SiO_2$ -Katalysatoren. Die maximal erzielte Raum-Zeit-Ausbeute von  $200 \text{ g} \cdot \text{kg}_{Kat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  wurde hingegen bei den höchsten Methankonzentrationen und der maximal untersuchten Temperatur von 675 °C bei einer relativ geringen modifizierten Verweilzeit erreicht, da hier absolut gesehen mehr Methan zu Formaldehyd umgesetzt wurde. Die Reaktionsbedingungen unter denen die maximale Ausbeute erzielt wird entsprechen somit nicht zwangsläufig den Bedingungen unter denen die höchste Raum-Zeit-Ausbeute erzielt wird. Es konnte dennoch gezeigt werden, dass gerade die Wahl der Gaszusammensetzung am Reaktoreingang sich signifikant auf die maximal mögliche Ausbeute auswirkt, und es sich lohnt diese nicht nur in Hinblick auf die Abreaktion von  $CH_2O$  zu  $CO$ , sondern vor allem hinsichtlich der parallel gebildeten Nebenprodukte hin zu optimieren.

Das entwickelte Modell zur Beschreibung der reaktionskinetischen Daten bildet zu einem Großteil gut die gemessenen Konzentrationsverläufe ab. Bezüglich der ermittelten Reaktionsordnung in Sauerstoff und Methan konnte die beste Anpassung erzielt werden, wenn diese für Formaldehyd unterhalb der für Ethan und Kohlendioxid bestimmten Ordnungen lag. Für die hohen Methan- und Sauerstoffkonzentrationen am Reaktoreingang stimmt die gemessene und modellierte Formaldehyd Selektivität gut überein. Die mit diesem Modell vorhergesagte theoretisch maximal erzielbare  $CH_2O$ -Ausbeute beträgt 1 % bei einer Raum-Zeit-Ausbeute von  $1500 \text{ g}_{CH_2O} \cdot \text{kg}_{Kat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . Laut Modell wäre dazu eine Temperatur von 970 °C, ein stöchiometrisches  $CH_4/O_2$ -Verhältnis und eine eher kurze Verweilzeit erforderlich. Wird die Temperatur auf einen Bereich bis max. 800 °C beschränkt, in dem noch keine signifikante Änderung der Katalysatorstruktur zu erwarten ist, so verringert sich die maximale Formaldehyd Raum-Zeit-Ausbeute auf  $869 \text{ g}_{CH_2O} \cdot \text{kg}_{Kat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  bei einem Temperatur Optimum von 777 °C. Das  $CH_4/O_2/N_2$ -Verhältnis nimmt in diesem Fall Werte von 31/61/8 Vol.-% an und liegt somit im Explosionsbereich, was die Durchführung der Reaktion in einem konventionellen Reaktorsystem erschwert. Sowohl der hohen Temperatur, als auch der Zusammensetzung im Explosionsbereich könnte durch den Einsatz eines Mikrostrukturreaktors Rechnung getragen werden. Im Rahmen dieser Arbeit kam daher erst-

malig ein mikro-strukturierter Reaktor bei der direkten Oxidation von Methan zu Formaldehyd zum Einsatz. Erste Tests mit dem aus Edelstahl, genauer aus Nicrofer, gefertigten Reaktor ergaben, dass nur die unerwünschte Totaloxidation von Methan zu Kohlendioxid zu beobachten ist. Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche des Mikroreaktors spielen somit unerwünschte katalytische Einflüsse eine große Rolle. Es wurde daher der Versuch unternommen, die Innenoberfläche des Mikroreaktors mit einer inerten  $\text{SiO}_2$ -Schicht zu versehen. Hierzu kam ein klassisches „two-step“ Sol-Gel-Beschichtungsverfahren zum Einsatz [112]. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl der Wasser-, als auch der Ammoniakanteil des Sols die Schichthöhe maßgeblich beeinflussen. Tendenziell wirkt sich die Zugabe von Ammoniak positiv auf die Höhe der gebildeten  $\text{SiO}_2$ -Schicht aus. Auch eine Verdünnung des Sols vor dem Beschichtungsvorgang mit Ethanol kann das Ergebnis positiv beeinflussen. Die beste Beschichtung wurde für den Einsatz des Sols nach dem Originalrezept von Brinker et al. [112] mit einer Trocknungstemperatur von  $60\text{ }^\circ\text{C}$  bei einer Verdünnung von 1:2 m/m mit Ethanol erzielt. Neben der Schichtdicke selbst ist vor allem deren Haftung auf dem Reaktormaterial entscheidend für den Erfolg der Inertisierung. Durch eine thermische Vorbehandlung des Edelstahls bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  die Haftung der  $\text{SiO}_2$ -Schicht deutlich verbessert werden konnte. Aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnung der beiden Materialien, kommt es jedoch beim Aufheizen zur Bildung von Rissen in der  $\text{SiO}_2$ -Schicht. Es wurde daher versucht nach dem erstmaligen Aufheizen des Edelstahls die gebildeten Risse durch eine erneute Beschichtung mit  $\text{SiO}_2$  zu schließen. Durch die zweifache Beschichtung wird die Gesamtschichthöhe erhöht, allerdings weist auch in diesem Fall die  $\text{SiO}_2$ -Schicht immer noch eine „schollen-artige“ Struktur auf. Dies bedeutet, dass nach wie vor Teile des Edelstahls für die Gasphase zugänglich sind. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde dieser Ansatz im Rahmen dieser Arbeit nicht weiterverfolgt.

Abschließend ist festzustellen, dass hier wie in den Vorstudien sich durch eine Behandlung mit Flusssäure die Formaldehyd-Ausbeute des reinen  $\text{SiO}_2$ -Materials erhöhen lässt. Es musste allerdings festgestellt werden, dass die Auswahl des geeigneten  $\text{SiO}_2$ -Materials einen größeren Einfluss auf die maximal erzielbare Ausbeute hat als bislang angenommen. In diesem Zusammenhang scheinen neben der spezifischen Oberfläche, dem Porendurchmesser, der Silanolgruppendichte und dem Metallgehalt noch weitere Faktoren zu existieren, die die Grundaktivität des  $\text{SiO}_2$  bestimmen. Es konnte in dieser Arbeit jedoch gezeigt werden, dass sich die Ausbeute für den fluorierten Katalysator durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen steigern lässt. Es scheint daher lohnenswert den Einfluss der Eingangskonzentrationen an Methan und Sauerstoff bei der heterogen-katalysierten direkten Oxidation von Methan zu Formaldehyd mehr Beachtung zu schenken, als dies bislang der Fall war. Für den Einsatz im Rahmen der dezentralen Umwandlung von Methan in Formal-

---

dehyd, wäre es allerdings wichtig nicht nur die Selektivität zu Formaldehyd, sondern den Umsatz an Methan zu erhöhen, so dass auf eine aufwändige Reinigung und Rückführung des nicht umgesetzten Edukts verzichtet werden könnte.





## 7. Conclusion

According to current studies [1, 2] natural gas will play an increasingly important role as feedstock for the chemical industry. This development is driven by the observed increase in oil price, but even more by the innovative exploitation techniques developed within the past few years. Therefore it has become economically interesting to exploit smaller and so far unused natural gas reserves. However one of the ongoing challenges for the exploitation of small gas reserves is the transport of the natural gas to the chemical production plant. Since in this case – neither the connection to the existing gas network nor the liquefaction of the natural gas is economically viable. Therefore an one-step process like the direct oxidation of methane to compounds with high added value, like formaldehyde or methanol, which can be transported more easily, could help to overcome this limitation. In general this reaction could be performed either at low temperatures in the liquid phase [6] or at high temperatures ( $> 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) in the gas phase[5]. In the gas phase the selectivity of the target product is sometimes low compared to processes in liquid phase [6]. However the absolute amount of converted methane is much higher and no separation of catalyst or substrate is needed. Therefore it is usually recommended [5] to focus on the direct oxidation of methane to formaldehyde at high temperatures for the exploitation of small natural gas reserves.

This work is focusing in particular on the heterogeneous process at high temperatures, where typically  $\text{SiO}_2$  is used as a catalyst. Since  $\text{SiO}_2$  exhibits the unique ability to catalyze the desired reaction [8, 45]. For this type of reaction the  $\text{CH}_2\text{O}$  yield is usually limited, because the further oxidation of  $\text{CH}_2\text{O}$  takes place. Most studies therefore try to modify the  $\text{SiO}_2$ -material with metals like V, Mo or Fe, to enhance the formaldehyde yield. Single-pass yields around 0.4 % – 2.0 % were reported for this type of catalyst [10, 69, 77, 78]. However the influence of the applied reaction conditions on  $\text{CH}_2\text{O}$  yield was only studied marginally for the heterogeneous reaction over  $\text{SiO}_2$  [10]. This work is therefore focusing on the influence of the reaction conditions on the formaldehyde yield with special emphasis on the influence of the inlet concentration of  $\text{CH}_4$  and  $\text{O}_2$ . As a catalyst a fluorinated mesoporous silica-gel was used, following the approach of Patcas et al. [9], where the  $\text{CH}_2\text{O}$  yield over  $\text{SiO}_2$  was significantly increased by treating the silica with hydrofluoric acid.

According to Patcas et al. [9] a mesoporous  $\text{SiO}_2$  with a pore-diameter around 10 nm and a specific surface area around  $300\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  should be applied for catalyst preparation to ob-

tain a high formaldehyde Space-Time-Yield. In addition the metal content for iron should not exceed 0.01 wt.-% and for copper 0.07 wt.-%. The silica-gel used within this work fulfilled these specifications. The fluorination process did not significantly change the structure of the SiO<sub>2</sub> in terms of specific surface area and pore diameter. The fluorine content of the fluorinated catalyst was around 0.08 wt.-%. Due to the low fluorine-content characterization methods like F-MAS-NMR could not be used to reveal the type of surface-fluorinated silicon species. The results concerning the thermal stability of fluorine, obtained by mass spectrometry, suggest that due to the low amount of fluorine, no interaction between the single fluorine groups occurred and fluorine is bound permanently to the SiO<sub>2</sub>. The thermogravimetric analysis revealed that the HF treatment decreased the amount of physisorbed water. According to literature [103] less water is physisorbed on the surface because surface silanol-groups are replaced by fluorine containing surface groups. The number of neighboring SiOH-groups was in the same range for the pure and the fluorinated SiO<sub>2</sub>. All catalysts possessed 2 mmol of SiOH-groups per gram of sample. Overall with 4 silanol groups per nm<sup>-2</sup> this value is in the typically range for mesoporous silica-gels and in the range recommended by Patcas et al. [9]. Concerning the temperature programmed desorption of ammonia, all samples exhibited three desorption peaks. The amount of NH<sub>3</sub> desorbed at higher temperatures – and therefore not physically bound to the surface – was around 40 μmol·g<sup>-1</sup> for the pure and around 50 μmol·g<sup>-1</sup> for the silica-gel treated with HF. Concerning the Space-Time-Yield of the pure SiO<sub>2</sub> it was found that the silica-gel applied in this work exhibited only a Space-Time-Yield below 30 g<sub>CH<sub>2</sub>O</sub>·kg<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, while the same type of silica-gel applied by Patcas et al. [9] exhibited a ten-times larger Space-Time-Yield. This was not expected, because the silica-gel applied in this work showed the same properties like the one used by Patcas et al. [9]. Therefore we assume that beside the specific surface area, pore-diameter, number of surface silanol-groups and metal content, there might additional factors exist controlling the activity of the silica in the direct oxidation of methane to formaldehyde. By treating the pure silica with HF the formaldehyde yield was slightly increased leading to Space-Time-Yield up to 50 g·kg<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>. However the fluorination could not compensate for the low activity of the carrier material.

For comparison reasons not only a fluorinated but also different metal loaded catalysts were prepared. As active metal Fe and Cu was applied. During the incipient-wetness impregnation it was observed that nearly 100 % of the iron was deposited on the carrier material, whereas only around 40 % – 70 % of the copper was deposited, due to the lower solubility of the copper-complex in the solvent. Therefore the amount of Cu used for preparation was adjusted in the way that the intended Cu content was achieved. In the catalytic test higher Space-Time-Yields were obtained for the CuO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-catalysts. Concerning catalyst

---

deactivation – the copper and the iron containing catalyst both showed a significant loss of activity over time on stream. Since the loss in activity was even higher for the iron based systems only the  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -catalysts were further investigated. According to literature the optimum Cu-content should be around 0.5 w.-% [73]. In this work catalytic tests with a Cu-content between 0.2 wt.-% – 0.7 wt.-% were performed. Here the amount of Cu did not influence the formaldehyde yield significantly. Therefore a new preparation method – the Supercritical Fluid Reactive Deposition – was introduced for the first time to prepare a  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -catalyst for the direct oxidation of methane to  $\text{CH}_2\text{O}$ . Through this new method it was intended to achieve a high dispersion of the active metal compound on the silica, which is known to be crucial for a high formaldehyde yield. The positive effect of high metal dispersion achieved by this method was already reported for a  $\text{PtCuO}/\text{CeO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst applied for the preferential oxidation of CO [111]. However for the direct oxidation of methane to formaldehyde no such positive effect, neither on Cu dispersion nor on the formaldehyde yield was observed. The catalyst prepared by this method showed the same formaldehyde yield like the catalyst prepared by incipient wetness impregnation. According to literature [73] it is also possible to increase the metal dispersion via a functionalization of the  $\text{SiO}_2$  material with Aminopropyltriethoxysilan in advance to the classical incipient wetness impregnation. In contrast to literature this functionalization step did not increase the dispersion of the metal in our case. According to the temperature-programmed-reduction experiments all catalysts prepared within this work possessed only 10 % of highly disperse Cu groups – explaining the similar  $\text{CH}_2\text{O}$  yields obtained for all catalysts. Typically the maximum formaldehyde yield was around 0.5 % for the  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -catalysts investigated within this work.

In comparison to the metal loaded catalyst the fluorinated catalyst showed no deactivation over time on stream. Concerning methane conversion the  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -catalyst showed a higher  $\text{CH}_4$  conversion at the same modified residence time than the fluorinated  $\text{SiO}_2$ , which was slightly more active than the pure silica-gel. However for higher methane conversions a higher  $\text{CH}_2\text{O}$  selectivity was observed for the fluorinated system, while more  $\text{CO}_2$  was formed over the  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -catalyst. Therefore the influence of further oxidation of  $\text{CH}_2\text{O}$  was more significant over the metal loaded system than on the fluorinated catalyst.

However the focal point of this work was the investigation of the influence of the reaction conditions on formaldehyde yield for the fluorinated  $\text{SiO}_2$  catalyst. Since this aspect was only marginally discussed in literature. Based on the catalytic measurements a final reaction network with seven reaction steps was obtained. As primary products formaldehyde, carbon dioxide and ethane as well as carbon monoxide were identified. However we

assume that most of the CO is formed via the further oxidation of CH<sub>2</sub>O in a consecutive reaction step. Moreover carbon monoxide can be oxidized to carbon dioxide. In addition the formation of ethylene was observed, which is formed in consecutive reaction from ethane.

An increase in reaction temperature from 625°C up to 700°C had no significant influence on the CH<sub>2</sub>O and CO selectivity at a specific CH<sub>4</sub> conversion, but the selectivity towards the C<sub>2</sub>-products increased while less CO<sub>2</sub> was formed. We therefore assume that the activation energy of the formation of ethane is quite high. For higher temperatures a higher methane conversion was achieved at the same modified residence time and therefore the maximum formaldehyde yield was observed at a lower residence time. Consequently higher formaldehyde Space-Time-Yields were obtained at higher temperatures. Within this work it was not possible to investigate reaction temperatures above 700°C due to the observed thermal-run-a-way and the formation of hot-spots in the applied conventional glass reactor - caused by the highly exothermic reaction.

In contrast to literature where the catalytic tests are usually performed at a constant CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>-ratio, the influence of O<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> inlet concentration was studied intensely within this work. The O<sub>2</sub> content was varied between 5 vol.-% – 20 vol.-% and the CH<sub>4</sub> content between 30 vol.-% – 70 vol.-%. Concerning the O<sub>2</sub> inlet concentration it was shown, that especially at temperatures below 650°C a decrease in O<sub>2</sub> concentration lead to an increase in CH<sub>2</sub>O selectivity. The CO selectivity was not significantly influenced, but less CO<sub>2</sub> and ethane was formed. Thus a reactor design where O<sub>2</sub> is dosed gradually over the length of the catalytic bed might help to keep the O<sub>2</sub> concentration low and therefore the CH<sub>2</sub>O yield high. With rising temperature the reaction velocity of the single reaction steps changes in a different manner, thus the positive effect of low O<sub>2</sub> concentration is less predominant. A similar trend was observed for the CH<sub>4</sub> inlet concentration, here the CH<sub>2</sub>O selectivity increased when the concentration in the inlet flow was decreased and less ethane was formed. We therefore assume that the order in reaction in CH<sub>4</sub> and O<sub>2</sub> for the formation of the undesired byproducts is higher than the reaction order for the formation of CH<sub>2</sub>O. The highest CH<sub>2</sub>O single pass yield of 0.95 % was observed for the lowest CH<sub>2</sub> inlet concentration and is comparable to those yields obtained over metal loaded systems in literature. The highest formaldehyde Space-Time-Yield of 200 g<sub>CH<sub>2</sub>O</sub>·kg<sub>Kat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> was observed for the highest methane concentration. For high CH<sub>4</sub> inlet concentrations the single-pass yield is lower, but the total amount of methane converted into formaldehyde is higher. So the highest Space-Time-Yield and the highest single-pass yield are not necessarily achieved under the same reaction conditions.

To predict under which reaction conditions the Space-Time-Yield respectively the single

---

pass yield becomes highest a kinetic model was developed. This model describes the experimental data fairly well. The best fit between modelled and experimental concentrations was achieved, when the order in reaction in CH<sub>4</sub> and O<sub>2</sub> for the formation of CH<sub>2</sub>O was those of the undesired byproducts formed in parallel reaction steps. The assumption, that CO is mainly formed by the further oxidation of CH<sub>2</sub>O and not directly from CH<sub>4</sub> was confirmed by the simulation. According to the kinetic model the maximum CH<sub>2</sub>O Space-Time-Yield of 1500 g<sub>CH<sub>2</sub>O</sub>·kg<sub>Kat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> would be achieved at a temperature of 970°C at a nearly stoichiometric CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>-ratio. When the reaction temperature is limited to a range up to 800°C, where no significant change in catalyst structure is expected, the expected maximum CH<sub>2</sub>O Space-Time-Yield is decreased to 869 g<sub>CH<sub>2</sub>O</sub>·kg<sub>Kat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>. In this case the predicted optimum in temperature is around 777°C at a CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> inlet composition of 31/61/8 vol.-%, which lies in the explosion regime. This aspect as well as the required good temperature control could be reasons for choosing a micro-structured reactor system instead of a conventional tube-reactor.

Within this work a micro-structured reactor was tested for the first time in the heterogeneous catalyzed direct oxidation of methane to formaldehyde. First catalytic tests with the reactor manufactured from stainless-steel – more precisely out of Nicrofer – showed that only the total oxidation of CH<sub>4</sub> to CO<sub>2</sub> was observed. Due to the high specific surface area of the micro-structured reactor the undesired reaction on the wall material became predominant. To limit the influence of the steel surface we tried to coat the surface of the reactor with SiO<sub>2</sub>, with a classical two-step sol-gel approach [112]. The coating thickness was significantly influenced by the ammonia and water content of the sol. The thickness of the SiO<sub>2</sub> layer increased when the amount of ammonia was increased. The thickness of the layer was also increased when the sol was diluted with ethanol with a ratio of 1:2 m/m. Beside the coating thickness the adhesion of the SiO<sub>2</sub> layer on the stainless steel surface plays an important role. The adhesion was improved when the reactor material was pretreated at 800°C. however due to the different thermal expansion characteristics of the SiO<sub>2</sub> and the Nicrofer-material the formation of cracks was observed after heating the reactor material to reaction conditions. Therefore a second coating step after heating the coated material up to temperatures around 800°C was introduced. Due to the second coatings step the SiO<sub>2</sub> coating thickness was increased, however the formation of cracks could not be suppressed. Consequently even after the coating the stainless steel surface was still accessible. As a consequence the approach to use a micro-structured reactor was not pursued. Perhaps the application of a micro reactor made of glass might be a possibility to overcome the influence of undesired reactions on the reactor material.

In summary it was shown that the choice of the reaction conditions significantly influ-

ences the amount of unwanted byproducts formed like ethane and carbon dioxide. However the further oxidation of  $\text{CH}_2\text{O}$  to  $\text{CO}$  was not influenced in the same way. For the application of this process for the exploitation of small natural gas reserves beside it is increase to increase not only the formaldehyde selectivity but also the single-pass methane conversion, to avoid a complex and expensive separation and recycle of the unconsumed methane. Nevertheless we suggest that the influence of the reaction conditions on the formaldehyde yield should be considered more intensely for the direct oxidation of methane to formaldehyde fur further investigation of the desired reaction.

## Abbildungsverzeichnis

2.1	Mögliche in der Literatur beschriebene Reaktionspfade für die kohlenstoffhaltigen Spezies . . . . .	18
3.1	Bildung der der Siloxanbrücke unter Wasserabspaltung aus zwei benachbarten Oberflächen-Silanolgruppen . . . . .	23
3.2	TGA-Signal: Relativer Massenverlust über der Temperatur für das reine SiO <sub>2</sub>	24
3.3	Untersuchung zur Fluorstabilität unter den späteren Reaktionsbedingungen. Überprüfte Massensignale über der Zeit für (a) das reine SiO <sub>2</sub> und (b) Katalysator HF1-5min . . . . .	27
3.4	TCD-Signal und Temperatur über der Zeit zur Bestimmung der Menge an desorbiertem Ammoniak bei gegebener Temperatur für das reine SiO <sub>2</sub> . . .	28
4.1	Schematischer Aufbau der Versuchsanlage zur Durchführung der reaktionstechnischen Messungen mit den zur Dosierung der Gasen verwendeten Durchflussreglern <i>F</i> , den Reaktoren, dem Gaschromatograph <i>GC</i> , dem katalytischen Nachverbrenner <i>KNV</i> und dem IR-Gasanalysator <i>IR</i> . . . . .	30
4.2	Schematische Darstellung des befüllten Quarzglasreaktors . . . . .	31
4.3	Untersuchte Zusammensetzungen und Explosionsgrenzen im CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -Dreiecksdiagramm bei 20 °C und 700 °C nach [107] . . . . .	33
4.4	Umsatz an Methan und Sauerstoff (a) und Selektivitäten (b) über der Versuchsdauer (HF1-5min, T= 625 °C, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 60/10/30 Vol.-%, $t_{mod}= 300 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ ) . . . . .	38
4.5	Vergleich (a) der Methanumsätze und (b) der CH <sub>2</sub> O-Selektivität an Katalysator HF1-5min und am reinem SiO <sub>2</sub> bzw. dem mit Cu beladenen Katalysator 0,4Gew.-% Cu-SFRD (T= 650 °C, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 60/10/30 Vol.-%) . . . .	40
4.6	Einfluss der Flusssäurebehandlung auf (a) Methanumsatz und Selektivität zu (b) CH <sub>2</sub> O, (c) CO, (d) CO <sub>2</sub> , (e) C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> und (f) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (T= 650 °C, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 60/10/30 Vol.-%) . . . . .	42
4.7	Einfluss der Flusssäurebehandlung auf die Formaldehydausbeute aufgetragen über der mod. Verweilzeit (T= 650 °C, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 60/10/30 Vol.-%) .	43

4.8	Reaktionsnetz mit den einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten . . . . .	44
4.9	Kohlenstoffnormierte Selektivität über dem Methanumsatz für (a) CH <sub>2</sub> O, CO und CO <sub>2</sub> bzw. (b) für Ethan und Ethen (CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 70/5/25 Vol.-%, T= 625–700 °C, HF1-5min) . . . . .	45
4.10	Reaktionsnetz aller experimentell nachgewiesenen kohlenstoffhaltigen Spezies . . . . .	46
4.11	Umsatz an (a) Methan und (b) Sauerstoff über der modifizierten Verweilzeit bei drei Temperaturen (CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 30/10/60 Vol.-%, HF1-5min) . . . . .	47
4.12	Selektivität über dem Methanumsatz für (a) CH <sub>2</sub> O,(b) CO,(c) C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ,(d) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> und (e) CO <sub>2</sub> bei drei Temperaturen (CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 30/10/60 Vol.-%, HF1-5min) . . . . .	48
4.13	Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Formaldehydausbeute aufgetragen über der mod. Verweilzeit (CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 30/10/60 Vol.-%), HF1-5min . . . . .	49
4.14	Erläuterung zum Einfluss der Eingangstemperatur auf (a) das Temperaturprofil und (b) dem Umsatz über der Verweilzeit in einem schwach gekühlten Rohrreaktor für ein exothermes System (Annahmen: Reaktion 1. Ordnung; $\Delta T_{adiabat}=150$ °C; $k=1,4 \cdot 10^{12}$ mol·m <sup>-3</sup> ·s <sup>-1</sup> , $E_A=95$ kJ·mol <sup>-1</sup> ) . . . . .	49
4.15	Umsatz von (a) Methan und (b) Sauerstoff über der modifizierten Verweilzeit bei drei verschiedenen O <sub>2</sub> -Anteilen ( $y_{CH_4}=70$ Vol.-%, T= 650 °C, HF1-5min) . . . . .	50
4.16	Selektivität von (a) CH <sub>2</sub> O,(b) CO,(c) CO <sub>2</sub> und (d) Ethan über dem Methanumsatz bei drei verschiedenen O <sub>2</sub> -Anteilen ( $Y_{CH_4}=70$ Vol.-%, T= 625 °C, HF1-5min) . . . . .	51
4.17	Selektivität von CH <sub>2</sub> O über dem Methanumsatz (a) bei 650 °C und (b) 675 °C bei drei verschiedenen O <sub>2</sub> -Anteilen ( $Y_{CH_4}=70$ Vol.-%, HF1-5min) . . . . .	52
4.18	Formaldehydausbeute über der modifizierten Verweilzeit für (a) 625 °C und (b) 650 °C bei verschiedenen Sauerstoffanteilen im Eduktgemisch und einem Methananteil von 70 Vol.-% (HF1-5min) . . . . .	53
4.19	Einfluss der CH <sub>4</sub> -Eingangskonzentration auf den Methan- (a) und Sauerstoffumsatz (b) über der mod. Verweilzeit (T= 650 °C, $y_{O_2}=10$ Vol.-%, HF1-5min) . . . . .	54
4.20	Selektivität über der mod. Verweilzeit für CH <sub>2</sub> O (a) und CO (b) bei vier verschiedenen CH <sub>4</sub> Volumenanteilen im Eduktgemisch (T= 650 °C, $y_{O_2}=10$ Vol.-%, HF1-5min) . . . . .	54



4.21 Einfluss der CH <sub>4</sub> -Eingangskonzentration auf die Selektivität über der mod. Verweilzeit für (a) Ethan, (b) Ethen und (c) Kohlendioxid (T= 650 °C, y <sub>O<sub>2</sub></sub> = 10 Vol.-%, HF1-5min) . . . . .	56
4.22 Einfluss der Methan-Eingangskonzentration auf die Formaldehydausbeute aufgetragen über der mod. Verweilzeit (T= 650 °C, y <sub>O<sub>2</sub></sub> = 10 Vol.-%) . . . . .	57
4.23 Raum-Zeit-Ausbeute an Formaldehyd aufgetragen über dem CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> -Verhältnis (T= 650 °C, y <sub>O<sub>2</sub></sub> = 10 Vol.-%, t <sub>mod</sub> = 125 kg·s·m <sup>-3</sup> , HF1-5min) . . . . .	57
4.24 Reaktionsnetz aller experimentell nachgewiesenen kohlenstoffhaltigen Spezies . . . . .	58
5.1 Verwendete Programmstruktur für die Modellierung der Reaktionskinetik in MATLAB . . . . .	66
5.2 Reaktionsnetz aller kohlenstoffhaltigen Spezies vor Beginn (links) und nach der Anpassung der kinetischen Parameter (rechts) . . . . .	67
5.3 Vergleich gemessener (Symbole) und modellierter (Linien) Edukt-Konzentrationen über der mod. Verweilzeit für 650 °C (a) CH <sub>4</sub> und (b) O <sub>2</sub> (HF1-5min)	70
5.4 Vergleich gemessener (Symbole) und modellierter (Linien) Umsätze über der mod. Verweilzeit bei 650 °C für (a) CH <sub>4</sub> und (b) O <sub>2</sub> (HF1-5min) . . . . .	71
5.5 Vergleich gemessener und modellierter Umsätze über der mod. Verweilzeit für eine Variation der O <sub>2</sub> -Eingangskonzentration bei konstantem CH <sub>4</sub> Gehalt bei 650 °C für (a) CH <sub>4</sub> und (b) O <sub>2</sub> (HF1-5min) . . . . .	71
5.6 Vergleich gemessener und modellierter Umsätze über der mod. Verweilzeit für eine Variation der CH <sub>4</sub> -Eingangskonzentration bei konstantem O <sub>2</sub> Gehalt bei 650 °C für (a) CH <sub>4</sub> und (b) O <sub>2</sub> (HF1-5min) . . . . .	72
5.7 Vergleich gemessener (Symbole) und modellierter (Linien) Produkt-Konzentrationen über der mod. Verweilzeit bei 650 °C für (a) CH <sub>2</sub> O, (b) CO, (c) CO <sub>2</sub> , (d) C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> und (e) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (HF1-5min) . . . . .	73
5.8 Vergleich der gemessenen (Symbole) und modellierten (Linien) Selektivitäten über dem Methanumsatz bei 650 °C für bei einem CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -Verhältnis von (a) 50/5/45 und (b) 50/10/40 Vol.-% (HF1-5min) . . . . .	75
5.9 Vergleich der gemessenen (Symbole) und modellierten (Linien) Selektivitäten über dem Methanumsatz bei 650 °C für bei einem CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -Verhältnis von (a) 60/5/35, (b) 60/10/30 und (c) 60/20/20 Vol.-% (HF1-5min)	76
5.10 Vergleich der gemessenen (Symbole) und modellierten (Linien) Selektivitäten über dem Methanumsatz bei 650 °C und einem CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -Verhältnis von (a) 70/5/25, (b) 70/10/20 und (c) 70/20/10 Vol.-% (HF1-5min) . . . . .	77

5.11 Einfluss der Methan- und Sauerstoffeingangskonzentration auf die gemessenen und modellierten $\text{CH}_2\text{O}$ Selektivitäten über dem Methanumsatz bei $650\text{ °C}$ für (a) $y_{\text{O}_2}=10\text{ Vol.-%}$ und (b) $y_{\text{CH}_4}=70\text{ Vol.-%}$ (HF1-5min) . . . . .	78
A.1 Schematischer Aufbau der verwendeten Geräte für die Temperatur-Programmierten-Messungen . . . . .	127
A.2 TGA-Signal: Relativer Massenverlust über der Temperatur für das reine Kieselgel und die fluorierten Proben . . . . .	130
A.3 Menge an desorbiertem Ammoniak bezogen auf die Probenmasse über der Zeit für die verschiedenen Katalysatoren aus den TPD- $\text{NH}_3$ -Messungen (oben) und das vorgegebene Temperaturprogramm (unten) . . . . .	131
A.4 Ergebnisse der Temperatur-Programmierten Messung für die dektektierte Massenzahl $m/z=16-18$ für die verschiedenen Katalysatorproben: (a) HF1-5min, (b) HF1-10min, (c) HF5-5min und (d) Kieselgel . . . . .	132
A.5 Ergebnisse der Temperatur-Programmierten Messung für die dektektierte Massenzahlen für HF ( $m/z=19-20$ ) für die verschiedenen Katalysatorproben: (a) HF1-5min, (b) HF1-10min, (c) HF5-5min und (d) Kieselgel . . . . .	133
A.6 Ergebnisse der Temperatur-Programmierten Messung für die dektektierte Massenzahl $m/z=85-86$ für die verschiedenen Katalysatorproben: (a) HF1-5min, (b) HF1-10min, (c) HF5-5min und (d) Kieselgel . . . . .	134
A.7 Ergebnisse der Temperatur-Programmierten Messung für die dektektierte Massenzahl $m/z=101-104$ für die verschiedenen Katalysatorproben: (a) HF1-5min, (b) HF1-10min, (c) HF5-5min und (d) Kieselgel . . . . .	135
A.8 IR Analyse, Spektren gemessen bei $100\text{ °C}$ (a) reines Kieselgel und (b) HF1-5min nach dem Aufheizen bei verschiedenen Temperaturen . . . . .	136
A.9 IR Analyse, Zoom auf Wellenlängen unter $2000\text{ cm}^{-1}$ Spektren gemessen bei $100\text{ °C}$ (a) M100 und (b) HF1-5min nach dem Aufheizen bei verschiedenen Temperaturen . . . . .	137
A.10 Anlagenfließbild der für die reaktionstechnischen Messungen verwendeten Laboranlage . . . . .	138
A.11 Schematischer Aufbau des Gaschromatographen 7820A . . . . .	141
A.12(a) Umsatz- und (b) Selektivitäten über der Standzeit für HF5-5min ( $T=650\text{ °C}$ , $t_{\text{mod}}=200\text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ , $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2=60/10/30\text{ Vol.-%}$ ) . . . . .	152
A.13(a) Umsatz- und (b) Selektivitäten über der Standzeit für HF1-10min ( $T=650\text{ °C}$ , $t_{\text{mod}}=100\text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ , $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2=60/10/30\text{ Vol.-%}$ ) . . . . .	153

A.14 Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Formaldehydausbeute über der modifizierten Verweilzeit für (a) 50/5/45 Vol.-% und (b) 50/10/40 Vol.-% (HF1-5min) . . . . .	153
A.15 Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Formaldehydausbeute über der modifizierten Verweilzeit für (a) 60/10/30 Vol.-% , (b) 60/5/35 Vol.-% und (c) 60/20/20 Vol.-% (HF1-5min) . . . . .	154
A.16 Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Formaldehydausbeute über der modifizierten Verweilzeit für (a) 70/10/20 Vol.-%, (b) 70/5/25 Vol.-% und (c) 70/20/10 Vol.-% . . . . .	155
A.17 Einfluss des Methangehalts auf die Formaldehydausbeute über der modifizierten Verweilzeit für (a) 625 °C und (b) 675 °C bei einem Sauerstoffanteil von 10 Vol.-% (HF1-5min) . . . . .	156
A.18 Einfluss des Methangehalts auf die Formaldehydausbeute über der modifizierten Verweilzeit für (a) 625 °C, (b) 650 °C und (c) 675 °C bei einem Sauerstoffanteil von 5 Vol.-% (HF1-5min) . . . . .	157
A.19 Einfluss des Methangehalts auf die Formaldehydausbeute über der modifizierten Verweilzeit für (a) 625 °C, (b) 650 °C und (c) 675 °C bei einem Sauerstoffanteil von 20 Vol.-% (HF1-5min) . . . . .	158
A.20 Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Formaldehydausbeute über der modifizierten Verweilzeit für (a) 625 °C und (b) 675 °C bei einem Methananteil von 60 Vol.-% (HF1-5min) . . . . .	159
A.21 Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Selektivität über der mod. Verweilzeit für (a) Formaldehyd, (b) Kohlenmonoxid, (c) Ethan, (d) Ethen und (e) Kohlendioxid (T= 650 °C, $y_{CH_4}$ = 60 Vol.-%, HF1-5min) . . . . .	160
A.22 Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Formaldehydausbeute über der modifizierten Verweilzeit für (a) 625 °C, (b) 650 °C und (c) 675 °C bei einem Methananteil von 50 Vol.-% . . . . .	161
A.23 Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Formaldehydausbeute über der modifizierten Verweilzeit für 675 °C bei einem Methananteil von 70 Vol.-% (HF1-5min) . . . . .	162
A.24 Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Selektivität von (a) CH <sub>2</sub> O, (b) CO, (c) CO <sub>2</sub> und (d) Ethan über dem Methanumsatz ( $y_{CH_4}$ = 70 Vol.-%, T= 625 °C, HF1-5min) . . . . .	162
A.25 Vergleich der gemessenen und modellierten Umsätze über der mod. Verweilzeit bei 625 °C für (a) CH <sub>4</sub> und (b) O <sub>2</sub> (HF1-5min) . . . . .	163

A.26 Vergleich gemessene (Symbole) und modellierte (Linien) Produkt-Konzentrationen über der mod. Verweilzeit bei 625 °C für (a) CH <sub>2</sub> O, (b) CO, (c) CO <sub>2</sub> und (d) C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (HF1-5min)	164
A.27 Vergleich gemessener und modellierter Umsätze über der mod. Verweilzeit bei 675 °C für (a) CH <sub>4</sub> und (b) O <sub>2</sub> (HF1-5min)	165
A.28 Vergleich gemessene (Symbole) und modellierte (Linien) Produkt-Konzentrationen über der mod. Verweilzeit bei 675 °C für (a) CH <sub>2</sub> O, (b) CO, (c) CO <sub>2</sub> und (d) C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> und (e) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (HF1-5min)	166
A.29 Paritätstadiogramme für den Methanumsatz bei (a) 625 °C, (b) 675 °C (HF1-5min)	167
A.30 Paritätstadiogramme für den Sauerstoffumsatz bei (a) 625 °C, (b) 675 °C (HF1-5min)	167
A.31 Paritätstadiogramme für die Formaldehyd Selektivität bei (a) 625 °C, (b) 675 °C (HF1-5min)	168
A.32 Paritätstadiogramme für die Kohlenmonoxid Selektivität bei (a) 625 °C, (b) 675 °C (HF1-5min)	168
A.33 Paritätstadiogramme für die Ethan Selektivität bei (a) 625 °C, (b) 675 °C (HF1-5min)	169
A.34 Paritätstadiogramme bei 650 °C für den Umsatz an (a) CH <sub>4</sub> , (b) O <sub>2</sub> und die Selektivität zu (c) CH <sub>2</sub> O, (d) CO <sub>x</sub> und (e) C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> und C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (HF1-5min)	170
B.1 Präparation der Metallkatalysatoren am Beispiel für Kupfer: (a) Porenvolumenimprägnierung, (b) Funktionalisierung	172
B.2 Aufbau des zur Präparation verwendeten Rotationsverdampfers	173
B.3 Mittels TGA ermittelter rel. Massenverlust für (a) das reine und (b) das funktionalisierte Kieselgel	177
B.4 Von Alekseev et al. [113] vorgeschlagener Mechanismus zur Abspaltung der auf dem unkalzinierten mit APTES funktionalisierten Kieselgel vorhandenen Aminopropylgruppen	177
B.5 Mittels TPR ermittelter norm. H <sub>2</sub> -Verbrauch der verschiedenen Katalysatoren (a) nach der 1. Reduktion und (b) bei der 2. Reduktion nach vorangegangener TPO	179
B.6 Messung zur Identifizierung der oxidischen Mischphase an Katalysator 0,7 Gew.-% Cu-Imp	179
B.7 Mittels TPR ermittelter massennormierter H <sub>2</sub> -Verbrauch der verschiedenen Katalysatoren direkt nach den reaktionstechnischen Messungen (1.Reduktion)	180

B.8	Mittels TPR ermittelter norm. H <sub>2</sub> -Verbrauch der verschiedenen FeO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> -Katalysatoren (1.Reduktion) . . . . .	182
B.9	Standzeitverhalten des Cu 0,2 Gew.-%-Imp Katalysators (a) CH <sub>4</sub> - und O <sub>2</sub> -Umsatz und (b) Selektivitäten über der Versuchsdauer (T= 650 °C, t <sub>mod</sub> = 200 kg·s·m <sup>-3</sup> , CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 60/10/30 Vol.-%) . . . . .	183
B.10	Standzeitverhalten des Fe 0,5 Gew.-%-Imp Katalysators bezüglich (a) CH <sub>4</sub> - und O <sub>2</sub> -Umsatz und (b) Selektivitäten (T= 650 °C, t <sub>mod</sub> = 200 kg·s·m <sup>-3</sup> , CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 60/10/30 Vol.-%) . . . . .	184
B.11	Einfluss des Metallgehalts auf die Aktivität: (a) CH <sub>4</sub> - und (b) O <sub>2</sub> -Umsatz über der modifizierten Verweilzeit (T= 650 °C, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 60/10/30 Vol.-%) . . . . .	185
B.12	Einfluss des Metallgehalts auf die Selektivität: (a) CH <sub>2</sub> O-, (b) CO-, (c) C <sub>2</sub> - und (d) CO <sub>2</sub> -Selektivität über der modifizierten Verweilzeit (T= 650 °C, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 60/10/30 Vol.-%) . . . . .	186
B.13	Einfluss der Präparationsmethode auf (a) den CH <sub>4</sub> -Umsatz über der modifizierten Verweilzeit bzw. (b) die CH <sub>2</sub> O-, (c) die CO- und (d) die CO <sub>2</sub> -Selektivität über dem CH <sub>4</sub> -Umsatz (T= 650 °C, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 60/10/30 Vol.-%) . . . . .	187
B.14	Einfluss Temperatur auf (a) den CH <sub>4</sub> -Umsatz und (b) die CH <sub>2</sub> O-Selektivität über der modifizierten Verweilzeit. Vergleich des Kieselgels mit Probe 0,2 Gew.-% Cu-Imp (CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 60/10/30 Vol.-%) . . . . .	188
B.15	Einfluss der Temperatur auf die CH <sub>2</sub> O-Ausbeute aufgetragen über der mod. Verweilzeit (0,2 Gew.-% Cu-Imp, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 60/10/30 Vol.-%) . . . . .	189
B.16	Einfluss Eduktzusammensetzung auf den (a) CH <sub>4</sub> und (b) O <sub>2</sub> -Umsatz über der modifizierten Verweilzeit. (0,4 Gew.-% Cu-SFRD, T= 625 °C) . . . . .	189
B.17	Einfluss Eduktzusammensetzung auf die Selektivität von (a) CH <sub>2</sub> O, (b) CO, (c) CO <sub>2</sub> und (d) Ethan und Ethen aufgetragen über dem Methan-Umsatz. (0,4 Gew.-% Cu-SFRD, T= 625 °C) . . . . .	190
C.1	Ansicht des mikrostrukturierter Laborreaktors . . . . .	193
C.2	Aufsicht auf eine mit Glas abgedeckte Säulenstruktur im Inneren des Reaktors mit Katalysatorschüttung . . . . .	194
C.3	Schematisches Fließbild des zur Beschichtung verwendeten Sol-Gel-Prozesses	196
C.4	Viskosität verschiedener Sole zu verschiedenen Zeitpunkten (a) Sol ohne Base bei verschiedenen H <sub>2</sub> O-Anteilen, (b) Sol mit Base H <sub>2</sub> O-Anteil 70 % . . . . .	197
C.5	REM-Aufnahmen der Probe 700A (a) und 700B (b) (aufgenommen am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) des KIT) . . . . .	199

C.6	Mikrosonden Messung an Probe 700A (aufgenommen am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) des KIT)	200
C.7	Lichtbildaufnahmen der mit SiO <sub>2</sub> -beschichteten Plättchen (a) 800A_RT, (b) 800A_2E_RT, (c) 800A_3E_RT, (d) 800A_60, (e) 800A_2E_60, (f) 800A_3E_60, (g) 800A_80, (h) 800A_2E_80 und (i) 800A_3E_80	201
C.8	REM-Aufnahmen der Probe 800A_2E_80 nach der zweiten Beschichtung (Draufsicht) (a) 40-fache, (b) 150-fache, (c) 350-fache, (d) 1000-fache Vergrößerung (aufgenommen am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) des KIT)	203
C.9	REM-Aufnahmen der Probe 800A_2E_80 nach der zweiten Beschichtung (Seitenansicht) (a) 500-fache, (b) 1000-fache, (c) 2000-fache (Position Map 1), (d) 5000-fache (Position Map 2) Vergrößerung (aufgenommen am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) des KIT)	204
C.10	Mikrosonden Messung an Probe 800A_2E_80 Map 1 (Beam-Map: 10 kV, 20 nA, 2000-fach, 512 x 512, dwell 20 ms, aufgenommen am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) des KIT)	205
C.11	Mikrosonden Messung an Probe 800A_2E_80 Map 2 (Beam-Map: 10 kV, 20 nA, 5000-fach, 512 x 512, dwell 20 ms, aufgenommen am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) des KIT)	205

## Tabellenverzeichnis

2.1	Einfluss des Herstellungsprozesses des Silica auf die direkte Oxidation von CH <sub>4</sub> zu CH <sub>2</sub> O in der Literatur . . . . .	12
2.2	In der Literatur verwendete Reaktionspfade mit Bezug auf das in Abb.2.1 vorgeschlagene Reaktionsnetz . . . . .	19
3.1	Bezeichnung der mit Flusssäure behandelten Katalysatoren . . . . .	22
3.2	Detektierte Massenzahlen mit korrespondierenden Fluorkomponenten nach Barabash et al. [103] . . . . .	25
3.3	Ergebnisse der Charakterisierung der einzelnen Katalysatoren . . . . .	26
4.1	Ergebnisse der Blindaktivitätsmessung des mit Quarzglassplits befüllten Reaktors . . . . .	36
4.2	Methan- und Sauerstoffumsatz über der Standzeit der metallbeladenen Katalysatoren ( $t_{mod} = 200 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ , CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 60/10/30 Vol.-%, T=650 °C) . . . . .	38
4.3	Wiederholungsmessung für $t_{mod} = 80 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ nach einem Monat (T=675 °C, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 70/5/25 Vol.-%) . . . . .	39
5.1	Stöchiometrische Koeffizienten $\nu_{i,n}$ für das vorgestellte Reaktionsnetz . . . . .	63
5.2	Angepasste reaktionskinetische Parameter . . . . .	68
5.3	Vergleich der hier angepassten Reaktionsordnungen mit Werten aus der Literatur für einen SiO <sub>2</sub> -Katalysator bzw. einen mit Eisen beladenen Katalysator . . . . .	69
A.1	Spezifikationen der für die Präparation verwendeten Chemikalien . . . . .	125
A.2	Spezifikationen der verwendeten Gase . . . . .	125
A.3	Abmessungen des Glasreaktors . . . . .	139
A.4	Abmessungen des katalytischen Nachverbrenners . . . . .	139
A.5	Eingewogene Massen für die reaktionskinetische Untersuchung der verschiedenen Katalysatoren . . . . .	139
A.6	Gerätedaten GC 7820A . . . . .	140

A.7	Schaltzeiten der Ventilstellung (V1–V3) sowie die zugehörigen Betriebsparameter der Druckregler (PCMB 1 und 2) des GC 7820A. Aufbau siehe abb. A.11 . . . . .	141
A.8	Korrekturfaktoren bezüglich Stickstoff . . . . .	141
A.9	Retentionszeiten im Gaschromatogramm der zu analysierenden Substanzen	142
A.10	Stoffdaten für das Methan-, Sauerstoff- und Stickstoffgemisch zur Berechnung der Bodenstein-Zahl . . . . .	145
A.11	Daten zur Berechnung des Mears-Kriteriums nach Gln. (A.9) . . . . .	146
A.12	Stoffdaten und verwendete berechnete Werte zur Bestimmung der Konzentrationsgradienten . . . . .	147
A.13	Daten zur Berechnung der mittleren freien Weglänge . . . . .	149
A.14	Daten zur Berechnung des Weisz-Moduls . . . . .	149
A.15	Messung zur Stofftransportlimitierung. Variation von Katalysatormasse und Volumenstrom bei einer konstanten Verweilzeit (HF1-5min, T= 650 °C, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 60/10/30 Vol.-%) . . . . .	150
A.16	Messung zur Stofftransportlimitierung. Variation des Inertgases (HF1-5min, m= 0,4144 g, t <sub>mod</sub> = 125 kg·s· m <sup>-3</sup> , T= 625 °C, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 70/10/20 Vol.%) 151	
A.17	Ergänzende Ergebnisse zur O <sub>2</sub> -normierten Selektivität für HF1-5min bei t <sub>mod</sub> = 80 kg·s· m <sup>-3</sup> Wiederholungsmessung nach einem Monat (T= 675 °C, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 70/5/25 Vol.%) . . . . .	152
A.18	Kovarianzmatrix der in MATLAB ermittelten kinetischen Parameter (HF1-5min) . . . . .	163
B.1	Übersicht über den auf den präparierten Katalysatoren aufgetragenen Metallgehalt und die daraus resultierende Katalysatorbezeichnung, gemessen mittels ICP-OES . . . . .	174
B.2	Übersicht über die spezifischen Oberflächen und mittleren Porendurchmesser der untersuchten metallbeladenen Katalysatoren . . . . .	176
B.3	Massenverlust unterhalb und oberhalb von 200 °C, bestimmt mittels TGA .	176
B.4	Stoffmengenanteile des Nieder- und Hochtemperatur-Peaks für die Katalysatoren nach den reaktionstechnischen Messungen und Vergleich mit den Ergebnissen nach An et al. [73] . . . . .	181
B.5	Vergleich des 0,2 Gew.-% Cu-Imp und des 0,5 Gew.-% Fe-Imp Katalysators (T= 650 °C, H <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 60-10-30 Vol.-%, m= 0,3 g . . . . .	184
B.6	Vergleich des von An et al. [73] untersuchten CuO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> -Katalysator mit dem in dieser Arbeit untersuchten SFRD-Katalysator bei 625 °C . . . . .	191



---

C.1	Bestimmung der Eigenaktivität des Mikroreaktor-Materials bei verschiedenen Temperaturen ( $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 60/10/30\text{Vol.-%}$ , $\dot{V}_{NTP} = 42 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) . . .	194
C.2	Spezifikationen der für die Beschichtung verwendeten Chemikalien . . . . .	195
C.3	Untersuchte Sol-Zusammensetzungen für die Mikroreaktor-Beschichtung . .	196
C.4	Einfluss des Wassergehalts auf den Zeitpunkt der Gelierung . . . . .	198
C.5	Einfluss des Sol-Rezepts auf die Schichtdicke bei 700 °C Vorbehandlungs- bzw. Kalzinierungstemperatur . . . . .	198
C.6	Einfluss des Sol-Rezepts auf die Schichtdicke bei 800 °C Vorbehandlungs-/ Kalzinierungstemperatur . . . . .	200
C.7	Einfluss der Trocknungstemperatur und der Verdünnung des fertigen Sols auf die Schichtdicke bei 800 °C Vorbehandlungs-/Kalzinierungstemperatur .	202



## Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

### Lateinische Buchstaben

Größe	Bezeichnung	Einheit
A	Fläche	m <sup>2</sup>
$A_{BET}$	massenspezifische Fläche	m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
Bo	Bodenstein-Zahl	-
$C_i$	Konzentration der Spezies i	mol·l <sup>-1</sup>
$C_{i,sim}$	modellierte Konzentration der Spezies i	mol·l <sup>-1</sup>
$C_{i,exp}$	gemessene Konzentration der Spezies i	mol·l <sup>-1</sup>
d	Durchmesser	mm
$d_{pore}$	Porendurchmesser	m
$d_p$	Partikeldurchmesser	mm
$d_R$	Reaktordurchmesser	mm
$D_{12}$	Binärer Diffusionskoeffizient	m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>
$D_{eff}$	effektiver Diffusionskoeffizient	m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>
e	Abweichung gemessener und modellierter Konzentration	mol·l <sup>-1</sup>
$E_A$	Aktivierungsenergie	kJ·mol <sup>-1</sup>
$E_{A,n}$	Aktivierungsenergie des n-ten Reaktionsschritts	kJ·mol <sup>-1</sup>
f	Korrekturfaktor	-
F	Zielfunktion der Modellierung	mol·l <sup>-1</sup>
h	Schichtdicke	m
i	Substanz	-
j	Edukt: CH <sub>4</sub> bzw. O <sub>2</sub>	-
$\vec{J}$	Jakobi Matrix	-
$k_{n,\infty}$	Frequenzfaktor für massenspez. Reaktionsgeschwindigkeit	m <sup>3</sup> ·(kg·s) <sup>-1</sup> ·(mol·m <sup>-3</sup> ) <sup>-(<math>\alpha_{ges}-1</math>)</sup>
k	Geschwindigkeitskonstante	m <sup>3</sup> ·(kg·s) <sup>-1</sup> ·(mol·m <sup>-3</sup> ) <sup>-(<math>\alpha_{ges}-1</math>)</sup>
l	Länge	m
m	Masse	kg
$m_{kat}$	Katalysatormasse	kg
$\dot{m}$	Massenstrom	kg·s <sup>-1</sup>
M	Molmasse	kg·mol <sup>-1</sup>
N	Stoffmenge	mol
$\dot{N}$	Stoffmengenstrom	mol·s <sup>-1</sup>
$N_A$	Avogadrozahl	mol <sup>-1</sup>
n	Anzahl an Reaktionsschritten	-
$p_R$	Reaktordruck	bar
$Pe_{ax,P}$	Axiale Peclet-Zahl	-

Größe	Bezeichnung	Einheit
Re	Reynolds-Zahl	-
R	Ideale Gaskonstante	$\text{kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$
$r_V$	volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
$r_n$	massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit des n-ten Reaktionsschritts	$\text{mol} \cdot (\text{kg} \cdot \text{s})^{-1}$
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute	$\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
Sc	Schmidt-Zahl	-
$S_i$	Selektivität einer Spezies i	%
$S_i, C$	kohlenstoff-normierte Selektivität einer Spezies i	%
$S_i, O$	sauerstoff-normierte Selektivität einer Spezies i	%
$^K S_i$	Kornselektivität einer Spezies i	%
$^R S_i$	Reaktorselectivität einer Spezies i	%
$T_R$	Reaktortemperatur	$^{\circ}\text{C}$
t	Zeit	min
$t_{\text{mod}}$	modifizierte Verweilzeit	$\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$
$\bar{u}_0$	mittlere Leerrohrgeschwindigkeit	$\text{m s}^{-1}$
u	Geschwindigkeit	$\text{m s}^{-1}$
V	Volumen	$\text{m}^3$
dV	differentielles Volumenelement	$\text{m}^3$
$\vec{V}$	Varianz-Kovarianz-Matrix	-
$\dot{V}_{NTP}$	Volumenstrom bei Normbed.	$\text{ml min}^{-1}$
$\dot{V}(p_R, T_R)$	Volumenstrom bei Reaktionsbed. am Reaktoreingang	$\text{ml min}^{-1}$
WZ	Weisz-Zahl	-
$w_{\text{H}_2\text{O}, \text{physisorbiert}}$	Massenanteil physisorbiertes Wasser	Gew.-%
$X_j$	Umsatz der Spezies j	%
$Y_i$	Ausbeute Spezies i	%
$y_i$	Volumenanteil Spezies i in der Gasphase	Vol.-%

---

## Griechische Buchstaben

Größe	Bezeichnung	Einheit
$\alpha_i, n$	Teilordnung	-
$\beta$	Heizrate	$^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
$\beta_G$	Stoffübergangskoeffizient	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
$\gamma$	Abscheidegrad	-
$\varepsilon_C$	Kohlenstoffzahl	-
$\varepsilon_O$	Sauerstoffzahl	-
$\eta_f(p_R, T_R)$	dynamische Viskosität des Fluids	$\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$
$\nu_f(p_R, T_R)$	kinematische Viskosität des Fluids	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\nu_i$	Stöchiometrischer Koeffizient für Spezies i	-
$\rho$	Dichte	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$\rho_{OH}$	Silanolgruppendichte	$\text{nm}^{-2}$
$\sigma_i$	differentielle Selektivität Spezies i	-
$\sigma_0$	Varianz	-
$\nu_i$	Diffusionsvolumen Stoff i	-

---

## Abkürzungen

<b>Größe</b>	<b>Bezeichnung</b>
APTES	Aminopropyltriethoxysilan
Al	Aluminium
BASF	Badische Anilin und Soda Fabrik
BET	Brunauer Emmet Teller
BJH	Barret Joyner Halenda
CO	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
CH <sub>4</sub>	Methan
CH <sub>2</sub> O	Formaldehyd
CH <sub>3</sub> OH	Methanol
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Ethen
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethan
Cu	Kupfer
CuO <sub>x</sub>	Kupferoxid
Fe	Eisen
FeO <sub>x</sub>	Eisenoxid
GC	Gaschromatograph
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
H <sub>2</sub> O	Wasser
He	Helium
HF	Flusssäure
ICP	Inductivly Coupled Plasma
Kat	Katalysator
KNV	Katalytischer Nachverbrenner
MoO <sub>x</sub>	Molybdänoxid
MS	Massenspektrometer
N <sub>2</sub>	Stickstoff
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
PFR	Plug Flow Reactor
REM	Rasterelektronen-Mikroskop
R	Reaktor
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute
SFRD	Supercritical Fluid Reactive Deposition
SiO <sub>2</sub>	Siliziumdioxid
TCD	Thermal Conductivity Detector
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPD	Temperatur-Programmierte-Desorption
TPO	Temperatur-Programmierte-Oxidation
TPR	Temperatur-Programmierte-Reduktion
VO <sub>x</sub>	Vanadiumoxid
VE	Vollentsalzt
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

## Literaturverzeichnis

- [1] BRITISCH PETROL: Energy Ourlook 2013. (2013)
- [2] EXXON MOBIL: The Outlook for Energy: A View to 2040. (2014)
- [3] NASHAN, P.: Process for the production of formaldehyde from methane. In: *Patent-Nr. US2102160* Gutehoffnungshuette Oberhausen AG (1937)
- [4] ARUTYUNOV, V. S. ; KRYLOV, O. V.: Oxidative conversion of methane. In: *Russian Chemical Reviews* 74 (2005), Nr. 12, S. 1111–1137
- [5] ARUTYUNOV, V.: Low scale direct methane to methanol-Modern status and future prospects. In: *Catalysis Today* 215 (2013), S. 243–250
- [6] PERIANA, R. A. ; TAUBE, D. J. ; GAMBLE, S. ; TAUBE, H. ; SATOH, T. ; FUJII, H.: Platinum catalysts for the high-yield oxidation of methane to a methanol derivative. In: *Science* 280 (1998), Nr. 5363, S. 560–564
- [7] ARUTYUNOV, V. S.: The role of pressure in partial oxidation of methane. In: *Russian Chemical Bulletin* 51 (2002), S. 2170–2175
- [8] ARENA, F. ; FRUSTERI, F. ; PARMALIANA, A. ; GIORDANO, N.: Temperature-Programmed Reaction - a Powerful and Reliable Method for Catalyst Testing in the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde. In: *Applied Catalysis A - General* 125 (1995), Nr. 1, S. 39–59
- [9] PATCAS, F. C. ; KRAUSHAAR-CZARNETZKI, B.: Method for oxidizing methane to formaldehyde. In: *Patent-Nr. WO2006/042712 A1* (2006)
- [10] DU, G. ; LIM, S. ; Y. YANG ; WANG, C. ; PFEFFERLE, L. ; HALLER, G. L.: Catalytic performance of vanadium incorporated MCM-41 catalysts for the partial oxidation of methane to formaldehyde. In: *Applied Catalysis A* 302 (2006), S. 48–61
- [11] HERMAN, R. G. ; SUN, Q. ; SHI, C. L. ; KLIER, K. ; WANG, C. B. ; HU, H. C. ; WACHS, I. E. ; BHASIN, M. M.: Development of active oxide catalysts for the direct oxidation of methane to formaldehyde. In: *Catalysis Today* 37 (1997), Nr. 1, S. 1–14

- [12] HOLM, M. M. ; REICHL, E.H.: The Oxidation of Methane. Technical report- Field Intelligence Agency / U.S. Office of Military Government for Germany. 1947 (1085). – Forschungsbericht
- [13] RÖMPP: *Römp online: Der effizientere Zugriff auf das Wissen der Chemie.* <http://www.roempp.com>. Version: 2013
- [14] SASTRE, F. ; FORNES, V. ; CORMA, A. ; GARCIA, H.: Selective, room-temperature transformation of methane to C1 oxygenates by deep UV photolysis over zeolites. In: *Journal of the American Chemical Society* 6 (2011)
- [15] KHOKHAR, M. D. ; SHUKLA, R. S. ; JASRA, R. V.: Selective oxidation of methane by molecular oxygen catalyzed by a bridged binuclear Ruthenium complex at moderate pressures and ambient temperature. In: *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 299 (2009), Nr. 1-2, S. 108–116
- [16] TAYLOR, C. E. ; ANDERSON, R. R. ; NOCETI, R. P.: Activation of methane with organopalladium complexes. In: *Catalysis Today* 35 (1997), S. 407–413
- [17] MERKX, M. ; KOPP, D. A. ; SAZINSKY, M. H. ; BLAZYK, J. L. ; MULLER, J. ; LIP-PARD, S. J.: Dioxygen Activation and Methane Hydroxylation by Soluble Methane Monooxygenase: A Tale of Two Irons and Three Proteins. In: *Angewandte Chemie International Edition* 40 (2001), Nr. 15, S. 2782–2807
- [18] DUNFIELD, P. F. ; YURYEV, A. ; SENIN, P. ; SMIRNOVA, A. V. ; STOTT, M. B. ; HOU, S. ; LY, B. ; SAW, J. H. ; ZHOU, Z. ; REN, Y. ; WANG, J. ; MOUNTAIN, B. W. ; CROWE, M. A. ; WEATHERBY, T. M. ; BODELIER, P. L. ; LIESACK, W. ; FENG, L. ; WANG, L. ; ALAM, M.: Methane oxidation by an extremely acidophilic bacterium of the phylum Verrucomicrobia. In: *Nature* 450 (2007), Nr. 7171, S. 879–82
- [19] MARKOWSKA, A. ; MICHALKIEWICZ, B.: Biosynthesis of methanol from methane by *Methylosinus trichosporium* OB3b. In: *Chemical Papers* 63 (2009), Nr. 2, S. 105–110
- [20] CHEPAIKIN, E. G. ; BEZRUCHENKO, A. P. ; MENCHIKOVA, G. N. ; MOISEEVA, N. I. ; GEKHMAN, A. E. ; MOISEEV, I. I.: Oxidative functionalization of methane in the presence of a homogeneous rhodium-copper-chloride catalytic system: Transformation of acetic and propionic acids as solvent components. In: *Petroleum Chemistry* 51 (2011), Nr. 2, S. 133–142



- [21] CHEN, L.: Methane Oxidation over a  $V_2O_5$  Catalyst in the Liquid Phase. In: *Energy & Fuels* 2006 (2006), Nr. 20, S. 915–918
- [22] PERIANA, R. A. ; TAUBE, D. J. ; EVITT, E.R. ; LOEFFLER, D.G. ; WENTRCEK, P.R. ; VOSS, G. ; MASUDA, T.: A Mercury-Catalyzed, High-Yield System for the Oxidation of Methane to Methanol. In: *Science* 259 (1993), S. 340–344
- [23] ARUTYUNOV, V. S.: Recent Results on Fast Flow Gas-Phase Partial Oxidation of Lower Alkanes. In: *Journal of Natural Gas Chemistry* 13 (2004), S. 10–22
- [24] RANZI, E. ; SOGARO, A. ; GAFFURI, P. ; PENNATI, G. ; FARAVELLI, T.: A Wide-Range Modeling Study of Methane Oxidation. In: *Combustion Science and Technology* 96 (1994), Nr. 4-6, S. 279–325
- [25] CHELLAPPA, A. S. ; FUANGFOO, S. ; VISWANATH, D. S.: Homogeneous Oxidation of Methane to Methanol: Effect of  $CO_2$ ,  $N_2$ , and  $H_2$  at High Oxygen Conversions. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36 (1997), Nr. 5, S. 1401–1409
- [26] GESSER, H. D. ; HUNTER, N. R. ; MORTON, L.: Direct Conversion of Natural Gas to Methanol by Controlled Oxidation. In: *Patent-Nr. US4618732A* (1986), S. 12
- [27] ZHANG, Q. J. ; HE, D. H. ; LI, J. L. ; XU, B. Q. ; LIANG, Y. ; ZHU, Q. M.: Comparatively high yield methanol production from gas phase partial oxidation of methane. In: *Applied Catalysis A-General* 224 (2002), Nr. 1-2, S. 201–207
- [28] FENG, W. ; KNOPF, F. C. ; DOOLEY, K. M.: Effects of Pressure, Third Bodies, and Temperature Profiling on the Noncatalytic Partial Oxidation of Methane. In: *Energy and Fuels* 8 (1994), Nr. 4
- [29] BJORKLUND, M. C. ; CARR, R. W.: Enhanced methanol yields from the direct partial oxidation of methane in a simulated countercurrent moving bed chromatographic reactor. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41 (2002), Nr. 25, S. 6528–6536
- [30] ZHANG, J. ; BURKLE-VITZTHUM, V. ; MARQUAIRE, P.M. ; WILD, G. ; COMMENGE, J.M.: Direct conversion of methane in formaldehyde at very short residence time. In: *Chemical Engineering Science* 66 (2011), S. 6331–6340
- [31] OTSUKA, K. ; TAKAHASHI, R. ; AMAKAWA, K. ; YAMANAKA, I.: Partial oxidation of light Alkanes by  $NO_x$  in the gas phase. In: *Catalysis Today* 1 (1998), S. 23–25

- [32] OTSUKA, K. ; TAKAHASHI, R. ; YAMANAKA, I.: Oxygenates from light alkanes catalyzed by NO<sub>x</sub> in the gas phase. In: *Journal of Catalysis* 185 (1999), S. 182
- [33] HAN, L. B. ; TSUBOTA, S. ; HARUTA, M.: Effect of the Addition of Nitrogen Dioxide on the Gas-Phase Partial Oxidation of Methane with Oxygen under Normal Pressures. In: *Catalysis Letters* 24 (1995), Nr. 10, S. 931–932
- [34] ZHANG, J. ; BURKLE-VITZTHUM, V. ; MARQUAIRE, P.M.: NO<sub>2</sub>-promoted oxidation of methane to formaldehyde at very short residence time- Part II: Kinetic modeling. In: *Chemical Engineering Journal* 197 (2012), S. 123–134
- [35] TENG, Y. ; SAKURAI, H. ; TABATA, K. ; SUZUKI, E.: Methanol formation from methane partial oxidation in CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-NO gaseous phase at atmospheric pressure. In: *Applied Catalysis A* 190 (2000), S. 283–289
- [36] YAN, Z. ; XIAO, C. ; KOU, Y.: NO<sub>x</sub>-catalyzed gas-phase activation of methane: in situ IR and mechanistic studies. In: *Catalysis Letters* 85 (2003), S. 135–138
- [37] MCCONKEY, B. H. ; WILKINSON, P. R.: Oxidation of Methane to Formaldehyde in a Fluidized Bed Reactor. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 6 (1967), Nr. 4, S. 436–440
- [38] ZALC, J. M. ; GREEN, W. H. ; IGLESIA, E.: NO<sub>x</sub>-Mediated Homogeneous Pathways for the Synthesis of Formaldehyde from CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> Mixtures. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (2006), S. 2677–2688
- [39] SEN, A. ; LIN, M.: NO<sub>x</sub>-Catalyzed Partial Oxidation of methane and Ethane to Formaldehyde by Dioxygen. In: *Natural Gas Conversion* 6 (2001), S. 227–229
- [40] BURCH, R. ; SQUIRE, G. D. ; TSANG, S. C.: Direct Conversion of Methane into Methanol. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 85 (1989), Nr. 10, S. 3561–3568
- [41] DE WINNE, H. ; JACOBS, P. ; SELS, B. ; VERMEIREN, W.: Process for the selective oxidation of methane. In: *Patent-Nr. US2010/0280289A1* Total Petrochemicals (2010)
- [42] EGERTON, Sir A. ; MINKOFF, G.J. ; SALLOJA, K.C.: The slow oxidation of methane-the role of the surface on the course of the oxidation of methane. In: *Combustion and Flame* 1 (1957), S. 25–52

- [43] KASTANAS, G. N. ; TSIGDINOS, G. A. ; SCHWANK, J.: Selective Oxidation of Methane over Vycor Glass, Quartz Glass and Various Silica, Magnesia and Alumina Surfaces. In: *Applied Catalysis* 44 (1988), Nr. 1-2, S. 33–51
- [44] CHEANEY, D.E. ; WALSH, A.D.: Hydrofluoric Acid Treatment of Silica and Pyrex Vessels Used for Combustion Studies. In: *Fuel* 35 (1956), S. 258–260
- [45] PARMALIANA, A. ; FRUSTERI, F. ; MICELI, D. ; MEZZAPICA, A. ; SCURELL, M. S. ; GIORDANO, N.: Factors controlling the reactivity of the silica surface in methane partial oxidation. In: *Applied Catalysis A* 78 (1991), S. L7–L12
- [46] ERDOHELYI, A. ; NEMETH, R. ; HANCZ, A. ; OSZKO, A.: Partial oxidation of methane on potassium-promoted  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  and on  $\text{K}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$  catalysts. In: *Applied Catalysis A: General* 211 (2001), Nr. 1, S. 109–121
- [47] DRISCOLL, D. J. ; MARTIR, W. ; WANG, J. X. ; LUNSFORD, J. H.: Formation of Gas-Phase Methyl Radicals over MgO. In: *Journal of the American Chemical Society* 107 (1985), Nr. 1, S. 58–63
- [48] GALLAS, J. P. ; GOUPIL, J. M. ; VIMONT, A. ; LAVALLEY, J. C. ; GIL, B. ; GILSON, J. P. ; MISERQUE, O.: Quantification of Water and Silanol Species on Various Silicas by Coupling IR Spectroscopy and in-Situ Thermogravimetry. In: *Langmuir* 25 (2009), S. 5825–5834
- [49] ULLMAN: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Silica*. Bd. 6. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008
- [50] ZHURAVLEV, L. T.: Abstracts of Papers. In: ILER, R.K. (Hrsg.): *Memorial Symposium on the Colloid Chemistry of Silica* Bd. Paper no. 93, 1990
- [51] BANARES, M. A. ; RODRIGUEZ RAMOS, I. ; GUERRERO-RUIZ, A. ; FIERRO, J. L. G.: Mechanistic aspects of the selective oxidation of methane to C1-Oxygenates over  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  catalysts in a single catalytic step. In: *10th International Congress on Catalysis* 75 (1992), S. 1131–1144
- [52] PERMENOV, D. G. ; RADZIG, V. A.: Mechanisms of Heterogeneous Processes in the System  $\text{SiO}_2 + \text{CH}_4$ : I. Methane Chemisorption on a Reactive Silica Surface. In: *Kinetics and catalysis* 45 (2004), S. 14–23
- [53] LOW, M. J. D.: Reactive Silica VI. Evidence for the Existence of a dual reaction center involving Si-O Pairs. In: *Journal of Catalysis* 32 (1974), S. 103–107

- [54] SUN, Q. ; HERMAN, R. G. ; KLIER, K.: Selective oxidation of methane with air over silica catalysts. In: *Catalysis Letters* 16 (1992), S. 251–261
- [55] MORROW, B. A. ; CODY, I. A.: Infrared Studies of Reactions on Oxide Surfaces. 5. Lewis Acid Sites on Dehydroxylated Silica. In: *Journal of Physical Chemistry* 80 (1976), Nr. 18, S. 1995–1998
- [56] RADTSIG, V. A.: Overton-Region IR Registration of Groups on the Silica Surface. In: *Kinetics and catalysis* 42 (2001), S. 46–54
- [57] BOBROVA, I. I. ; BOBROV, N. N. ; SIMONOVA, L. G. ; PARMON, V. N.: Direct catalytic oxidation of methane to formaldehyde: New investigation opportunities provided by an improved flow circulation method. In: *Kinetics and catalysis* 48 (2007), Nr. 5, S. 676–692
- [58] GARIBYAN, T. A. ; MARGOLIS, L. Y.: Heterogeneous-Homogeneous Mechanism of Catalytic Oxidation. In: *Catalysis Reviews* 31 (1989), Nr. 4, S. 355–384
- [59] PARMALIANA, A. ; ARENA, F. ; FRUSTERI, F. ; MICELI, D. ; SOKOLOVSKII, V.: On the nature of active sites of silica based oxide catalysts in the partial oxidation of methane to formaldehyde. In: *Catalysis Today* 24 (1995), S. 231–236
- [60] ARENA, F. ; FRUSTERI, F. ; PARMALIANA, A.: Modelling the partial oxidation of methane to formaldehyde on silica catalyst. In: *Applied Catalysis A-General* 197 (2000), Nr. 2, S. 239–246
- [61] MCCORMICK, R. L. ; AL-SAHALI, M. B. ; ALPTEKIN, G. O.: Partial oxidation of methane, methanol, formaldehyde, and carbon monoxide over silica: global reaction kinetics. In: *Applied Catalysis A* 226 (2002), S. 129–138
- [62] BURNEAU, A. ; BARRES, O. ; GALLAS, J. P. ; LAVALLEY, J. C.: Comparative Study of the Surface Hydroxyl Groups of Fumed and Precipitated Silicas. 2. Characterization by Infrared Spectroscopy of the Interactions with Water. In: *Langmuir* 6 (1990), S. 1364–1372
- [63] GALLAS, J. P. ; LAVALLEY, J. C. ; BURNEAU, A. ; BARRES, O.: Comparative Study of the Surface Hydroxyl Groups of Fumed and Precipitated Silicas. 4. Infrared Study of Dehydroxylation by Thermal Treatments. In: *Langmuir* 7 (1991), S. 1235–1240
- [64] PARMALIANA, A. ; SOKOLOVSKII, V. ; MICELI, D. ; ARENA, F. ; GIORDANO, N.: On the Nature of the Catalytic Activity of Silica-Based Oxide Catalysts in the

- Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde with O<sub>2</sub>. In: *Journal of Catalysis* 148 (1994), S. 514–523
- [65] MAKOWSKI, W. ; LOJEWSKA, J. ; DZIEMBAJ, R.: TPR and TPD Studies of Vanadia/Silica Catalysts for Selective Oxidation of Methane To Formaldehyde. In: *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 83 (2004), S. 121–128
- [66] ARENA, F. ; TORRE, T. ; VENUTO, A. ; FRUSTERI, F. ; MEZZAPICA, A. ; PARMALIANA, A.: Tailoring effective FeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts in methane to formaldehyde partial oxidation. In: *Catalysis Letters* 80 (2002), Nr. 1-2, S. 69–72
- [67] HE, J. L. ; LI, Y. ; AN, D. L. ; ZHANG, Q. H. ; WANG, Y.: Selective oxidation of methane to formaldehyde by oxygen over silica-supported iron catalysts. In: *Journal of natural gas Chemistry* 18 (2009), Nr. 3, S. 288–294
- [68] FAJARDO, C. A. G. ; NIZNANSKY, D. ; N'GUYEN, Y. ; COURSON, C. ; ROGER, A. C.: Methane selective oxidation to formaldehyde with Fe-catalysts supported on silica or incorporated into the support. In: *Catalysis Communications* 9 (2008), Nr. 5, S. 864–869
- [69] WANG, C. B. ; HERMAN, R. G. ; SHI, C. ; SUN, Q. ; ROBERTS, J. E.: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> xerogels for methane oxidation to oxygenates: preparation, characterization, and catalytic properties. In: *Applied Catalysis A* 247 (2003), S. 321–333
- [70] ZHANG, Q. ; LI, Y. ; AN, D. ; WANG, Y.: Catalytic behaviour and kinetic features of Fe<sub>x</sub>/SBA-15 catalyst for selective oxidation of methane by oxygen. In: *Applied Catalysis A* 356 (2009), S. 103–111
- [71] MICELI, D. ; ARENA, F. ; PARMALIANA, A. ; SCURRELL, M. S. ; SOKOLOVSKII, V.: Effect of the metal oxide loading on the activity of silica supported MoO<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts in the selective partial oxidation of methane. In: *Catalysis Letters* 18 (1993), S. 283–288
- [72] ARENA, F. ; FRUSTERI, F. ; PARMALIANA, A.: Structure and dispersion of supported-vanadia catalysts. Influence of the oxide carrier. In: *Applied Catalysis A - General* 176 (1999), Nr. 2, S. 189–199
- [73] AN, D. L. ; ZHANG, Q. H. ; WANG, Y.: Copper grafted on SBA-15 as efficient catalyst for the selective oxidation of methane by oxygen. In: *Catalysis Today* 157 (2010), Nr. 1-4, S. 143–148

- [74] ARENA, F. ; GATTI, G. ; MARTRA, G. ; COLUCCIA, S. ; STIEVANO, L. ; SPADARO, L. ; FAMULARI, P. ; PARMALIANA, A.: Structure and reactivity in the selective oxidation of methane to formaldehyde of low-loaded FeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts. In: *Journal of Catalysis* 231 (2005), Nr. 2, S. 365–380
- [75] YAMADA, Y. ; UEDA, A. ; SHIOYAMA, H. ; KOBAYASHI, T.: High throughput experiments on methane partial oxidation using molecular oxygen over silica doped with various elements. In: *Applied Catalysis A* 254 (2003), S. 45–58
- [76] BERNDT, H. ; MARTIN, A. ; BRUECKNER, A. ; SCHREIER, E. ; MUELLER, D. ; KOSSLICK, H. ; WOLF, G.-U. ; LUECKE, B.: Structure and Catalytic Properties of VO<sub>x</sub>/MCM Materials for the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde. In: *Journal of Catalysis* 191 (2000), S. 384–400
- [77] KARTHEUSER, B. ; HODNETT, B. K.: Relationship between Dispersion of Vanadia on Silica Catalysts and Selectivity in the Conversion of Methane into Formaldehyde. In: *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 13 (1993), S. 1093–1094
- [78] PIROVANO, C. ; SCHOENBORN, E. ; WOHLRAB, S. ; KALEVARU, V. N. ; MARTIN, A.: On the performance of porous silica supported VO<sub>x</sub> catalysts in the partial oxidation of methane. In: *Catalysis Today* 192 (2012), S. 20–27
- [79] LOU, Y. ; TANG, Q. ; WANG, H. ; CHIA, B. ; YANG, Y. ; WANG, Y.: Selective oxidation of methane to formaldehyde by oxygen over SBA-15-supported molybdenum oxides. In: *Applied Catalysis A* 350 (2008), S. 118–125
- [80] ARENA, F. ; GATTI, G. ; STIEVANO, L. ; MARTRA, G. ; COLUCCIA, S. ; FRUSTERI, F. ; SPADARO, L. ; PARMALIANA, A.: Activity pattern of low-loaded FeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts in the selective oxidation of C1 and C3 alkanes with oxygen. In: *Catalysis Today* 117 (2006), Nr. 1-3, S. 75–79
- [81] LI, Y. ; AN, D. L. ; ZHANG, Q. H. ; WANG, Y.: Copper-catalyzed selective oxidation of methane by oxygen: Studies on catalytic behavior and functioning mechanism of CuO<sub>x</sub>/SBA-15. In: *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), Nr. 35, S. 13700–13708
- [82] LI, Y. ; CHEN, S. ; ZHANG, Q. ; WANG, Y.: Copper-catalyzed Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde by Oxygen. In: *Chemistry Letters* 35 (2006), S. 572–573

- [83] WANG, Y. ; YANG, W. ; YANG, L. ; WANG, X. ; ZHANG, Q.: Iron-containing heterogeneous catalysts for partial oxidation of methane and epoxidation of propylene. In: *Catalysis Today* 117 (2006), S. 156–162
- [84] AOKI, K. ; OHMAE, M. ; NANBA, T. ; TAKEISHI, K. ; AZUMA, N. ; UENO, A. ; OHFUNE, H. ; HAYASHI, H. ; UDAGAWA, Y.: Direct conversion of methane into methanol over MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst in an excess amount of water vapor. In: *Catalysis Today* 45 (1998), Nr. 1-4, S. 29–33
- [85] MARTIN-JIMENEZ, F. ; BLASCO, J. M. ; ALEMANY, L. J. ; BANARES, M. A. ; FARALDOS, M. ; PENA, M. A. ; FIERRO, J. L. G.: A highly active silica(silicon)-supported vanadia catalyst for C1 oxygenates and hydrocarbon production from partial oxidation of methane. In: *Catalysis Letters* 33 (1995), Nr. 3-4, S. 279–289
- [86] BANARES, M. A. ; SPENCER, N. D. ; JONES, M.D. ; WACHS, I. E.: Effect of Alkali metal Cations on the Structure of Mo(VI)/SiO<sub>2</sub> catalysts and Its relevance to the Selective Oxidation of Methane and Methanol. In: *Journal of Catalysis* 146 (1994), S. 204–210
- [87] SPENCER, N. D. ; PEREIRA, C. J. ; GRASSELLI, R. K.: The effect of sodium on the MoO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-catalyzed partial oxidation of methane. In: *Journal of Catalysis* 126 (1990), S. 546–554
- [88] ARENA, F. ; GIORDANO, N. ; PARMALIANA, A.: Working Mechanism of Oxide Catalysts in the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde: II. Redox Properties and Reactivity of SiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> Systems. In: *Journal of Catalysis* 167 (1997), S. 66–76
- [89] BANARES, M. A. ; CARDOSO, J. H. ; HUTCHINGS, G. J. ; CORREA BUENO, J. M. ; FIERRO, J. L. G.: Selective oxidation of methane to methanol and formaldehyde over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst. Role of NO in the gas phase. In: *Catalysis Letters* 56 (1998), Nr. 2/3, S. 149–153
- [90] BARBERO, J. A. ; ALVAREZ, M. C. ; BANARES, M. A. ; PEREIRA, M. A. ; FIERRO, J. L. G.: Breakthrough in the direct conversion of methane into C1-oxygenates. In: *Chemical Communications* 6 (2002), Nr. 11, S. 1184–1185
- [91] YU, L. ; YUAN, S. ; WU, Z. ; WAN, J. ; GONG, M. ; PAN, G. ; CHEN, Y.: Partial oxidation of methane into formaldehyde on a catalysis-separation reactor. In: *Applied Catalysis A: General* 171 (1998), Nr. 2, S. L171–L175

- [92] AMIRIDIS, Michael D. ; REKOSKE, James E. ; DUMESIC, James A. ; RUDD, Dale F. ; SPENCER, Nicholas D. ; PEREIRA, Carmo J.: Simulation of methane partial oxidation over silica-supported MoO<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. In: *Aiche Journal* 37 (1991), Nr. 1, S. 87–97
- [93] SPENCER, N. D.: Partial Oxidation of Methan to Formaldehyde by Means of Molecular Oxygen. In: *Journal of Catalysis* 109 (1988), S. 187–197
- [94] OHLER, N. ; BELL, A. T.: Selective oxidation of methane over MoO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>: isolation of the kinetics of reactions occurring in the gas phase and on the surfaces of SiO<sub>2</sub> and MoO<sub>x</sub>. In: *Journal of Catalysis* 231 (2005), S. 115–130
- [95] ARENA, F. ; FRUSTERI, F. ; MICELI, D. ; PARMALIANA, A. ; GIORDANO, N.: Mechanistic Evidence of the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde over Silica-Based Oxide Catalysts by Temperature-Programmed Reaction Studies. In: *Catalysis Today* 21 (1994), Nr. 2-3, S. 505–512
- [96] KORANNE, M. M. ; JR, J. G. G. ; MARCELINA, G.: Secondary Oxygen Exchange Reactions During the Partial Oxidation of Methane. In: *Studies in Surface Science and Catalysis* 75 (1993), S. 219–230
- [97] BANARES, M. A. ; ALEMANY, L. J. ; GRANADOS, M. L. ; FARALDOS, M. ; FIERRO, J. L. G.: Partial oxidation of methane to formaldehyde on silica-supported transition metal oxide catalysts. In: *Catalysis Today* 33 (1997), Nr. 1-3, S. 73–83
- [98] NGUYEN, L. D. ; LORIDANT, S. ; LAUNAY, H. ; PIGAMO, A. ; DUBOIS, J. L. ; MILLET, J. M. M.: Study of new catalysts based on vanadium oxide supported on mesoporous silica for the partial oxidation of methane to formaldehyde: Catalytic properties and reaction mechanism. In: *Journal of Catalysis* 237 (2006), S. 38–48
- [99] SCHWITTAY, C.: *Oxidative Umwandlung von Methan zu Formaldehyd und Ethylen in einem Reaktor-Separator System*, Universität Karlsruhe, Diss., 2002
- [100] PATCAS, F.: *C<sub>1</sub>-Oxygenate aus Methan (Interner Bericht)*. 2006
- [101] BRUNAUER, S. ; EMMET, P. H. ; TELLER, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. In: *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938), S. 309–319
- [102] BARRET, E. ; JOYNER, E. ; HALENDA, P. P.: The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. In: *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951), S. 373–380



- [103] BARABASH, R. M. ; ZAITSEV, V. N. ; KOVALCHUK, T. V. ; SFIHI, H. ; FRAISSARD, J.: Low-Temperature Fluorination of Silica by a Nonaqueous Solution of  $\text{NH}_4\text{F}$ . In: *The Journal of Physical Chemistry A* 107 (2003), Nr. 22, S. 4497–4505
- [104] LATASTE, E. ; DEMOURGUES, A. ; LECLERC, H. ; GOUPIL, J. M. ; VIMONT, A. ; DURAND, E. ; LABRUGERE, C. ; BENALLA, H. ; TRESSAUD, A.: Access to Highly Fluorinated Silica by Direct  $\text{F}_2$  Fluorination: Chemical Compositions and FTIR Investigations. In: *Journal of Physical Chemistry* 112 (2008), S. 10943–10951
- [105] HUNGER: *Persönliche Mitteilung*. 2012
- [106] BARTH, R. T. ; BALLOU, E. V.: Determination of Acid Sites on Solid Catalysts by Ammonia Gas Adsorption. In: *Analytical Chemistry* 33 (1961), Nr. 8, S. 1080–1084
- [107] THIEL-BOEHM, A.: *Explosionsgrenzen methanhaltiger Brenngassgemische: Experimentelle Bestimmung und Simulation*. Bd. 3. VDI Verlag, 1991
- [108] RIEKERT, L.: Observation and Quantification of Acitivity and Selectivity of Solid Catalysts. In: *Applied Catalysis* 15 (1985), S. 89–102
- [109] ALVAREZ-GALVAN, M. C. ; MOTA, N. ; OJEDA, M. ; ROJAS, S. ; NAVARRO, R. M. ; FIERRO, J. L. G.: Direct methane conversion routes to chemicals and fuels. In: *Catalysis Today* 171 (2011), Nr. 1, S. 15–23
- [110] CHEN, Q. ; HOEBINK, J. H. B. J. ; MARIN, G. B.: Kinetics of the oxidative coupling of methane at atmospheric pressure in the absence of catalyst. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 30 (1991), Nr. 9, S. 2088–2097
- [111] LANG, S. ; TÜRK, M. ; KRAUSHAAR-CZARNETZKI, B.: Novel  $\text{PtCuO/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sponge catalysts for the preferential oxidation of CO (PROX) prepared by means of supercritical fluid reactive deposition (SFRD). In: *Journal of Catalysis* 286 (2012), S. 7887
- [112] BRINKER, C.J. ; KEEFER, K.D. ; SCHAEFER, D.W. ; ASHLEY, C.S.: Sol-gel Transition in Simple Silicates. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 48 (1982), S. 47–64
- [113] ALEKSEEV, S. A. ; ZAITSEV, V. N. ; FRAISSARD, J.: Organosilicas with Covalently Bonded Groups under Thermochemical Treatment. In: *Chemistry of Materials* 18 (2006), Nr. 7, S. 1981–1987

- [114] MONTI, D. A. M. ; BAIKER, A.: Temperature-Programmed Reduction - Parametric Sensitivity and Estimation of Kinetic-Parameters. In: *Journal of Catalysis* 83 (1983), Nr. 2, S. 323–335
- [115] MALET, P. ; CABALLERO, A.: The selection of experimental conditions in temperature-programmed reduction experiments. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* 84 (1988), Nr. 7, S. 2369
- [116] VERBAND DEUTSCHER INGENIEURE, V.D.I.: *Wärmeatlas*. Bd. 7.10 bearb. und erw. Aufl. Springer, 2006
- [117] WEN, C. ; FAN, L. T.: *Models for Flow Systems and Chemical Reactors*. Bd. 3. Chemical Processing and Engineering, 1975
- [118] FULLER, E. N. ; SCHETTLER, P. D. ; GIDDINGS, J. C.: A NEW METHOD FOR PREDICTION OF BINARY GAS - PHASE DIFFUSION COEFFICIENTS. In: *Industrial and Engineering Chemistry* 58 (1966), Nr. 5, S. 19–27
- [119] MEARS, D. E.: Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 10 (1971), Nr. 4, S. 541–547
- [120] HOUGEN, O.: Engineering Aspects of Solid Catalysts. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 53 (1961), Nr. 7, S. 509–528
- [121] WEISZ, P. B.: Diffusivity of Porous Particles I. Measurements and significance for internal reaction velocities. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 11 (1957), S. 1–15
- [122] BAERNS, M. ; BEHR, A. ; BREHM, A. ; GMEHLING, J. ; HOFMANN, H. ; ONKEN, U. ; RENKEN, A.: *Technische Chemie*. Bd. 6. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006
- [123] GREEN, D.W. (Hrsg.) ; D.E., Ackers (Hrsg.) ; PERRY, R.H. (Hrsg.): *Perry's Chemical Engineer's Handbook*. 8. McGraw-Hill, 2007
- [124] ANANIEVA, E. ; REITZMANN, A.: Direct gas-phase epoxidation of propene with nitrous oxide over modified silica supported FeO<sub>x</sub> catalysts. In: *Chemical Engineering Science* (2004), Nr. 59, S. 5509–5517

- [125] THÖMMES, T.: *Die partielle Oxidation von Propen mit N<sub>2</sub>O in der Gasphase*, Universität Karlsruhe, Diss., 2010
- [126] FIERRO: A Study of Anomalous Temperature-Programmed Reduction Profiles of Cu<sub>2</sub>O, CuO, and CuO-ZnO Catalysts. In: *Journal of Catalysis* 148 (1994), Nr. 2, S. 709–721
- [127] VERBUNDFORSCHUNG, Baden-Württemberg: Endbericht- Reaktivabscheidung von Metallen aus überkritischen Fluiden zur Herstellung von funktionsoptimierten Katalysatoren / Verbundforschung Baden-Württemberg. 2006. – Forschungsbericht
- [128] GENTRY, S. J. ; WALSH, P. T.: Influence of silica and alumina supports on the temperature-programmed reduction of copper(II) oxide. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* 78 (1982), Nr. 5, S. 1515
- [129] WIBERG, E. ; G., Fischer ; HOLLEMAN, A. F. ; HOLLEMAN, A. F. (Hrsg.) ; WIBERG, E. (Hrsg.) ; WIBERG, N. (Hrsg.): *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Gruyter, 1995
- [130] AMANO, A. ; TANAKA, T. ; FUNABIKI, T.: Auto-reduction of Cu(II) species supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Cu(I) by thermovacuum treatment. In: *Journal of Molecular Catalysis A* 221 (2004), S. 89–95
- [131] WIMMERS, O. J. ; ARNOLDY, P. ; MOULIJN, J. A.: Determination of the reduction mechanism by temperature-programmed reduction: application to small iron oxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) particles. In: *The Journal of Physical Chemistry* 90 (1986), Nr. 7, S. 1331–1337



## A. Anhang

### A.1. Spezifikation der verwendeten Gase und Chemikalien

Tabelle A.1.: Spezifikationen der für die Präparation verwendeten Chemikalien

<b>Substanz / Hersteller- bezeichnung</b>	<b>Reinheit/ Zusammensetzung</b>	<b>Hersteller</b>
Kieselgel 100	-	Merck
Flusssäure	40,0 Vol.-%	Merck
Kuperacetylacetonat	99,0 %	Merck
Eisenacetylacetonat	99,0 %	Aldrich
Aminopropyltriethoxysilan	97,0 %	Roth
Toluol	99,9 %	Merck
Dichlormethan	99,5 %	Fluka
Salpetersäure	65,0 Vol.-%	Merck
Salzsäure	37,0 Vol.-%	VWR

Tabelle A.2.: Spezifikationen der verwendeten Gase

<b>Gas</b>	<b>Reinheit/ Zusammensetzung</b>	<b>Hersteller</b>
10,05 Vol.-% NH <sub>3</sub> in He	≥ 99,980 Vol.-%	Air Liquide
5,05 Vol.-% H <sub>2</sub> in Ar	≥ 99,999 Vol.-%	Air Liquide
5 Vol.-% O <sub>2</sub> in N <sub>2</sub>	≥ 99,950 Vol.-%	Air Liquide
20 Vol.-% O <sub>2</sub> in N <sub>2</sub>	≥ 99,950 Vol.-%	Air Liquide
He	≥ 99,960 Vol.-%	Air Liquide
N <sub>2</sub>	≥ 99,999 Vol.-%	Air Liquide
Ar	≥ 99,999 Vol.-%	Air Liquide
O <sub>2</sub>	≥ 99,950 Vol.-%	Air Liquide
CH <sub>4</sub>	≥ 99,950 Vol.-%	Air Liquide

## **A.2. Zusätzliche Informationen zur Charakterisierung der untersuchten Katalysatoren**

### **A.2.1. Stickstoff-Sorptionsmessungen**

Die Adsorptions- bzw. Desorptionsisothermen von Stickstoff wurden bei 77 K in einem ASAP 2010 von Micromeritics® aufgenommen. Vor Beginn der eigentlichen N<sub>2</sub>-Sorptionsmessungen wurden die Proben stets auf 350 °C über Nacht aufgeheizt und unter Vakuum getrocknet. Die Porendurchmesser-Verteilung wurde dabei nach der von Barret, Joyner und Halenda [102] vorgeschlagenen BJH-Methode ermittelt. Die spezifische Oberfläche wurde mittels der nach Brunauer, Emmet und Teller [101] benannten BET-Methode bestimmt.

### **A.2.2. ICP-OES**

Die Messungen mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) wurden am Engler-Bunte-Institut im Bereich für Wasserchemie des KIT durchgeführt. Zum Lösen des Metalls aus dem SiO<sub>2</sub> kam die Mikrowellen unterstützte Säureextraktion der Probe (ca. 100 mg) mit 3 ml konzentrierter HNO<sub>3</sub> und 9 ml konzentrierter HCl zum Einsatz.

### **A.2.3. Temperatur-Programmierte-Messungen**

Die Durchführung der Temperatur-Programmierten-Messungen erfolgte sowohl in einem ChemiSorb 2750, als auch in einem Autochem 2910 von Micromeritics® mit einem nachgeschalteten Massenspektrometer (Quadrupol QMG 422) von Pfeiffer Vakuum®. Die beiden Geräte von Micromeritics unterscheiden sich dabei kaum im schematischen Aufbau, welcher Abb. A.1 zu entnehmen ist. Die Temperatur-Programmierte Desorption, Reduktion und Oxidation wurden zur quantitativen Auswertung stets im ChemiSorb 2750 durchgeführt, da hier durch eine dem WLD vorgeschalteten Kühlfalle ein Einfluss von Wasser auf das WLD-Signal ausgeschlossen werden konnte. Die Bestimmungen zur Temperaturstabilität des Fluor auf der Katalysatoroberfläche, sowie qualitative Messungen erfolgten hingegen im Autochem 2910 mit nachgeschaltetem Massenspektrometer ohne Kühlfalle. Dieses Vorgehen wurde gewählt, da mittels Massenspektrometer sowohl Wasser gemessen, als auch die einzelnen Komponenten im Gasstrom identifiziert werden können. Eine Beschreibung aller verwendeter Messmethoden findet sich in den folgenden Abschnitten wieder.

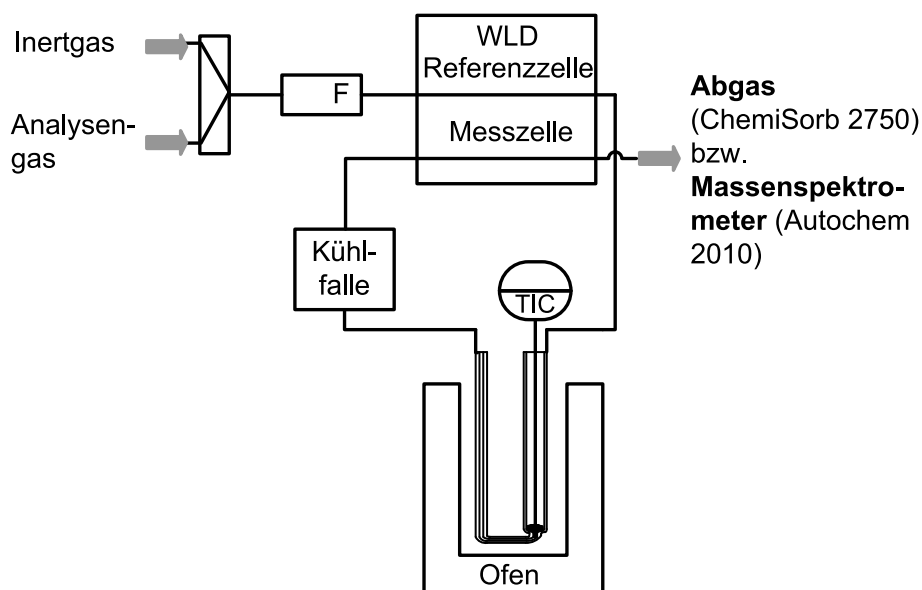


Abbildung A.1.: Schematischer Aufbau der verwendeten Geräte für die Temperatur-Programmierungen-Messungen

**Temperatur-Programmierte-Desorption:** Zur Bestimmung der Anzahl und Stärke der sauren Zentren auf der Oberfläche mittels Temperatur-Programmierter Ammoniak-Desorption ( $\text{NH}_3$ -TPD) kam ein ChemiSorb 2750 von Micromeritics® zum Einsatz. Zur Durchführung der Messung wurde zunächst ca. 0,25 g bzw. 0,45 g der zu untersuchenden Katalysatorprobe in einen U-rohrförmigen Quarzglasreaktor ( $d_{R,innen} = 10 \text{ mm}$ ) eingefüllt. Durch ca. 0,1 g von zuvor in den Reaktor eingebrachter Quarzglaswolle wurde die Probenschüttung so positioniert, dass sich später das Thermoelement des Messgeräts in der Mitte der Schüttung befand. Der Reaktor mit Probe wurde anschließend in das Gerät eingebaut und zunächst für 1 h mit  $25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  Inertgas ( $\text{N}_2$  oder He) gespült. Für die anschließende thermische Vorbehandlung des Katalysators wurde die Probe bei gleich bleibendem Volumenstrom gespült und dabei mit einer Rate von  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  auf  $680 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Diese maximale Temperatur wurde für 3 h gehalten, bevor die Probe auf  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt wurde. Bei dieser Temperatur wurde die Probe mit 10 Vol.-%  $\text{NH}_3$  in Helium mit einer Durchflussmenge von  $25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  für 3 h durchströmt um sicherzugehen, dass alle sauren Zentren an der Oberfläche mit Ammoniak beladen sind. In einem nächsten Schritt wurde der Reaktor und alle Leitungen mit Inertgas ( $25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ) für 90 min gespült um eventuelle Ammoniakreste aus der Gasphase zu entfernen. Anschließend wurde unter dem selben Inertgasstrom mit  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  auf zunächst  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  dann  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  und anschließend

auf 680 °C aufgeheizt. Jede dieser Temperaturen wurde für 90 min gehalten. Durch den Vergleich der Fläche an desorbiertem Ammoniak im Wärmeleitfähigkeitsdetektor-Signal mit der zuvor durchgeführten Kalibrierung anhand der 1 ml Probenschleife, welche ein Flächen zu NH<sub>3</sub>-Stoffmenge-Verhältnis von  $0,154 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{-1}$  ergab, kann die Menge an desorbiertem Ammoniak bestimmt werden.

**Temperatur-Programmierte-Reduktion mit vorangegangener Oxidation:** Die Temperatur-Programmierte-Reduktion (TPR) mit Wasserstoff wurde zur Charakterisierung der Metall beladenen Katalysatoren eingesetzt. Dabei wurden zwischen 0,01 – 1,00 g an zu untersuchender Probe in einen U-rohrförmigen Quarzglasreaktor ( $d_{R,innen} = 10 \text{ mm}$ ) eingefüllt. Durch ca. 0,1 g von zuvor in den Reaktor eingebrachter Quarzglaswolle wurde die Probenschüttung so positioniert, dass sich später das Thermoelement des Messgeräts in der Mitte der Schüttung befand. Alle Proben wurden vor Versuchsbeginn ca. 4 h im Trockenschrank bei 120 °C vorbehandelt, um physisorbiertes Wasser, welches sich negativ auf die Reduktion auswirkt, zu entfernen. Der Reaktor mit Probe wurde daraufhin in das Gerät eingebaut und die Probe nochmals bei 120 °C unter  $25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  getrocknet. Anschließend wurde um einen definierten Oxidationszustand des Metalls zu gewährleisten eine Oxidation der Probe durchgeführt (Oxidationsmittel= synthetische Luft,  $\dot{V} = 25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $T_{End} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{End,Halten} = 5 \text{ h}$ ) und die Probe auf 40 °C abgekühlt. Um für jede Probe eine möglichst gute Auflösung des Wasserstoffverbrauchs zu erreichen wurden die Metallmenge  $n_0$ , die Heizrate  $\beta$  und der Volumenstrom  $\dot{V}$  in den Versuchen variiert, während die Konzentration  $C_0$  von H<sub>2</sub> in Argon konstant auf 5,05 Vol.-% gehalten wurde. Zur Bestimmung der optimalen Prozessparameter wurde der nach Monti et al. [114] bestimmte K-Faktor (Gln. (A.1)) bzw. der nach Malet et al. [115] bestimmte P-Faktor (Gln. (A.2)) berechnet und die Prozessparameter so angepasst, dass die Kriterien  $P < 20 \text{ K}$  und  $55 < K < 140 \text{ s}$  erfüllt wurden.

$$K = \frac{n_0}{\dot{V} \cdot C_0} \quad (\text{A.1})$$

$$P = \frac{\beta \cdot n_0}{\dot{V} \cdot C_0} \quad (\text{A.2})$$

Um aus den erhaltenen Peaks auf die Gesamtmenge an verbrauchtem Wasserstoff rückschließen zu können, wird eine bei den selben Prozessbedingungen an reinem CuO durchgeführte Kalibrierung herangezogen.

**Temperatur-Programmierte Untersuchung zur Stabilität der Fluorbindung** Zum Nachweis, ob das Fluor in den mit Flusssäure behandelten Katalysatoren auch stabil ge-



bunden ist, wurden Temperatur-Programmierte Versuche in dem eingangs beschriebenen Autochem 2910 mit angeschlossenem Massenspektrometer durchgeführt. Der Einbau der Probe entspricht dabei dem in Abschnitt A.2.3 beschriebenen Vorgehen bei der TPR. Die zu analysierende Probe wurde zunächst unter  $25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  Helium bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  durchströmt. Anschließend wurde jeweils mit einer Heizrate von  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  auf zunächst  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  (60 min gehalten) bis schließlich  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  (180 min gehalten) aufgeheizt. Während der kompletten Messung wurde im Massenspektrometer das Gas nach dem Reaktor auf Spuren von Fluorkomponenten hin untersucht, dazu wurden die Massenzahlen 19, 20, 85, 86, 101-104 genauer betrachtet. Weiterhin wurden auch Signale für Wasser (Massenzahlen 16, 17 und 18) mit aufgezeichnet.

### A.2.4. Thermogravimetrie

Zur Quantifizierung der Silanolgruppen wurden unter anderem thermogravimetrische Analysen in einem Netzsch STA 409 durchgeführt. Dazu wurden ca. 0,1 g der zu untersuchenden Probe in einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Messtiegel eingewogen und anschließend unter Stickstoff ( $24 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) aufgeheizt. Hierzu wird zunächst eine Heizrate von  $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  eingestellt, um das Material auf  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  zu erhitzen und diese Temperatur wird für 3 h gehalten um physisorbiertes Wasser zu entfernen. Danach wird mit  $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  auf  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt um sowohl die benachbarten, als auch die isolierten Silanolgruppen nahezu vollständig zu entfernen.

### A.2.5. DRIFT-Spektroskopie

Die infrarotspektroskopischen Analysen wurden am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie des Karlsruher Instituts für Technologie (in der Gruppe von Prof. Grunwaldt) in einem Vertex 70 von Bruker durchgeführt. In die Messzelle, welche mit einem KBr Fenster ausgestattet ist, wurden 50 mg der pulverförmigen Probe ( $d_{\text{Partikel}} = 100\text{--}200 \text{ }\mu\text{m}$ ) eingebracht. Unter einem Heliumstrom von  $170 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  wurde die Probe auf verschiedene Temperaturen zwischen  $100\text{--}550 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt und die Endtemperatur jeweils für ca. eine Stunde gehalten. Die Eigentliche Messung wurde anschließend mit je 200 Scans pro Einstellung bei einer Messtemperatur von  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt, um zu verhindern das Wasser resorbiert.

### A.2.6. Bestimmung des Fluorgehalts

Die Bestimmung des Fluorgehalts erfolgte durch Pyrohydrolyse mit anschließender Titration ( $m_{\text{Probe}} \approx 6 \text{ g}$ ) extern im Analysenlabor H.C. Starck GmbH.

## A.2.7. Ergänzende Ergebnisse der Katalysator Charakterisierung

### Thermogravimetrische Analyse

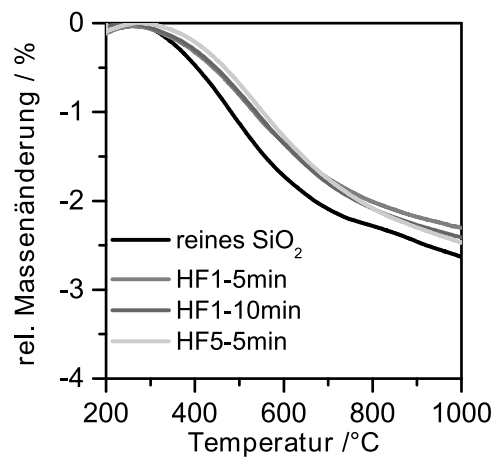


Abbildung A.2.: TGA-Signal: Relativer Massenverlust über der Temperatur für das reine Kieselgel und die fluoridierten Proben

## Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak

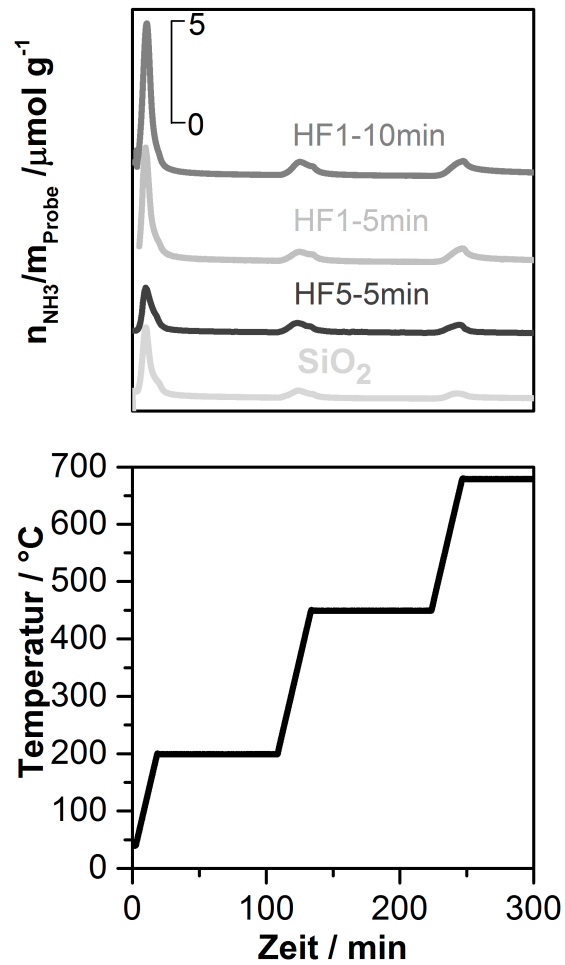


Abbildung A.3.: Menge an desorbiertem Ammoniak bezogen auf die Probenmasse über der Zeit für die verschiedenen Katalysatoren aus den TPD-NH<sub>3</sub>-Messungen (oben) und das vorgegebene Temperaturprogramm (unten)

## Messungen zur Temperaturstabilität des Fluors

Im Folgenden dargestellt sind die Ergebnisse der Temperatur-programmierten Messungen für das reine und alle fluorierten Kieselgele, bei denen in einem Massenspektrometer die typischen Massenzahlen für Wasser, als auch für die verschiedenen – laut Literatur erwarteten – Fluorkomponenten detektiert wurden.

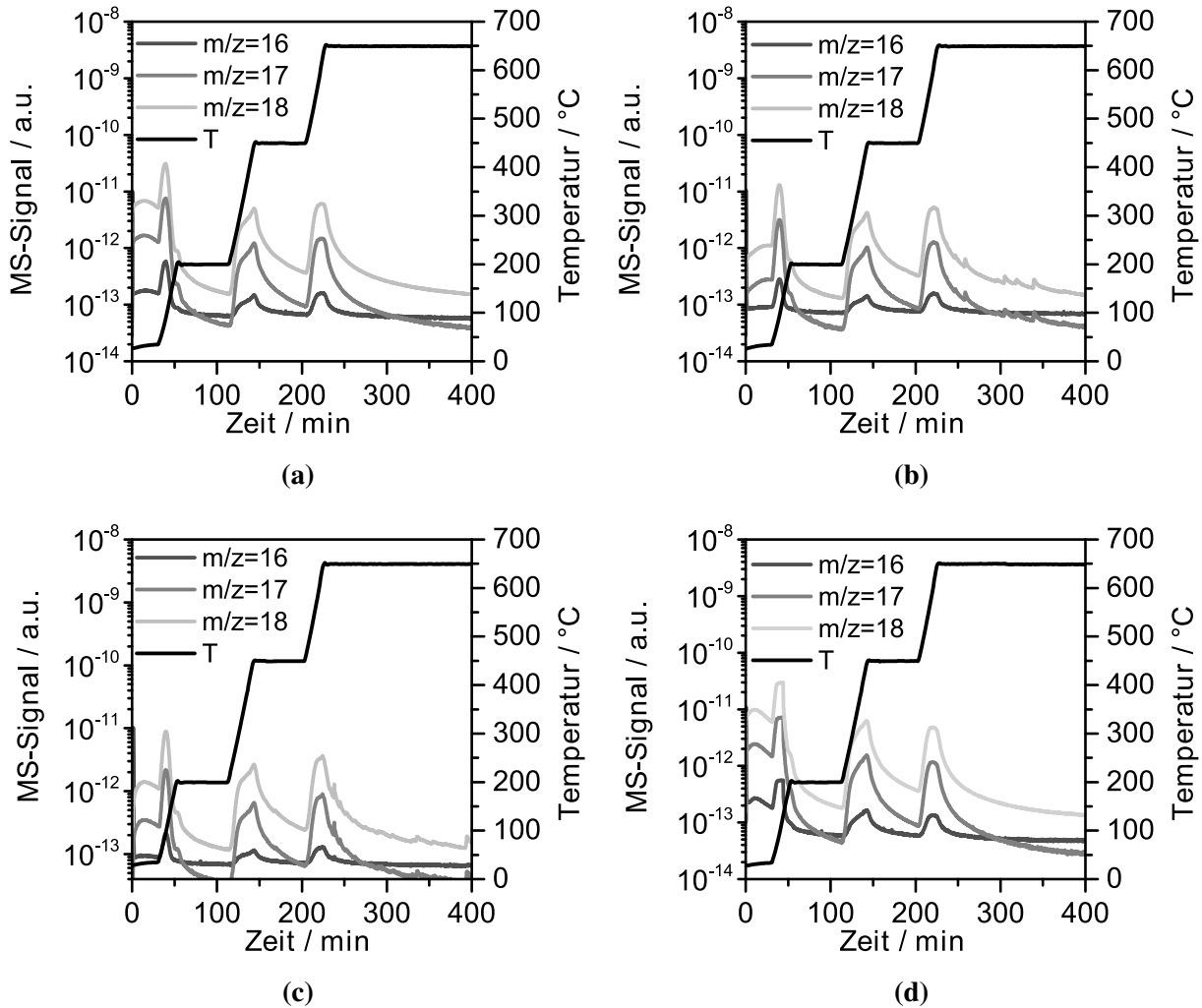


Abbildung A.4.: Ergebnisse der Temperatur-Programmierten Messung für die dektektierte Massenzahl  $m/z=16-18$  für die verschiedenen Katalysatorproben: (a) HF1-5min, (b) HF1-10min, (c) HF5-5min und (d) Kieselgel

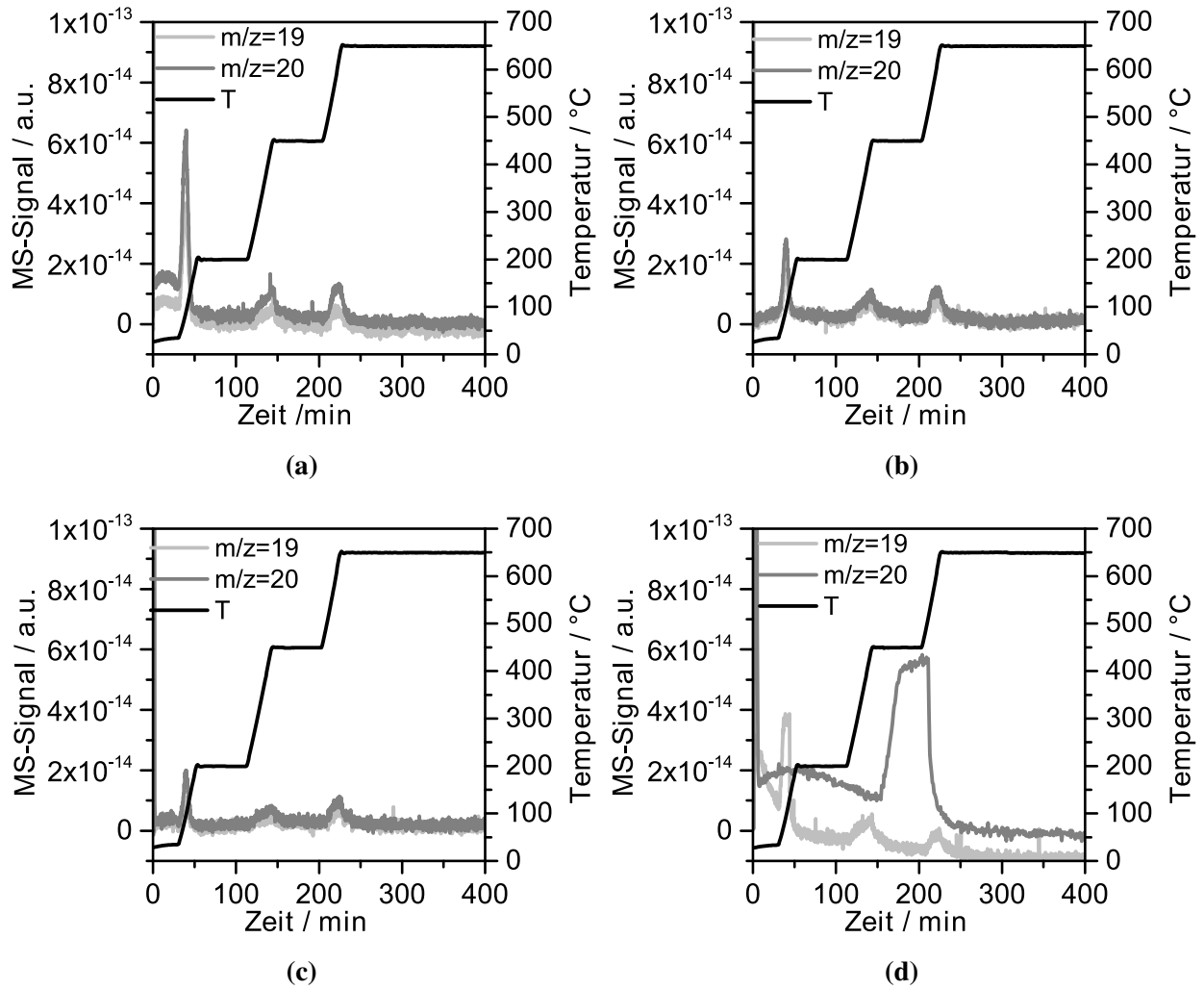


Abbildung A.5.: Ergebnisse der Temperatur-Programmierten Messung für die detektierte Massen- zahlen für HF ( $m/z=19-20$ ) für die verschiedenen Katalysatorproben: (a) HF1-5min, (b) HF1-10min, (c) HF5-5min und (d) Kieselgel

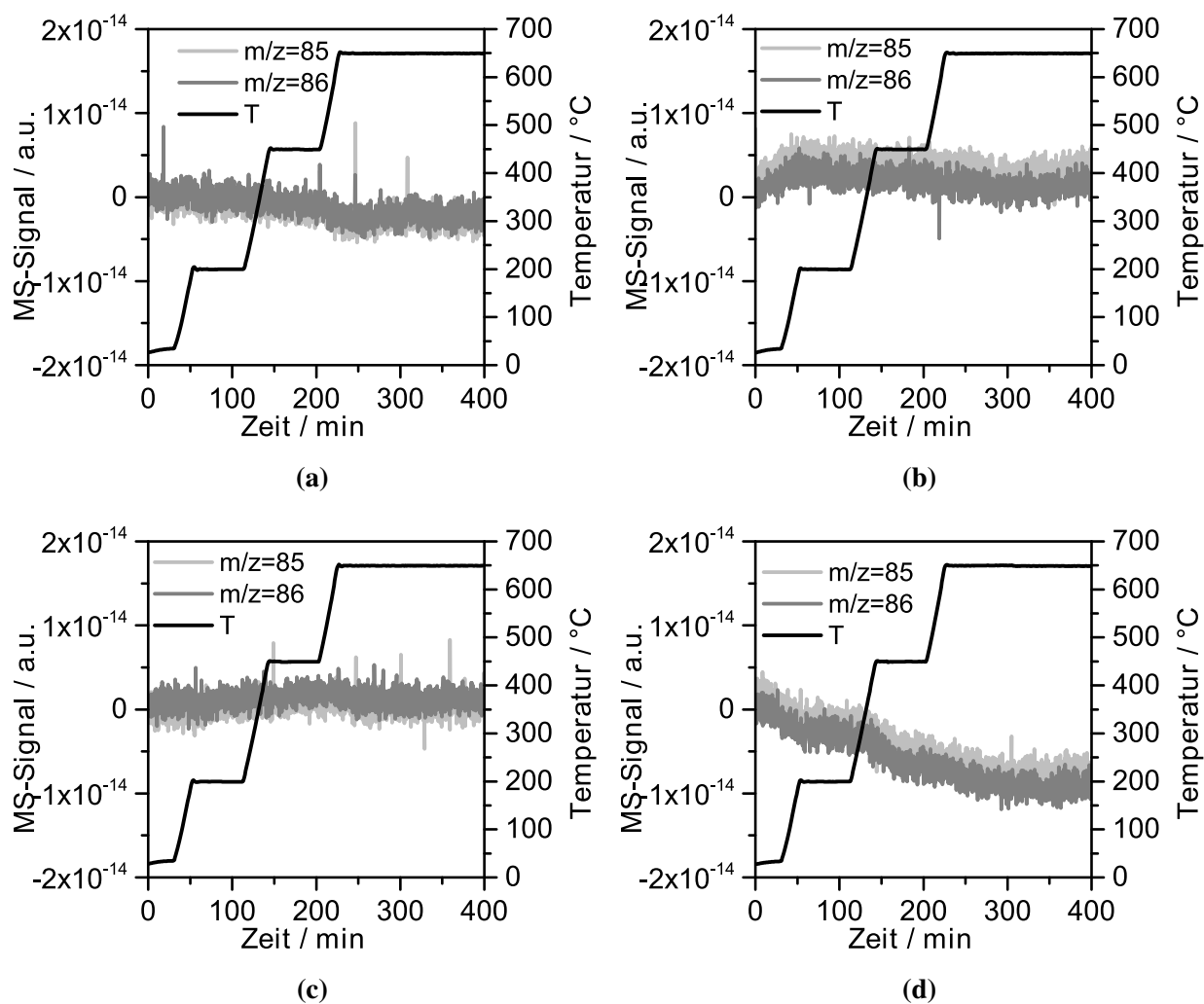


Abbildung A.6.: Ergebnisse der Temperatur-Programmierten Messung für die detektierte Massenzahl  $m/z=85-86$  für die verschiedenen Katalysatorproben: (a) HF1-5min, (b) HF1-10min, (c) HF5-5min und (d) Kieselgel

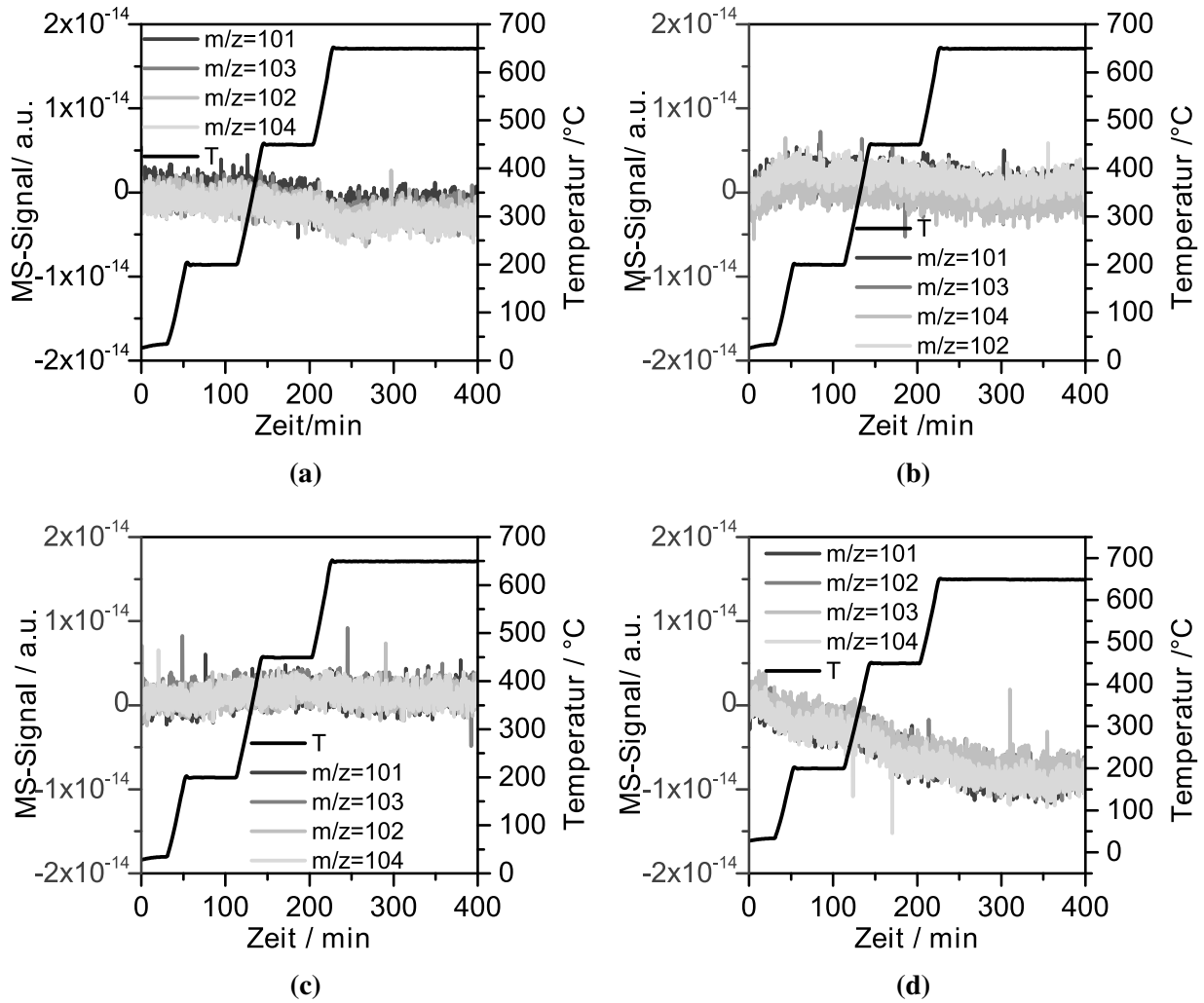


Abbildung A.7.: Ergebnisse der Temperatur-Programmierten Messung für die detektierte Massenzahl  $m/z=101-104$  für die verschiedenen Katalysatorproben: (a) HF1-5min, (b) HF1-10min, (c) HF5-5min und (d) Kieselgel

Zusätzlich zu den TP-MS-Messungen wurden **DRIFT-Messungen** durchgeführt bei denen die Spektren des reinen Kieselgels und des fluorierten Kieselgels (HF1-5min) nach dem schrittweisen Aufheizen auf 550 °C verglichen wurden. Wie Abbildung A.8 zu entnehmen ist, weisen beide Proben nach dem Aufheizen eine Bande bei 3750 cm<sup>-1</sup> auf, welche der Streckschwingung der isolierten Silanolgruppen zugeordnet werden kann. Gleichzeitig sinkt die Menge an physisorbiertem Wasser und die Anzahl an benachbarten Silanolgruppen im Bereich von 3660–3400 cm<sup>-1</sup>. Weiter ist zu beobachten, dass Spuren an CO<sub>2</sub> aus der Atmosphäre, welches zu Beginn noch auf der Oberfläche vorhanden war, ebenfalls entfernt wird (2350 cm<sup>-1</sup>). Betrachtet man den Bereich unterhalb von 2000 cm<sup>-1</sup> genauer,

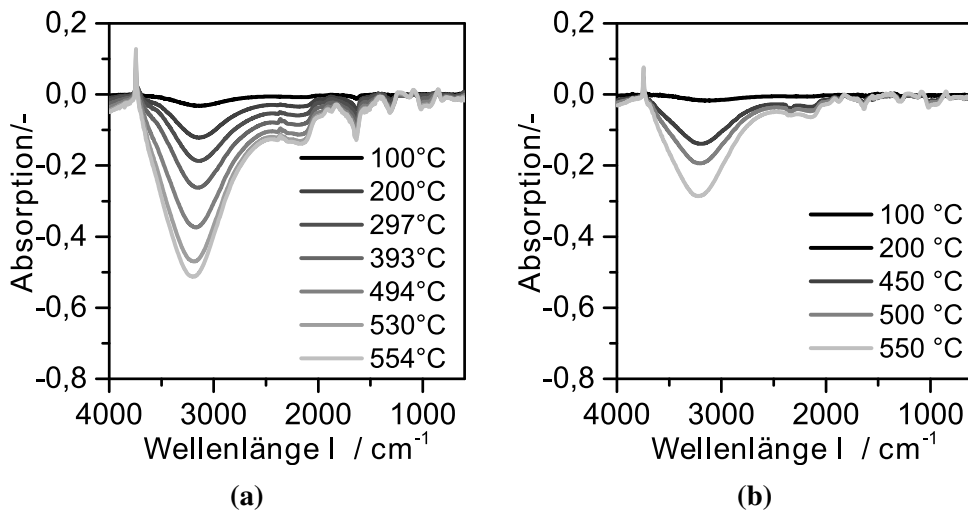


Abbildung A.8.: IR Analyse, Spektren gemessen bei 100 °C (a) reines Kieselgel und (b) HF1-5min nach dem Aufheizen bei verschiedenen Temperaturen

so ist in beiden Fällen der Wellenlänge um 908 cm<sup>-1</sup> die Bildung von Siloxanbrücken zuzuordnen. Da keine signifikanten Unterschiede zwischen dem reinen und dem fluorierten Silica nach dem Aufheizen festzustellen sind, d.h. auch keine Verluste bei z.B. 735 cm<sup>-1</sup>, welche auf den Verlust von Fluorgruppen hindeuten würden, ist davon auszugehen, dass es während des Aufheizens nicht zu einem signifikanten Verlust des Fluors kommt bzw. dieser unterhalb der Messgenauigkeit liegt.



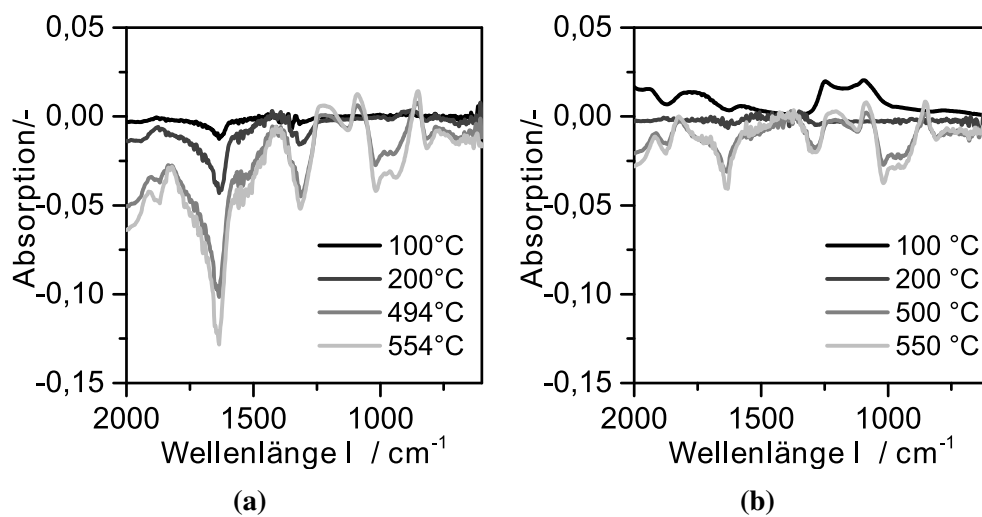


Abbildung A.9.: IR Analyse, Zoom auf Wellenlängen unter 2000 cm<sup>-1</sup> Spektren gemessen bei 100 °C (a) M100 und (b) HF1-5min nach dem Aufheizen bei verschiedenen Temperaturen

### A.3. Zusätzliche Informationen zum Vorgehen bei den reaktionstechnischen Messungen

#### A.3.1. Information zu der verwendeten Laboranlage und den eingesetzten Reaktoren

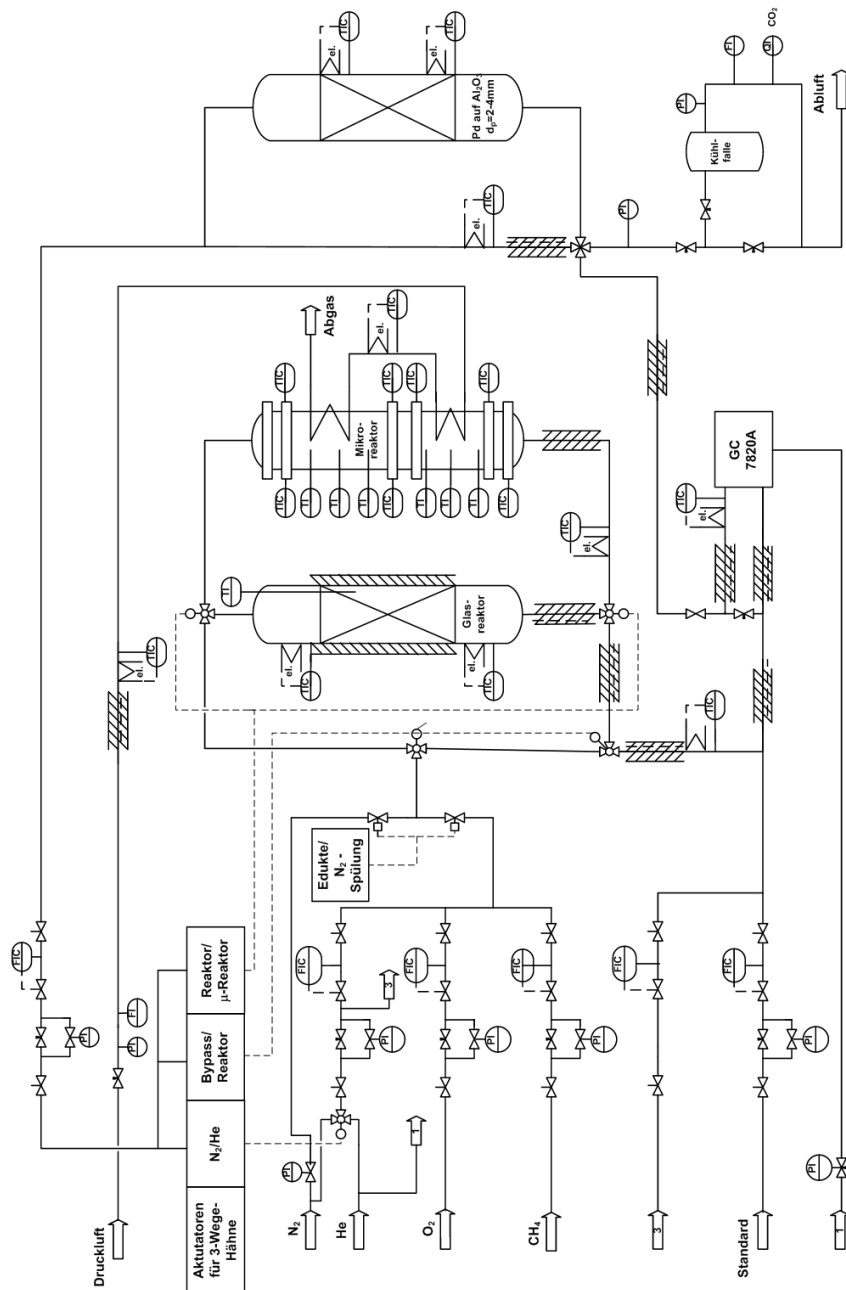


Abbildung A.10.: Anlagenfließbild der für die reaktionstechnischen Messungen verwendeten Laboranlage

Tabelle A.3.: Abmessungen des Glasreaktors

<b>Bezeichnung</b>	<b>Wert /mm</b>
Reaktorlänge	750
Außendurchmesser Reaktor	12
Wandstärke des Reaktors	1
Länge der Katalysatorschüttung	5–25
Position der Katalysatorschüttung vom oberen Ende des Reaktors aus	520
Außendurchmesser Glashülse	4
Wandstärke der Glashülse	1

Tabelle A.4.: Abmessungen des katalytischen Nachverbrenners

<b>Bezeichnung</b>	<b>Wert /mm</b>
Reaktorlänge	500
Außendurchmesser Reaktor	76
Wandstärke des Reaktors	2

### A.3.2. Information zu den verwendeten Katalysatormassen

Die zur Durchführung der reaktionstechnischen Messungen verwendeten Katalysatormassen, sind Tabelle A.5 zu entnehmen.

Tabelle A.5.: Eingewogene Massen für die reaktionskinetische Untersuchung der verschiedenen Katalysatoren

<b>Probe</b>	<b>Masse /g</b>
reines SiO <sub>2</sub>	0,47
HF1-5min	0,39
HF1-10min	0,44
HF5-5min	0,39

### A.3.3. Gaschromatographische Analysen

#### Gerätespezifikationen und verwendete Korrekturfaktoren

Zu Analyse des gasförmigen Reaktionsgemisches wurde ein GC vom Typ 7820A von Agilent eingesetzt. Über ein automatisiertes Probenahmeventil am Gerät ist es möglich direkt gasförmige Proben aus dem System zu entnehmen. Des Weiteren besteht die Möglichkeit über einen Injektor Flüssigproben, beispielsweise zur Kalibrierung des Gerätes, einzuspritzen. Die Trennung der Probe erfolgt über eine Säulenschaltung aus drei Säulen. Einer Haysep Q zur Trennung von Kohlendioxid sowie der C<sub>2</sub>-Produkte, einem Molsieb5A zum Nachweis von Sauerstoff, Stickstoff, Methan und Kohlenmonoxid, sowie einer J&W 123-1334 Kapillarsäule (30 m x 0,32 mm x 1,8 μm) zur Trennung von Formaldehyd, Wasser und Methanol. Der Nachweis der einzelnen Gase erfolgt dabei über zwei Wärmeleitfähigkeitsdetektoren. Die genauen Gerätedaten finden sich in unten stehender Tabelle A.6 wieder. Die eingestellten Durchflüsse für das Molsieb 5A und die Haysep Q Säule können

Tabelle A.6.: Gerätedaten GC 7820A

Bezeichnung	Wert	Einheit
<b>Injektor</b>		
Splitratio	10	-
Temperatur	250	°C
Fluss	10	ml·min <sup>-1</sup>
Druck	0,36424	bar
<b>Wärmeleitfähigkeitsdetektor</b>		
Temperatur	250	°C

für die verschiedenen Schaltzustände Tabelle A.7 entnommen werden. Die Kapillarsäule wird zunächst für sechs Minuten mit einem konstanten Durchfluss von 1 ml·min<sup>-1</sup> und anschließend bis zum Ende der Methode mit 5 ml·min<sup>-1</sup> durchströmt. Während der Messung wird ein Temperaturprogramm gefahren, wobei die ersten zehn Minuten die Messung isotherm bei 40 °C durchgeführt wird. Anschließend wird der Ofen mit einer Heizrate von 30 °C·min<sup>-1</sup> auf 150 °C aufgeheizt und diese Temperatur wird bis zum Ende des Programms gehalten.

Über die Aufgabe von Gasen aus Kalibriergasflaschen wurden folgende, in Tabelle A.8 wiedergegebenen, Korrekturfaktoren für die einzelnen Substanzen bezüglich des Standards Stickstoff ermittelt. Als Zwischenstandard für Formaldehyd und Wasser wurde Methanol verwendet, welches sowohl flüssig, als auch als Gasmisch in Form von Methanol in Stickstoff dem GC zugeführt wurde. Die Retentionszeiten aller nachgewiesener Substanzen sind für das in Tabelle A.7 gegebene Messprogramm aus Tabelle A.9 zu entnehmen.

Tabelle A.7.: Schaltzeiten der Ventilstellung (V1–V3) sowie die zugehörigen Betriebsparameter der Druckregler (PCMB 1 und 2) des GC 7820A. Aufbau siehe abb. A.11

Zeit t /min	V1=V3 /-	V2 /-	PCMB1 /bar	PCMB2 /bar	T /°C	Einstellung /-
0	Off	On			40	Grundstellung
0–1,77	On	On	1,8	0,01	40	Haysep&Molsieb
1,77–6	On	Off	1,8	0,01	40	Molsieb geparkt
6–15	Off	On	1,8	1,8	40	Molsieb analysiert
15–26	Off	On	1,8	1,8	150	mit He rückgespült

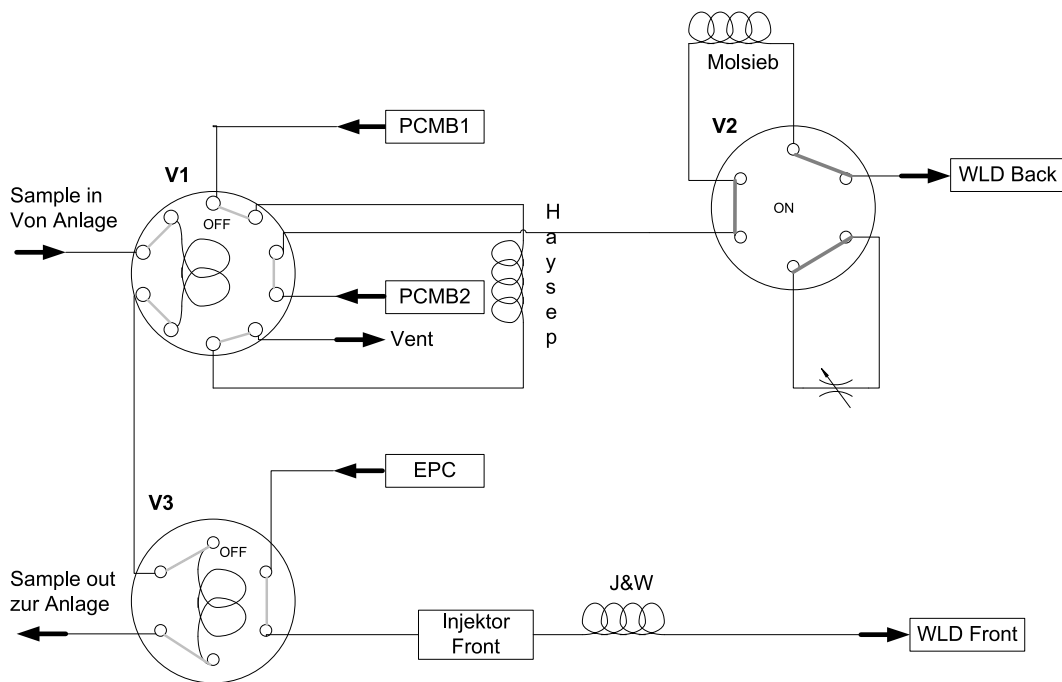


Abbildung A.11.: Schematischer Aufbau des Gaschromatographen 7820A

Tabelle A.8.: Korrekturfaktoren bezüglich Stickstoff

Substanz i	Korrekturfaktor $f_i$
CH <sub>4</sub>	1,4352
O <sub>2</sub>	1,0617
CH <sub>2</sub> O	18,036
H <sub>2</sub> O	12,024
CH <sub>3</sub> OH	13,36
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,7862
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,8921
CO <sub>2</sub>	0,9221
CO	0,9485

Tabelle A.9.: Retentionszeiten im Gaschromatogramm der zu analysierenden Substanzen

<b>Zeit t / min</b>	<b>Substanz i</b>	<b>Säule</b>	<b>Detektorposition</b>
2,48	CO <sub>2</sub>	Haysep Q	Back
3,32	CH <sub>2</sub> O	J&W	Front
3,64	H <sub>2</sub> O	J&W	Front
3,89	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	J&W	Back
4,33	CH <sub>3</sub> OH	J&W	Front
5,23	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Haysep Q	Back
6,31	O <sub>2</sub>	Molsieb 5 Å	Back
7,43	N <sub>2</sub>	Molsieb 5 Å	Back
8,23	CH <sub>4</sub>	Molsieb 5 Å	Back
12,16	CO	Molsieb 5 Å	Back

## A.4. Theoretische Betrachtungen

### A.4.1. Eigenschaften des eingesetzten Quarzglasreaktors

In diesem Abschnitt soll anhand verschiedener Kriterien überprüft werden, ob der Reaktor sich näherungsweise wie ein idealer Pfropfstromreaktor verhält.

#### Randgängigkeit

Bevor der Reaktor als idealer Pfropfstromreaktor angesehen werden darf, muss unter anderem kontrolliert werden, ob Randgängigkeit vorliegt. Randgängigkeit tritt bei durchströmten Schüttungen in Rohren auf, wenn der Durchmesser der Partikel verglichen mit dem Rohrdurchmesser zu groß gewählt wird. Daher sollte das Verhältnis von Reaktor- zu Partikeldurchmesser einen Wert von 15 nicht unterschreiten. Die in den Versuchen verwendeten Silicagele besitzen einen mittleren Durchmesser von 0,06 mm. Die verwendeten Quarzglasreaktoren haben im Durchschnitt einen Durchmesser von 10 mm. Somit ergibt sich das Verhältnis aus beiden zu 166. Wandschlupf ist somit zu vernachlässigen.

#### Bodenstein-Zahl

Die dimensionslose Bodenstein-Zahl  $Bo$  dient zur Abschätzung, ob axiale Rückvermischung im Reaktor eine Rolle spielt. Sie spiegelt das Verhältnis von Konvektion und Dispersion wieder. Allerdings werden in der Bodenstein-Zahl keine Effekte, die auf eine Reaktion zurückzuführen sind berücksichtigt. Für eine Bodenstein-Zahl größer 100 ist davon auszugehen, dass die axiale Rückvermischung aufgrund auftretender Konzentrationsgradienten gegenüber dem Einfluss der Strömung zu vernachlässigen ist. Die Bodenstein-Zahl ist wie folgt definiert:

$$Bo = \frac{\bar{u} \cdot l}{D_{ax}} = Pe_{ax} \cdot \frac{l}{d_p} \quad (\text{A.3})$$

Es sind hierin  $D_{ax}$  der axiale Dispersionskoeffizient,  $Pe_{ax}$  die axiale Peclet-Zahl,  $\bar{u}$  die mittlere Leerrohrgeschwindigkeit im Reaktor,  $d_p$  der Partikeldurchmesser und  $l$  die charakteristische Länge des Systems. Die in die Bodenstein-Zahl eingehende axiale Peclet-Zahl ist dabei unter anderem abhängig vom Strömungszustand des Fluids, welcher über die Reynolds-Zahl  $Re_P$  am Partikel bestimmt werden kann. Die Definition der Partikelreynolds-Zahl lautet:

$$Re_P = \frac{\bar{u} \cdot d_p}{\nu_f}. \quad (\text{A.4})$$

Die zur Berechnung erforderliche Viskosität  $\nu_f$  des Eduktgasgemischs wird dabei, wie im VDI-Wärmeatlas [116] beschrieben, bestimmt und die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{u}$  kann aus Gln. (A.5) mit dem Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen  $\dot{V}(p_R, T_R)$  und der Grundfläche des Reaktors  $A_R$  berechnet werden.

$$\bar{u} = \frac{\dot{V}(p_R, T_R)}{A_R}. \quad (\text{A.5})$$

Die verwendeten Stoffdaten und Zwischenergebnisse sind alle Tabelle A.10 zu entnehmen. Für den Fall der laminaren Strömung gilt nach Wen et al. [117] für Partikelschüttungen für die axiale Peclet-Zahl  $Pe_{ax,P}$ :

$$Pe_{ax,P} = \frac{0,3}{Re_P \cdot Sc} + \frac{0,5}{1 + \frac{3,8}{Re_P \cdot Sc}} \quad (\text{A.6})$$

Die in der Peclet-Zahl berücksichtigte Schmidt-Zahl  $Sc$  ist definiert als Verhältnis der Viskosität zum binären Diffusionskoeffizient  $D_{12}$ :

$$Sc = \frac{\nu_f}{D_{12}} \quad (\text{A.7})$$

Der Diffusionskoeffizient wird dabei mit der Formel nach Fuller et al. [118]) für kleine Drücke berechnet.

$$D_{12} = \frac{10^{-3} \cdot T_R^{1,75} \cdot \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2}\right)^{0,5} \cdot 1,013}{p_R \cdot \left((\sum \nu_1)^{1/3} + (\sum \nu_2)^{1/3}\right)^2} \quad (\text{A.8})$$

Dabei ist  $M_i$  die molare Masse der Komponente  $i$ ,  $T_R$  die Reaktortemperatur,  $p_R$  der Reaktordruck und  $\nu_i$  das Diffusionsvolumen der Komponente  $i$ . Für den hier untersuchten Fall nimmt die Bodenstein-Zahl somit einen Wert von 115 an. Der Einfluss der Konvektion übersteigt also den der axialen Dispersion und Rückvermischungseffekte sind in unserem System vernachlässigbar.



Tabelle A.10.: Stoffdaten für das Methan-, Sauerstoff- und Stickstoffgemisch zur Berechnung der Bodenstein-Zahl

Größe	Bezeichnung	Wert	Einheit
$T_R$	Reaktortemperatur	923,15	K
$p_R$	Reaktordruck	1,5	bar
$\dot{V}_{NTP}$	Volumenstrom bei Normbed.	66	ml min <sup>-1</sup>
$d_P$	Partikeldurchmesser	0,8	mm
$l$	Länge der Einlaufschüttung	0,5	m
$d_R$	Reaktordurchmesser	12	mm
$\eta_f(p_R, T_R)$	dynamische Viskosität des Fluids	$3,204 \cdot 10^{-3}$	N·s·m <sup>-2</sup>
$\nu_f(p_R, T_R)$	kinematische Viskosität des Fluids	$7,56 \cdot 10^{-5}$	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
$\rho_f$	Dichte des Fluids	$4,239 \cdot 10^{-1}$	kg·m <sup>-3</sup>
$\nu_{CH_4}$	Diffusionsvolumen Methan	24,4	-
$\nu_{O_2}$	Diffusionsvolumen Sauerstoff	16,3	-
$D_{12}$	Binärer Diffusionskoeffizient	$1,07 \cdot 10^{-4}$	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
$\dot{V}(p_R, T_R)$	Volumenstrom bei Reaktionsbed.	150	ml min <sup>-1</sup>
$\bar{u}$	Leerrohrgeschwindigkeit	$2,21 \cdot 10^{-2}$	m s <sup>-1</sup>
$Re_P$	Partikelreynolds-Zahl	0,233	-
$Sc$	Schmidt-Zahl	0,704	-
$Pe_{ax,P}$	Axiale Peclet-Zahl	0,185	-
$Bo$	Bodenstein-Zahl	115	-

### Mears-Kriterium

Um neben den Konzentrationsgradienten, welche aufgrund von konvektivem und diffusivem Transport im Reaktor auftreten, auch dem Konzentrationsgradienten, welcher durch die Reaktion verursacht wird Rechnung zu tragen, wird hier das Mears-Kriterium [119] angewandt. Ist das wie folgt definierte Kriterium erfüllt, kann axiale Dispersion ausgeschlossen werden.

$$\frac{l_{Kat.-Bett}}{d_p} \geq \frac{20 \cdot \alpha}{Pe_{ax}} \ln \frac{1}{1 - X_{CH_4}}. \quad (A.9)$$

Die Abschätzung erfolgt beispielhaft für den höchsten in den reaktionstechnischen Messungen erzielten Umsatz an Methan. Aus den in Tabelle A.11 gegebenen Werten ergibt sich die rechte Seite von Gln. (A.9) zu 150 und ist somit deutlich größer als die linke Seite der Gleichung, welche einen Wert von sieben annimmt. Es ist somit davon auszugehen, dass axiale Gradienten zu vernachlässigen sind.

Tabelle A.11.: Daten zur Berechnung des Mears-Kriteriums nach Gln. (A.9)

Größe	Bezeichnung	Wert	Einheit
$T_R$	Reaktortemperatur	948,15	K
$p_R$	Reaktordruck	1,5	bar
$\dot{V}_{NTP}$	Volumenstrom bei Normbed.	30	ml min <sup>-1</sup>
CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Eduktzusammensetzung	60/20/20	Vol.-%
$d_P$	Katalysator Partikeldurchmesser	100·10 <sup>-6</sup>	m
$l_{Kat.-Bett}$	Länge des Katalysatorbetts	0,015	m
$X_{CH_4}$	max. Methanumsatz	0,136	-
$\alpha$	Reaktionsordnung Annahme $\alpha=1$	-	-
$Pe_{ax,P}$	Axiale Peclet-Zahl	0,4	-

## Stofftransportlimitierung

### Rechnerische Abschätzung der externen Stofftransportlimitierung

Im Folgenden soll zunächst rechnerisch überprüft werden, ob der äußere Stofftransport einen Einfluss auf die chemische Reaktion nimmt. Es wird angenommen, dass im stationären Zustand der Transport der Komponente  $i$  zur Oberfläche  $S$  und die dortige Abreaktion dieser Komponente (als Reaktion 1. Ordnung) gleich schnell sind (siehe Gln. (A.10))

$$\beta \cdot S_V \cdot (C_{i,G} - C_{i,S}) = k_m \cdot \rho_s \cdot C_{i,S} \quad (\text{A.10})$$

Hier ist  $\beta_G$  der gasseitige Stoffübertragungskoeffizient,  $S_V$  die volumenspezifische Oberfläche des Katalysators,  $C_{i,G}$  die Konzentration der Komponente  $i$  in der Gasphase,  $C_{i,S}$  die Konzentration der Komponente  $i$  an der Feststoffoberfläche,  $k_m$  die massenbezogene Geschwindigkeitskonstante und  $\rho_s$  die Schüttdichte des Katalysators. Für den Stoffübergangskoeffizient  $\beta_G$  gilt weiter:

$$\beta_g = Sh \cdot \frac{D_{1,2}}{d_P}. \quad (\text{A.11})$$

Wobei sich die volumenspezifische Oberfläche für ein als kugelförmig angenommenes Katalysatorkorn zu

$$S_V = \frac{6}{d_P} \quad (\text{A.12})$$

ergibt. Der Diffusionskoeffizient für O<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> wird nach der in Gln. (A.8) gegebenen Formel ermittelt. Für die Sherwood-Zahl  $Sh$  besteht nach Hougen [120] für ein Gas-Feststoffpartikel-System folgender Zusammenhang zu der Partikel-Reynolds-Zahl (siehe Gln. A.4) bzw. der Schmidt-Zahl nach Gln. (A.7):

$$Sh = 0,84 \cdot Re^{0,49} \cdot Sc^{1/3} \quad (\text{A.13})$$

Die Partikel-Reynolds-Zahl für den Katalysator kann nach Gln. (A.4) und die Schmidt-Zahl nach Gln. (A.7) ermittelt werden. Anhand der in Tabelle A.12 gegebenen Werte kann für die abreagierende Spezies  $i=\text{CH}_4$  der sich ergebende dimensionslose Konzentrationsgradient

$$\frac{C_{\text{CH}_4,G} - C_{\text{CH}_4,S}}{C_{\text{CH}_4,G}} = \frac{k_m \cdot \rho_s}{S_V \cdot \beta_G} \quad (\text{A.14})$$

zwischen Oberfläche und Gasphase berechnet werden. Wie anhand der in Tabelle A.12 aufgeführten Werte zu erkennen ist, scheint der externe Stofftransport nicht die gemessene Kinetik zu limitieren.

Tabelle A.12.: Stoffdaten und verwendete berechnete Werte zur Bestimmung der Konzentrationsgradienten

Größe	Bezeichnung	Wert	Einheit
$T_R$	Reaktortemperatur	923,15	K
$p_R$	Reaktordruck	1,5	bar
$\dot{V}_{NTP}$	Volumenstrom bei Normbed.	66	$\text{ml min}^{-1}$
$d_P$	Katalysator-Partikeldurchmesser	0,1	mm
$\eta_f(p_R, T_R)$	dynamische Viskosität des Fluids	$3,204 \cdot 10^{-3}$	$\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$
$\nu_f(p_R, T_R)$	kinematische Viskosität des Fluids	$7,56 \cdot 10^{-5}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\rho_f$	Dichte des Fluids	$4,239 \cdot 10^{-1}$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\nu_{\text{CH}_4}$	Diffusionsvolumen Methan	24,4	-
$\nu_{\text{O}_2}$	Diffusionsvolumen Sauerstoff	16,3	-
$D_{1,2}$	Binärer Diffusionskoeffizient	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\bar{u}$	Leerrohrgeschwindigkeit	$2,21 \cdot 10^{-2}$	$\text{m s}^{-1}$
$Re_P$	Partikelreynolds-Zahl	0,2	-
$Sc$	Schmidt-Zahl	0,704	-
$Sh$	Sherwood-Zahl	0,35	-
$\beta_G$	Stoffübergangskoeffizient	0,35	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$k_m$	Massenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient	$4 \cdot 10^{-4}$	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\rho_s$	Schüttdichte Katalysator	370	$\text{kg} \cdot \text{m}^3$
$\frac{C_{\text{CH}_4,G} - C_{\text{CH}_4,S}}{C_{\text{CH}_4,G}}$	Konzentrationsgradient	$7 \cdot 10^{-6}$	-

### Abschätzung der internen Stofftransportlimitierung

Da es sich bei dem hier verwendeten Katalysator um ein mesoporöses Silica handelt, soll mit Hilfe des Weisz-Prater-Kriteriums [121] abgeschätzt werden, ob eine Limitierung der Reaktion durch inneren Stofftransport vorliegt. Damit keine Limitierung vorliegt muss für eine Reaktion 1. Ordnung folgende Bedingung für das Weisz-Modul  $W_z$  erfüllt sein:

$$W_z = \frac{L_{Diff}^2 \cdot \rho_{Kat} \cdot k_m}{D_{eff}} \leq 0,6. \quad (\text{A.15})$$

Dabei  $\rho_{Kat}$  die Dichte des Katalysators,  $k_m$  der massenbezogene Geschwindigkeitskoeffizient und  $L_{Diff}$  die charakteristische Länge der Diffusion, die gegeben ist durch

$$L_{Diff} = \frac{d_p}{6}. \quad (\text{A.16})$$

Um den effektiven Diffusionskoeffizient  $D_{eff}$  bestimmen zu können, ist es zunächst erforderlich abzuschätzen, welche Art von Diffusion in den Poren vorliegt. Dazu muss ermittelt werden, ob die mittlere freie Weglänge  $\bar{\lambda}$  größer oder kleiner ist als der Porendurchmesser  $d_{pore}$ . Die mittlere freie Weglänge lässt sich nach Gln. (A.17) [122]

$$\bar{\lambda} = \frac{k_B \cdot T_R}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot p_R \cdot \sigma^2} \quad (\text{A.17})$$

berechnen. Mit der Boltzmann-Konstanten  $k_B$  und dem Stoßdurchmesser  $\sigma$ , welcher definiert ist als

$$\sigma = 2,44 \cdot \left( \frac{T_C}{p_C} \right)^{1/3}. \quad (\text{A.18})$$

Die zur Berechnung des Stoßdurchmessers benötigten kritischen Stoffdaten ( $T_C$  und  $p_C$ ) sind alle Perry's Chemical Engineer's Handbook [123] zu entnehmen und in Tabelle A.13 aufgeführt. Folglich ist in diesem Fall die mittlere freie Weglänge größer als der Porendurchmesser. Im Inneren des porösen Katalysators herrscht also Knudsen-Diffusion vor. In diesem Fall ergibt sich der effektive Diffusionskoeffizient unter Verwendung der Partikelporosität  $\varepsilon_p$  und der Tortuosität  $\tau_K$  zu:

$$D_{Eff} = D_{Kn} = \frac{\varepsilon_p \cdot d_p}{\tau_K \cdot 3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T_R}{\pi \cdot M}}. \quad (\text{A.19})$$

Die Daten zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten, sowie des Weisz-Moduls können Tabelle A.14 entnommen werden.

Zusätzlich besteht zwischen dem Weisz-Modul und der Thiele-Zahl  $\phi$  folgender Zusam-

Tabelle A.13.: Daten zur Berechnung der mittleren freien Weglänge

Größe	Bezeichnung	Wert	Einheit
$T_C$	Kritische Temperatur CH <sub>4</sub>	190,4	K
$p_C$	Kritischer Druck CH <sub>4</sub>	46	bar
$\sigma$	Stoßdurchmesser CH <sub>4</sub>	$3,92 \cdot 10^{-10}$	m
$T_R$	Reaktortemperatur	923,15	K
$p_R$	Reaktordruck	1,5	bar
$k_B$	Boltzmann-Konstante	$1,380 \cdot 10^{-23}$	J·K <sup>-1</sup>
$\bar{\lambda}$	mittlere freie Weglänge CH <sub>4</sub>	$1,32 \cdot 10^{-7}$	m
$d_{Pore}$	Porendurchmesser Kieselgel	$1,00 \cdot 10^{-8}$	m

Tabelle A.14.: Daten zur Berechnung des Weisz-Moduls

Größe	Bezeichnung	Wert	Einheit
$\tau_K$	Tortuosität	3,5	-
$\varepsilon_P$	Porosität	0,69	-
$T_R$	Reaktortemperatur	923,15	K
M	Molmasse	16,043	kg·kmol <sup>-1</sup>
R	Ideale Gaskonstante	8314,4	J·kmol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
$d_P$	Katalysator-Partikeldurchmesser	0,1	mm
$D_{Eff}$	Effektiver Diffusionskoeffizient	$7,15 \cdot 10^{-7}$	m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>
$L_{Diff}$	Charakteristische Länge	$1,67 \cdot 10^{-5}$	m
$k_m$	Massenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient	$4 \cdot 10^{-4}$	m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>
$\rho_{Kat}$	Dichte Katalysator	2265	kg·m <sup>3</sup>
WZ	Weisz-Modul	$3,52 \cdot 10^{-4}$	-

menhang:

$$W_Z = \phi \tanh \phi. \quad (\text{A.20})$$

Für ein Weisz-Modul von  $3,52 \cdot 10^{-4}$  ergibt sich folglich eine Thiele-Zahl von 0,019 und daraus nach Gln. (A.21)

$$\eta = \frac{\phi}{\tanh \phi}. \quad (\text{A.21})$$

ein Porennutzungsgrad  $\eta$  von eins. Es ist somit davon auszugehen, dass hier die Porendiffusion keinen Einfluss auf die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten nimmt.

### Experimentelle Überprüfung auf Stofftransportlimitierung

Zusätzlich wurden Experimente zur Überprüfung auf externe Stofftransportlimitierung durchgeführt. Dazu wurde zum einen die Katalysatormasse und der Volumenstrom so variiert, dass sich eine konstante Verweilzeit einstellt und die Umsätze an Methan und Sauerstoff gemessen. Weiter wurde das Inertgas variiert (hier Stickstoff bzw. Helium) um zu sehen, ob die damit einhergehende Änderung im Diffusionskoeffizient sich auf die Reaktion auswirkt.

Anhand der gemessenen Umsätze aus Tabelle A.15 ist zu erkennen, dass diese bei einer konstanten Verweilzeit, unabhängig vom eingestellten Volumenstrom, quasi konstant sind. Daraus lässt sich schließen, dass die externe Stofftransportlimitierung keinen allzu großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt. Zusätzlich wurde auch das In-

Tabelle A.15.: Messung zur Stofftransportlimitierung. Variation von Katalysatormasse und Volumenstrom bei einer konstanten Verweilzeit (HF1-5min, T= 650 °C, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>= 60/10/30 Vol.-%)

Masse $m_{Kat}$ /g	mod. Verweilzeit $t_{mod}$ $\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$	Umsatz CH <sub>4</sub> /%	Umsatz O <sub>2</sub> /%
0,750	150	2,0	17,6
0,414	150	1,9	17,8

ertgas Stickstoff durch Helium ersetzt, wodurch sich der Wert des Diffusionskoeffizienten von Methan nach Fuller von  $D_{CH_4,N_2}=1 \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  in Stickstoff auf  $D_{CH_4,He}=4 \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  in Helium vervierfacht. Betrachtet man die Ergebnisse der reaktionstechnischen Messungen in Tabelle A.16 für die Variation des Inertgases so sind nur geringe Unterschiede im Umsatz festzustellen. Die geringen Abweichungen in den Selektivitäten könnten sowohl auf eine eventuelle Stofftransportlimitierung in den Poren als auch auf Messungenauigkeit im GC beim geringen Umsatz zurückzuführen sein. Allerdings sind die beobachteten Unterschiede so gering, dass eine externe Stofftransportlimitierung nicht von Bedeutung sein dürfte.

Tabelle A.16.: Messung zur Stofftransportlimitierung. Variation des Inertgases (HF1-5min,  $m=0,4144$  g,  $t_{mod}=125$  kg·s·m<sup>-3</sup>, T= 625 °C, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>= 70/10/20 Vol.%)

Messgröße /%	Stickstoff	Helium
$X_{O_2}$	0,6	0,7
$X_{CH_4}$	4,6	4,8
$^R S_{CO_2,C}$	22,8	23,0
$^R S_{C_2H_6,C}$	1,6	2,5
$^R S_{CO,C}$	21,3	23,5
$^R S_{CH_2O,C}$	54,3	50,7

## A.5. Ergebnisse der reaktionstechnischen Messungen an den fluorierten Katalysatoren

### A.5.1. Standzeitverhalten und Katalysatordeaktivierung

Tabelle A.17.: Ergänzende Ergebnisse zur O<sub>2</sub>-normierten Selektivität für HF1-5min bei  $t_{mod}=80 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$  Wiederholungsmessung nach einem Monat (T= 675 °C, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>= 70/5/25 Vol.%)

Messgröße /%	April 20.04.2012	Mai 21.05.2012
$^R S_{CO_2,O}$	6,61	6,68
$^R S_{H_2O,O}$	53,21	51,79
$^R S_{CO,O}$	26,56	27,17
$^R S_{CH_2O,O}$	13,62	14,37

Die Messungen zum katalytischen Verhalten über eine längere Zeit wurde für alle Katalysatoren durchgeführt. Aus Abb. A.12 ist für den Katalysator HF5-5min zu erkennen, dass dieser im Umsatz keine und in den Selektivitäten nur geringfügige Schwankungen zeigt. Die maximal bestimmte Standardabweichungen liegt für CH<sub>2</sub>O und CO bei 5 % und für Ethan und Ethen bei 0,5 %.

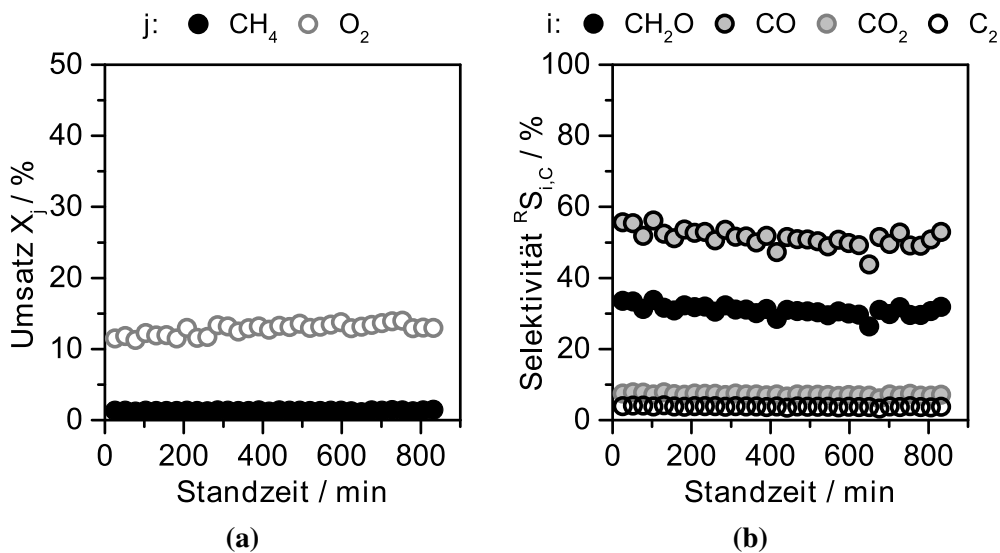


Abbildung A.12.: (a) Umsatz- und (b) Selektivitäten über der Standzeit für HF5-5min (T= 650 °C,  $t_{mod}=200 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ , CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>= 60/10/30 Vol.-%)

Die Ergebnisse der Untersuchung zum Standzeitverhalten für den Katalysator HF1-10min sind Abb. A.13 zu entnehmen. Auch hier ist keine Deaktivierung oder Veränderung des Produktspektrums über der Zeit zu beobachten.



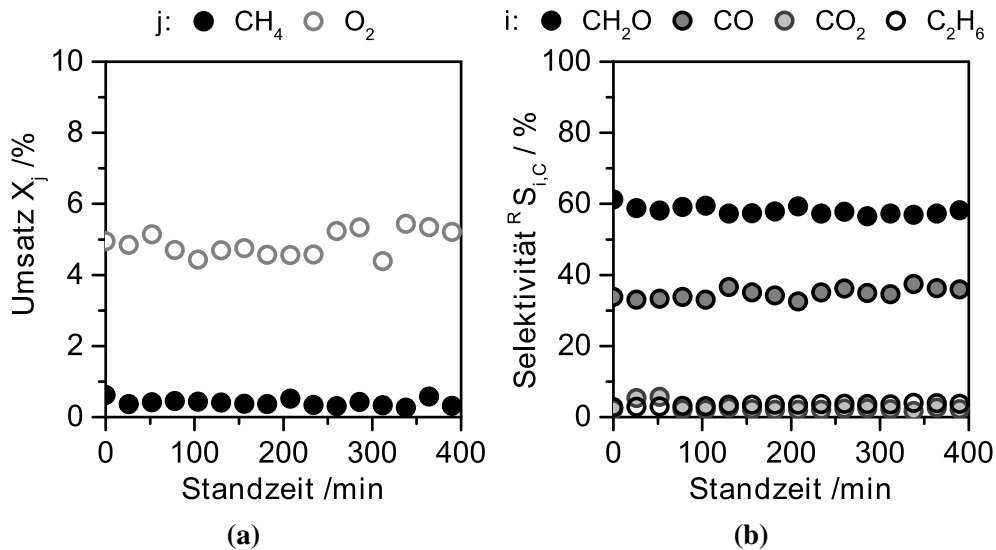


Abbildung A.13.: (a) Umsatz- und (b) Selektivitäten über der Standzeit für HF1-10min ( $T = 650\text{ °C}$ ,  $t_{mod} = 100\text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 60/10/30\text{ Vol.-%}$ )

### A.5.2. Ergänzende Ergebnisse zum Einfluss der Reaktionstemperatur an Katalysator HF1-5min

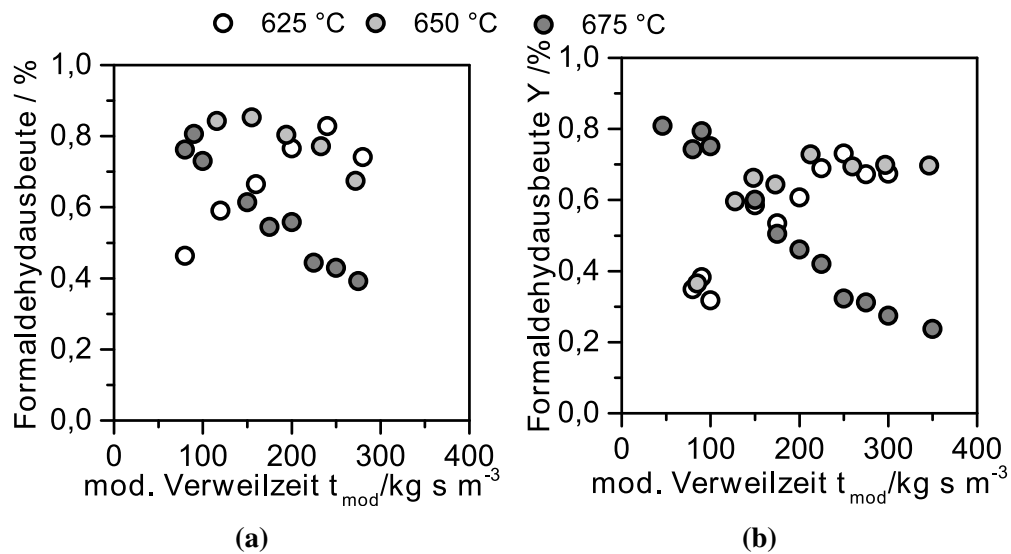


Abbildung A.14.: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Formaldehydausbeute über der modifizierten Verweilzeit für (a)  $50/5/45\text{ Vol.-%}$  und (b)  $50/10/40\text{ Vol.-%}$  (HF1-5min)

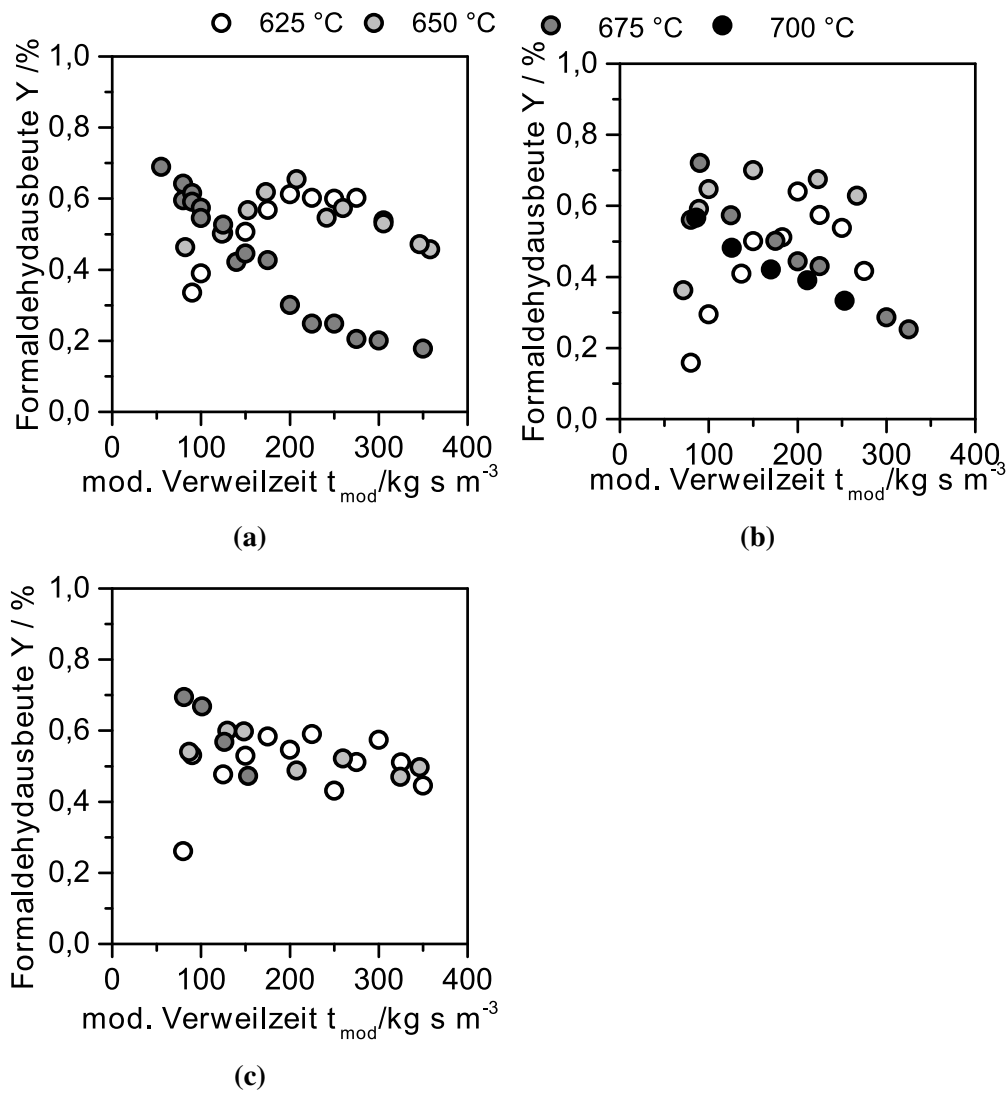


Abbildung A.15.: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Formaldehydausbeute über der modifizierten Verweilzeit für (a) 60/10/30 Vol.-% , (b) 60/5/35 Vol.-% und (c) 60/20/20 Vol.-% (HF1-5min)

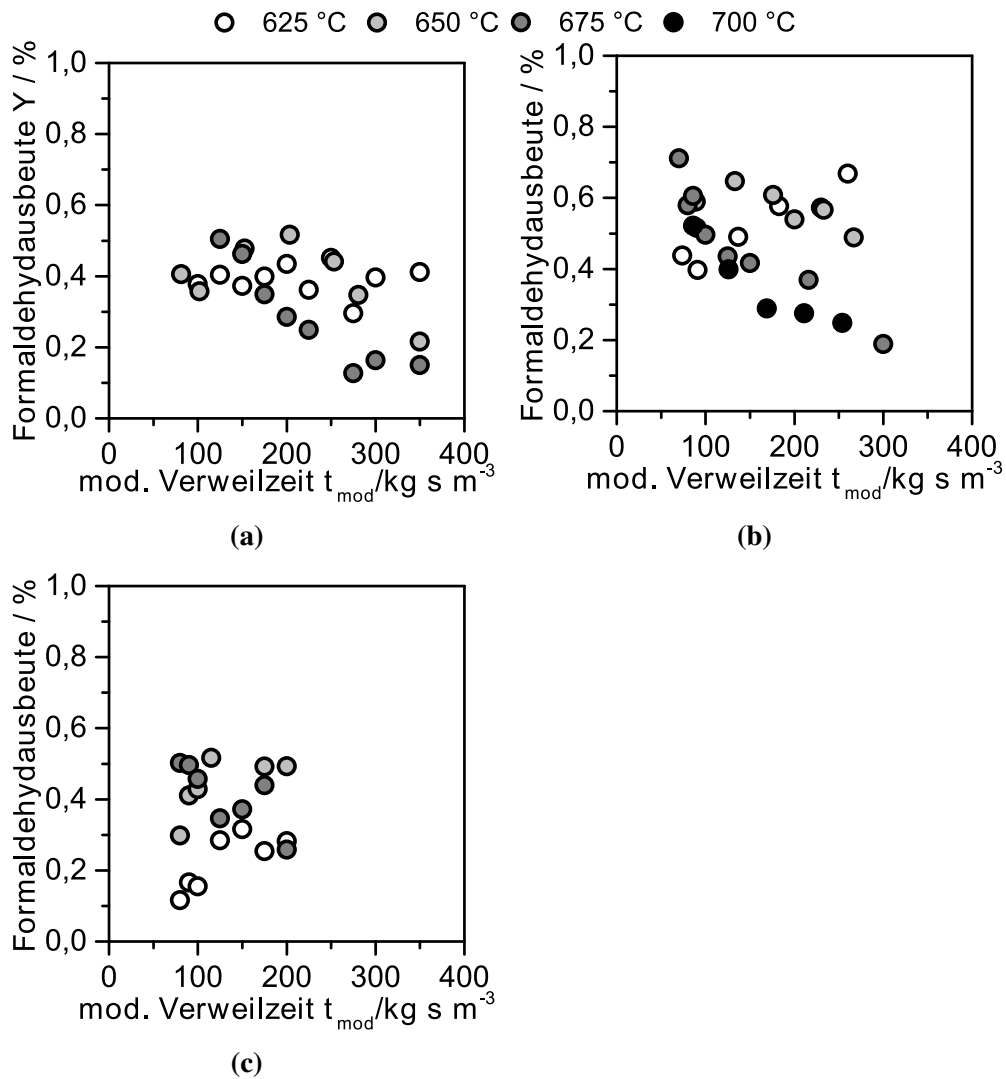


Abbildung A.16.: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Formaldehydausbeute über der modifizierten Verweilzeit für (a) 70/10/20 Vol.-%, (b) 70/5/25 Vol.-% und (c) 70/20/10 Vol.-%

### A.5.3. Ergänzende Ergebnisse zum Einfluss des Methangehalts

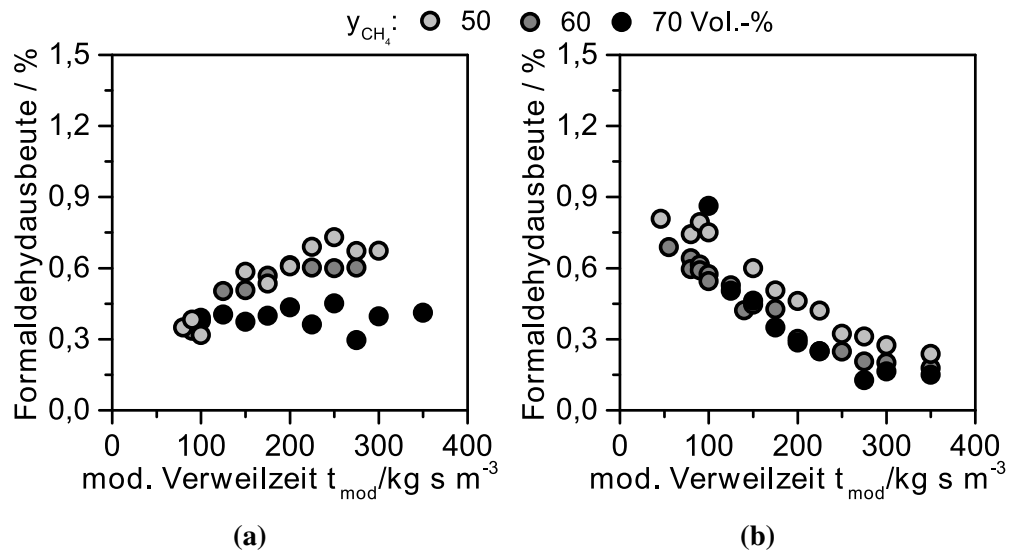


Abbildung A.17.: Einfluss des Methangehalts auf die Formaldehydausbeute über der modifizierten Verweilzeit für (a) 625 °C und (b) 675 °C bei einem Sauerstoffanteil von 10 Vol.-% (HF1-5min)

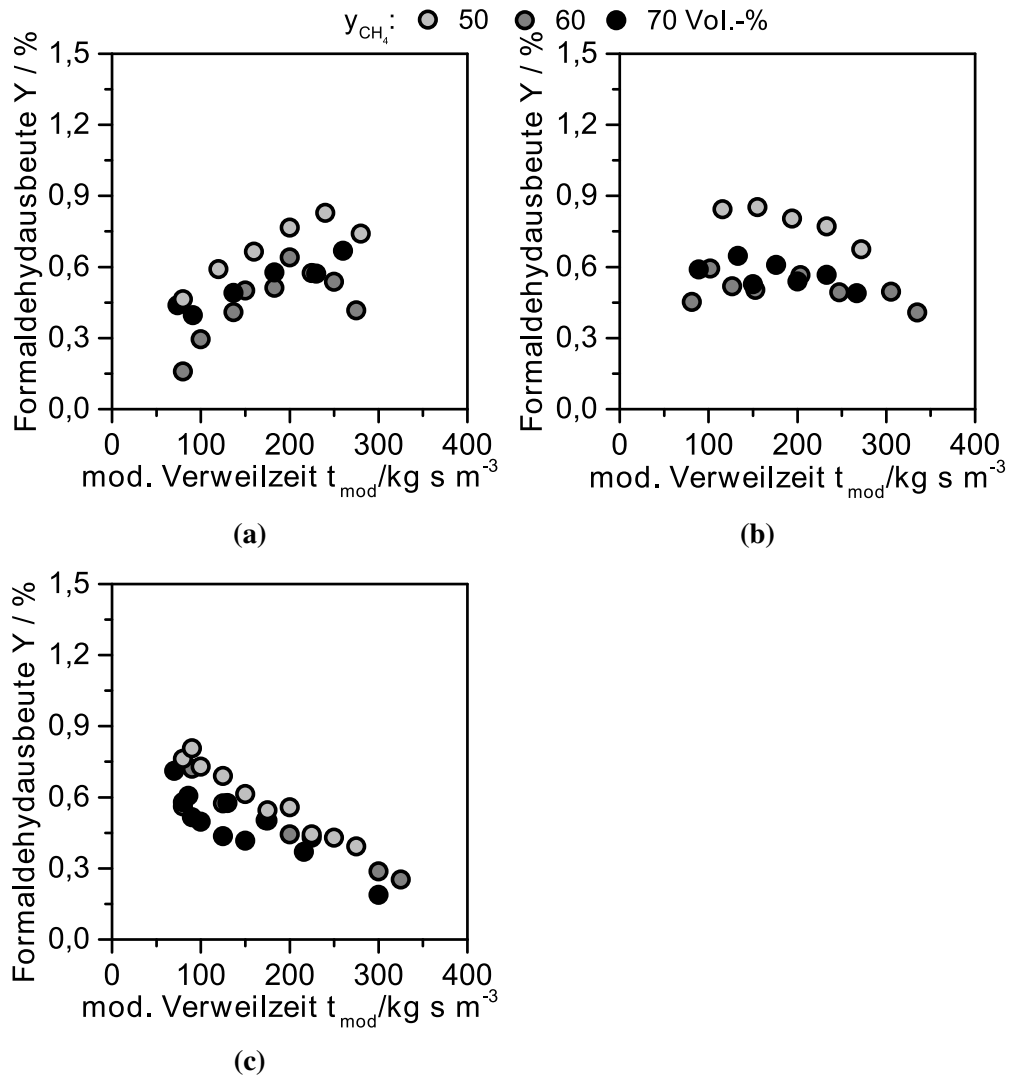


Abbildung A.18.: Einfluss des Methangehalts auf die Formaldehydausbeute über der modifizierten Verweilzeit für (a) 625 °C, (b) 650 °C und (c) 675 °C bei einem Sauerstoffanteil von 5 Vol.-% (HF1-5min)

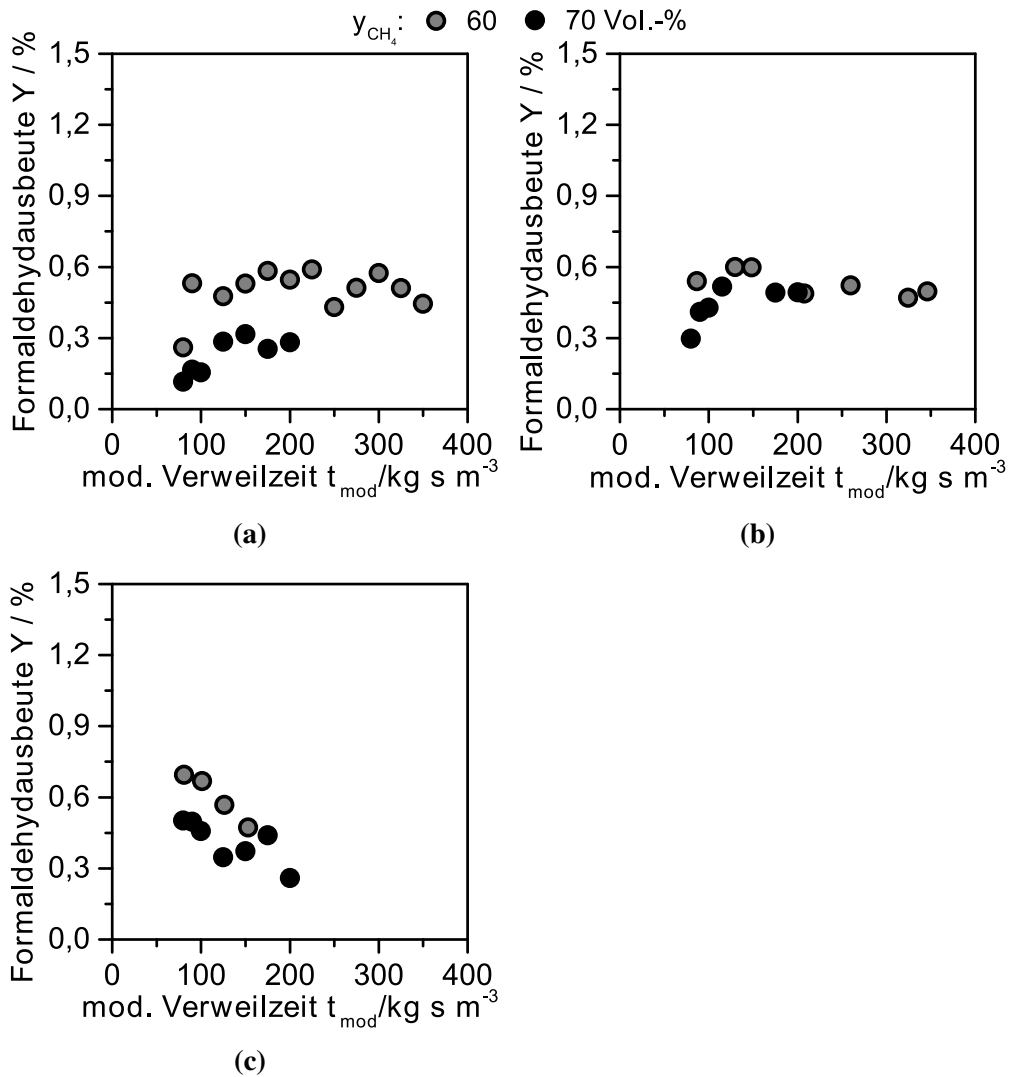


Abbildung A.19.: Einfluss des Methangehalts auf die Formaldehydausbeute über der modifizierten Verweilzeit für (a) 625 °C, (b) 650 °C und (c) 675 °C bei einem Sauerstoffanteil von 20 Vol.-% (HF1-5min)

### A.5.4. Ergänzende Ergebnisse zum Einfluss des Sauerstoffgehalts

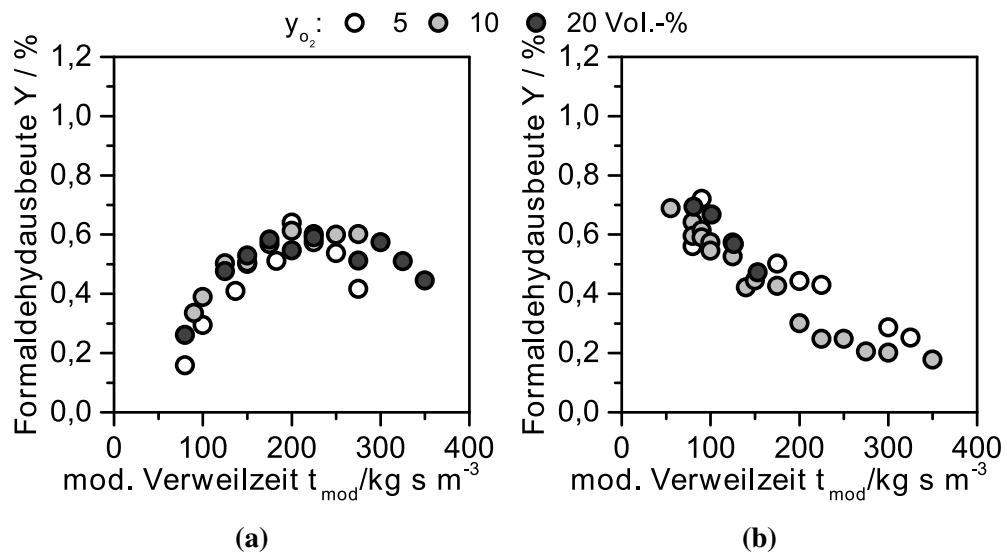


Abbildung A.20.: Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Formaldehydausbeute über der modifizierten Verweilzeit für (a) 625 °C und (b) 675 °C bei einem Methananteil von 60 Vol.-% (HF1-5min)

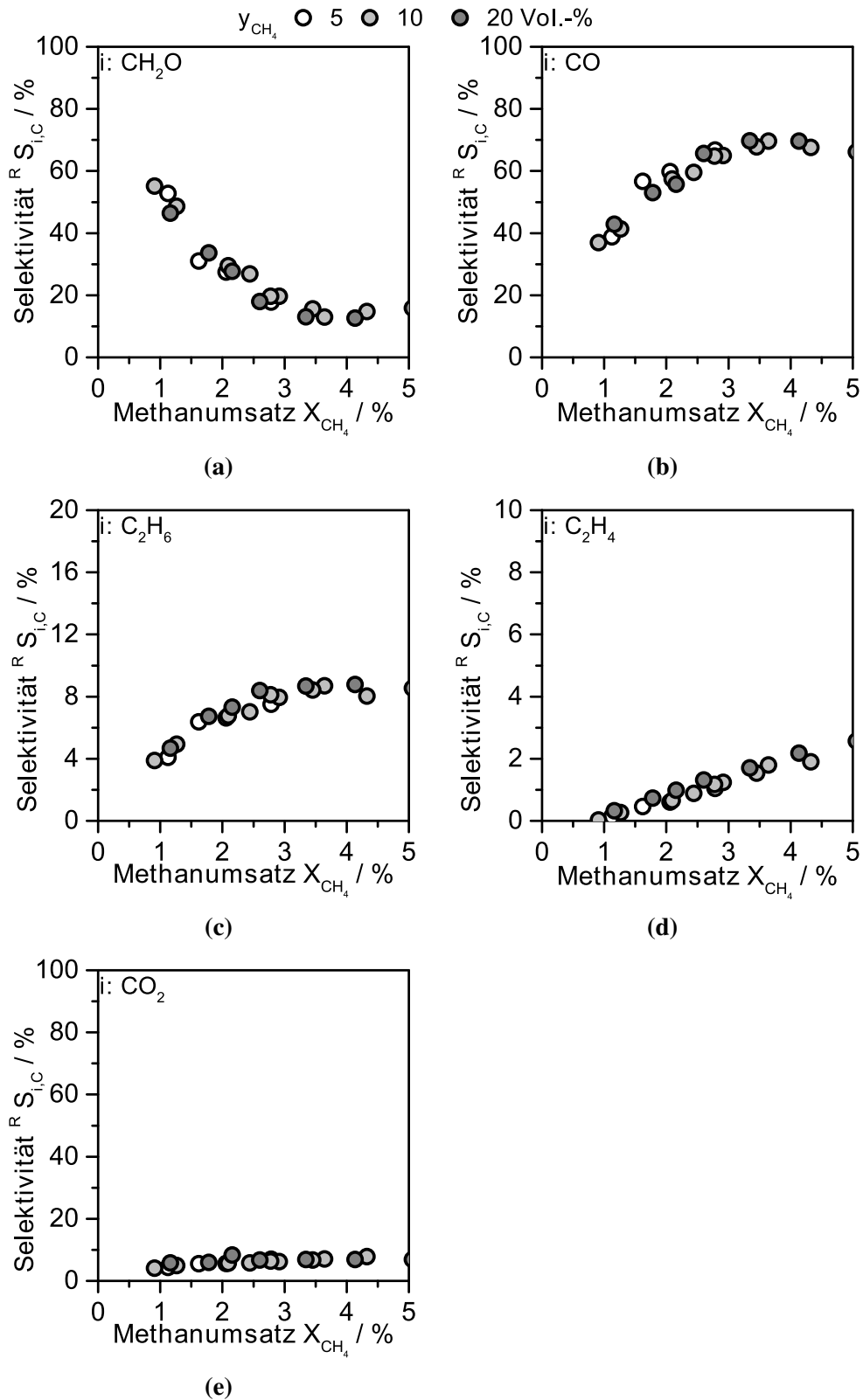


Abbildung A.21.: Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Selektivität über der mod. Verweilzeit für (a) Formaldehyd, (b) Kohlenmonoxid, (c) Ethan, (d) Ethen und (e) Kohlendioxid ( $T = 650\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $y_{CH_4} = 60\text{ Vol.-%}$ , HF1-5min)



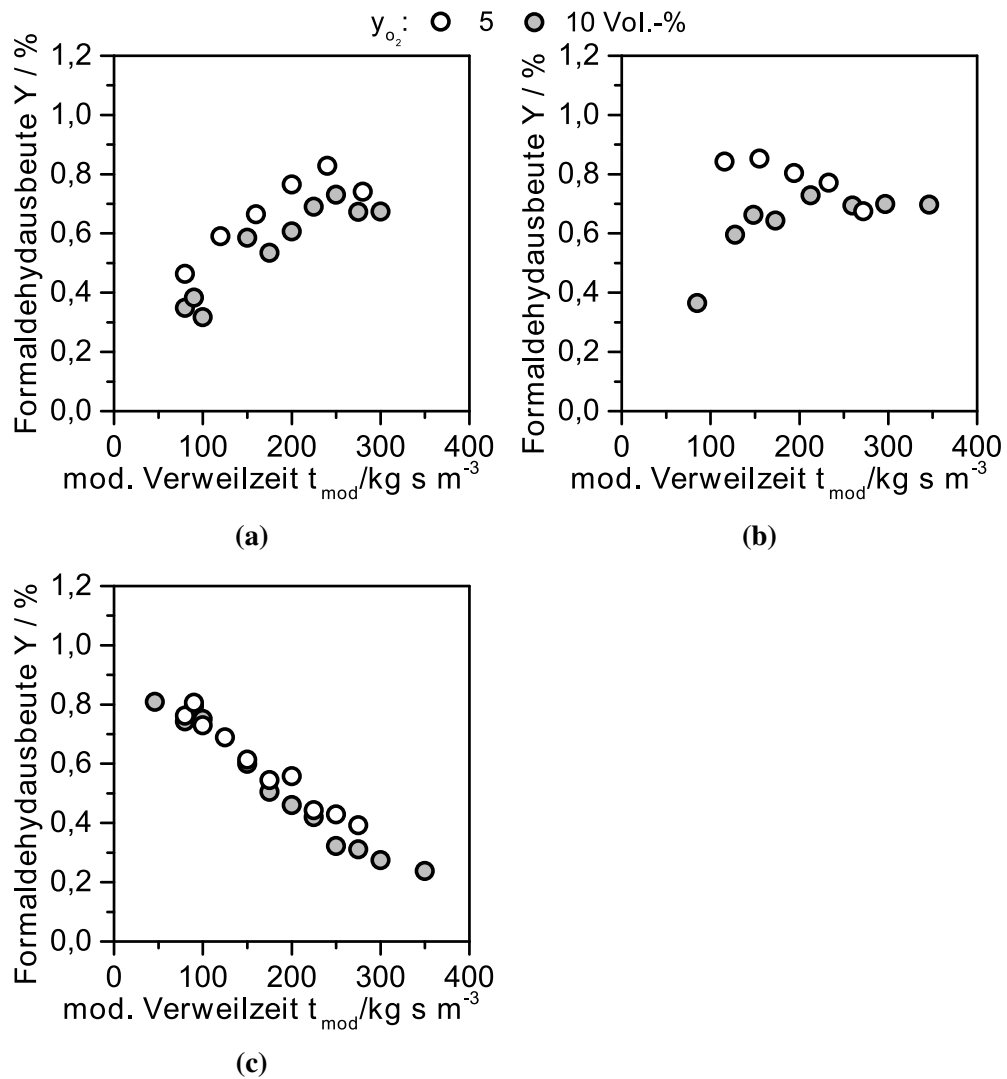


Abbildung A.22.: Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Formaldehydausbeute über der modifizierten Verweilzeit für (a) 625 °C, (b) 650 °C und (c) 675 °C bei einem Methananteil von 50 Vol.-%

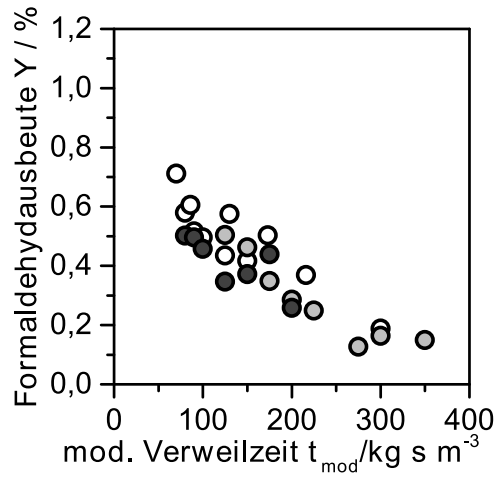


Abbildung A.23.: Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Formaldehydausbeute über der modifizierten Verweilzeit für 675 °C bei einem Methananteil von 70 Vol.-% (HF1-5min)

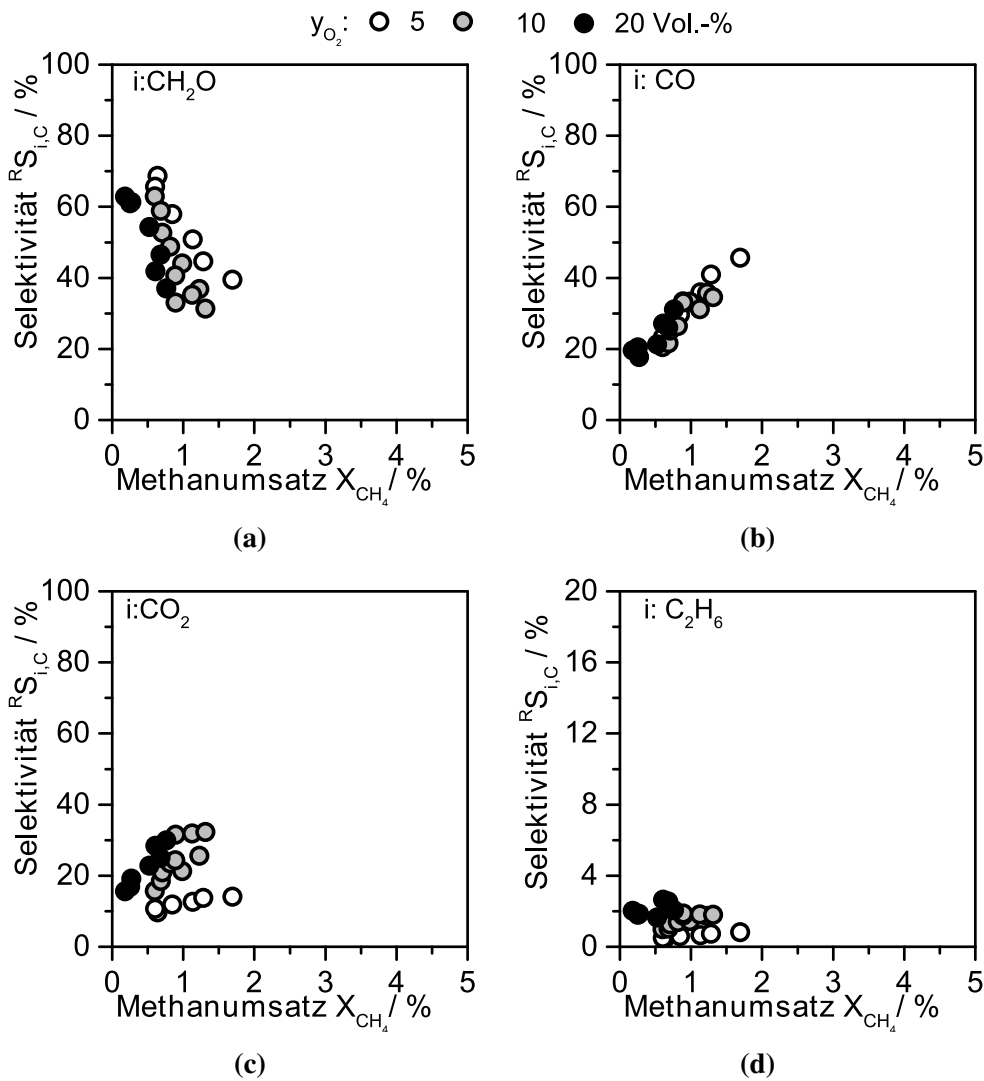


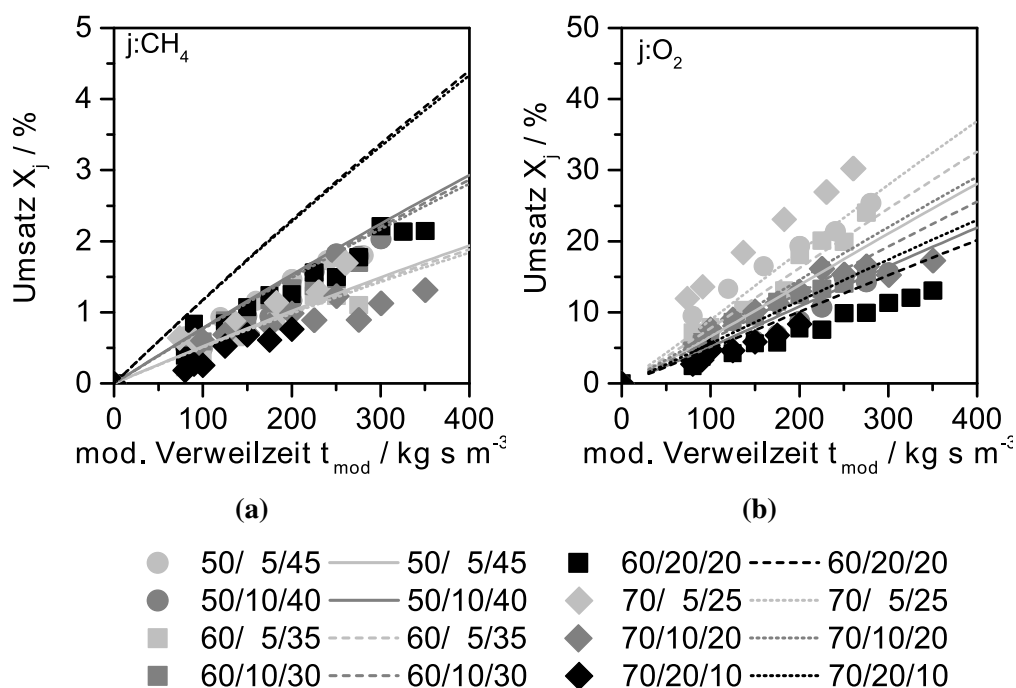
Abbildung A.24.: Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Selektivität von (a) CH<sub>2</sub>O, (b) CO, (c) CO<sub>2</sub> und (d) Ethan über dem Methanumsatz ( $y_{CH_4}$  = 70 Vol.-%, T = 625 °C, HF1-5min)

## A.6. Modellierung der Kinetik

### A.6.1. Vergleich der gemessenen und modellierten Konzentrationsverläufe

Tabelle A.18.: Kovarianzmatrix der in MATLAB ermittelten kinetischen Parameter (HF1-5min)

	$k_{\infty,1}$	$k_{\infty,2}$	$k_{\infty,3}$	$k_{\infty,4}$	$k_{\infty,5}$	$k_{\infty,6}$	$E_{A,1}$	$E_{A,2}$	$E_{A,3}$	$E_{A,4}$	$E_{A,5}$	$E_{A,6}$
$k_{\infty,1}$	1	0.24	0.09	0.11	0.02	0.39	0.85	0.23	0.09	0.11	0.02	0.37
$k_{\infty,2}$		1	0.05	0.48	0.03	0.03	0.26	0.99	0.05	0.48	0.03	0.03
$k_{\infty,3}$			1	0.03	0.04	0.13	0.09	0.05	0.99	0.03	0.04	0.13
$k_{\infty,4}$				1	0.02	0.01	0.14	0.48	0.02	0.99	0.02	0.01
$k_{\infty,5}$					1	0.08	0.18	0.02	0.01	0.02	0.99	0.13
$k_{\infty,6}$						1	0.29	0.02	0.12	0.01	0.07	0.99
$E_{A,1}$							1	0.27	0.09	0.13	0.18	0.39
$E_{A,2}$								1	0.05	0.48	0.02	0.01
$E_{A,3}$									1	0.02	0.01	0.13
$E_{A,4}$										1	0.02	0.01
$E_{A,5}$											1	0.12
$E_{A,6}$												1

Abbildung A.25.: Vergleich der gemessenen und modellierten Umsätze über der mod. Verweilzeit bei 625 °C für (a)  $\text{CH}_4$  und (b)  $\text{O}_2$  (HF1-5min)

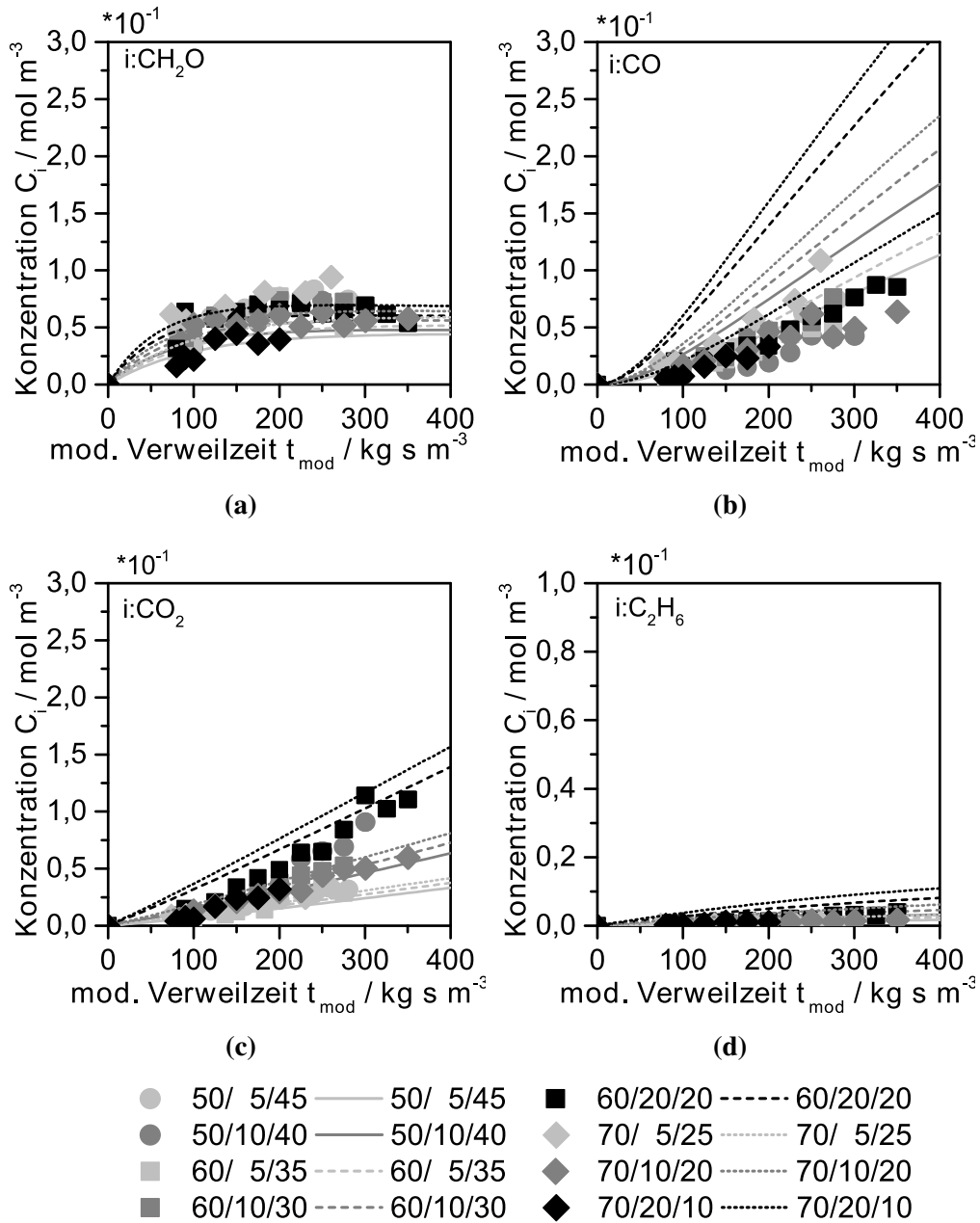


Abbildung A.26.: Vergleich gemessene (Symbole) und modellierte (Linien) Produkt-Konzentrationen über der mod. Verweilzeit bei 625 °C für (a)  $\text{CH}_2\text{O}$ , (b)  $\text{CO}$ , (c)  $\text{CO}_2$  und (d)  $\text{C}_2\text{H}_6$  (HF1-5min)

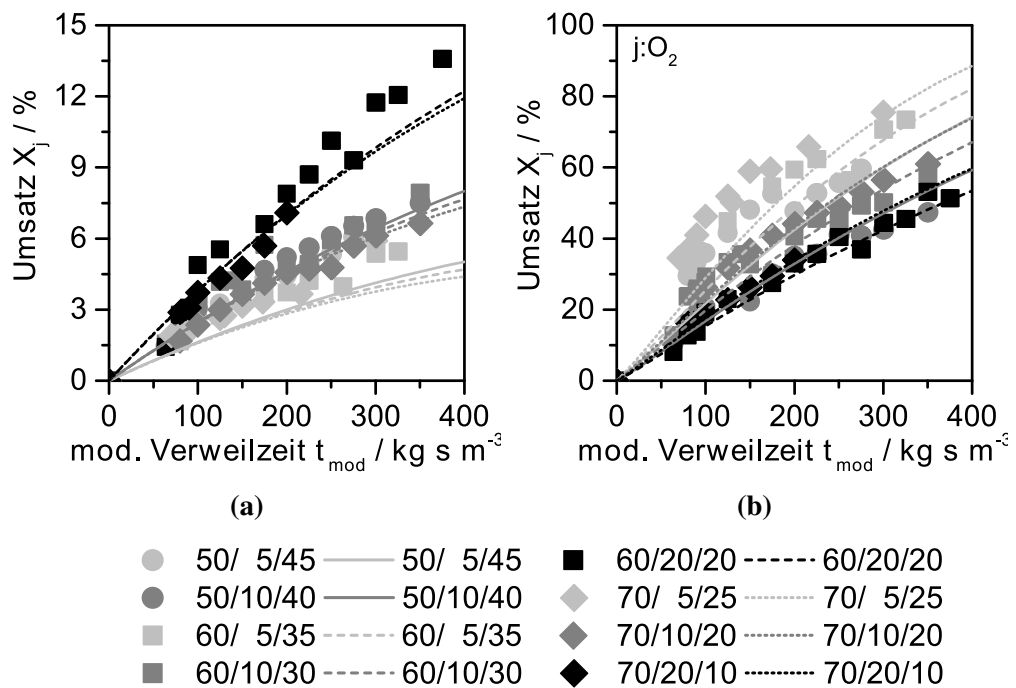


Abbildung A.27.: Vergleich gemessener und modellierter Umsätze über der mod. Verweilzeit bei 675 °C für (a) CH<sub>4</sub> und (b) O<sub>2</sub> (HF1-5min)

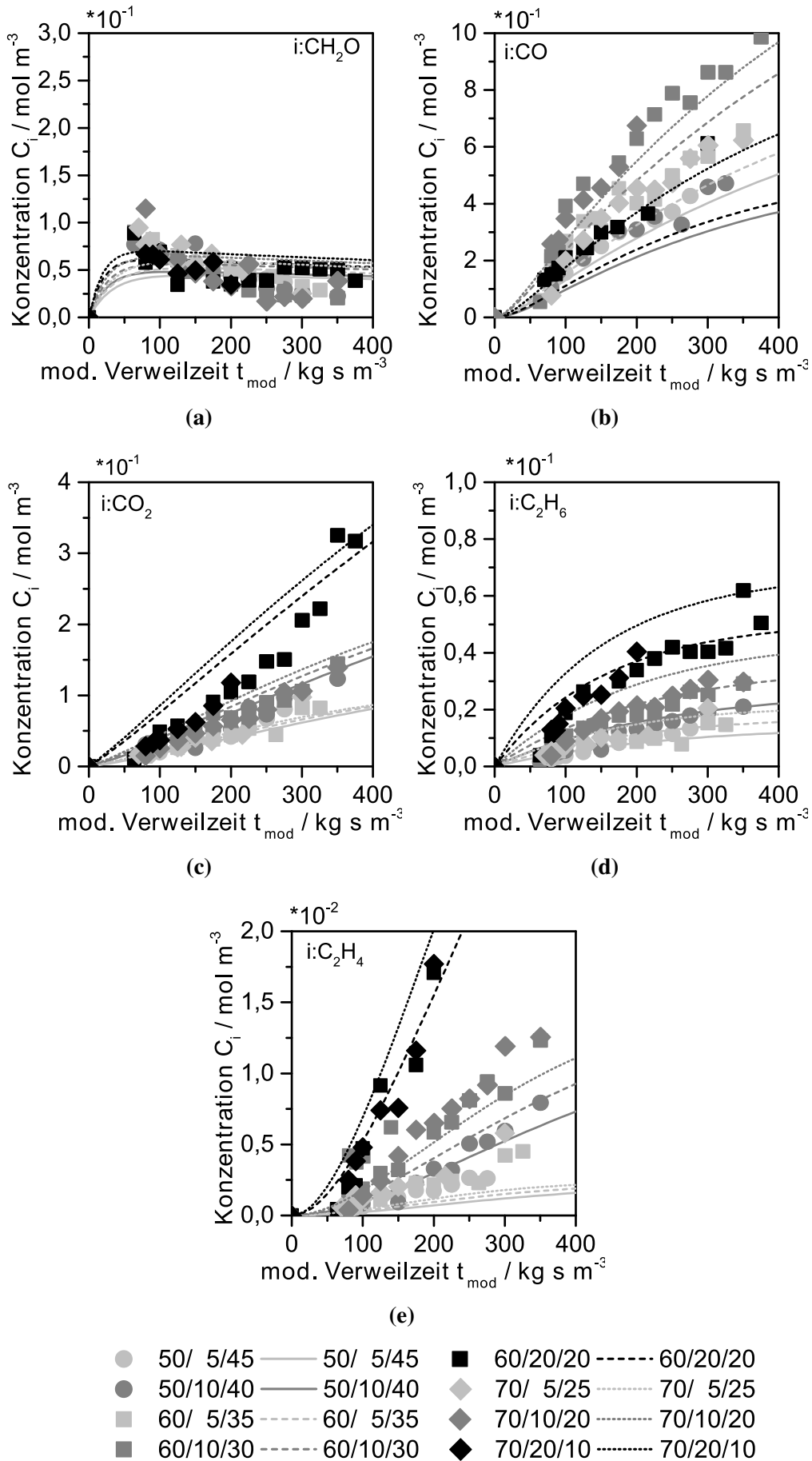


Abbildung A.28.: Vergleich gemessene (Symbole) und modellierte (Linien) Produkt-Konzentrationen über der mod. Verweilzeit bei 675 °C für (a)  $\text{CH}_2\text{O}$ , (b)  $\text{CO}$ , (c)  $\text{CO}_2$  und (d)  $\text{C}_2\text{H}_6$  und (e)  $\text{C}_2\text{H}_4$  (HF1-5min)

## A.6.2. Paritätsdiagramme

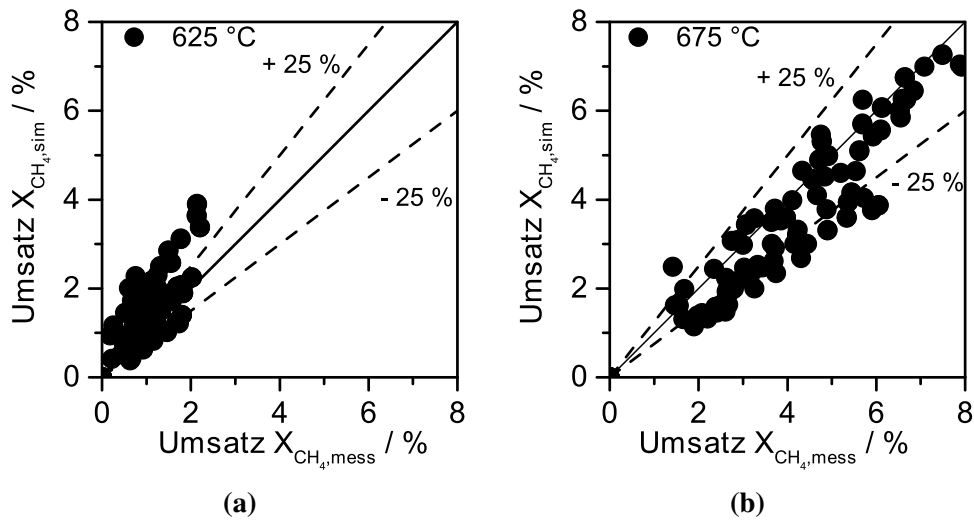


Abbildung A.29.: Paritätsdiagramme für den Methanumsatz bei (a) 625 °C, (b) 675 °C (HF1-5min)

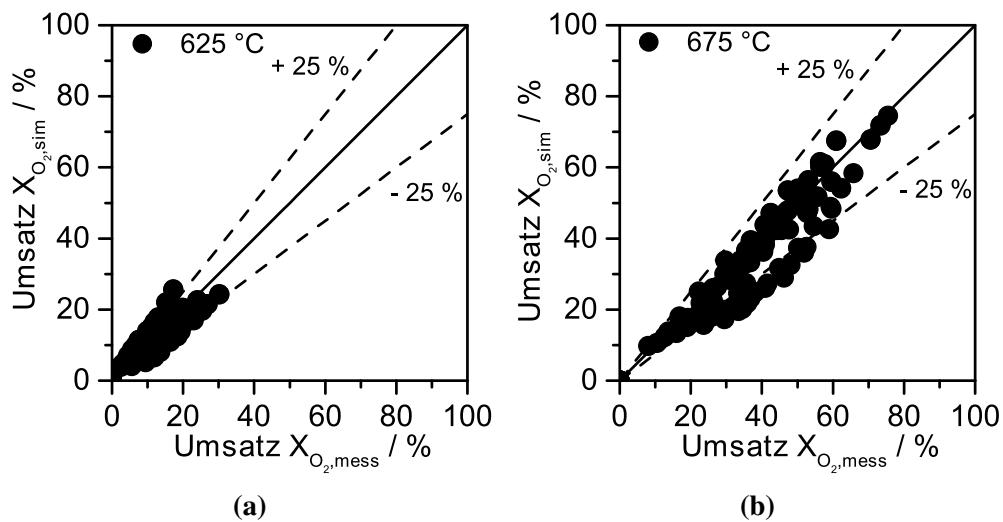


Abbildung A.30.: Paritätsdiagramme für den Sauerstoffumsatz bei (a) 625 °C, (b) 675 °C (HF1-5min)

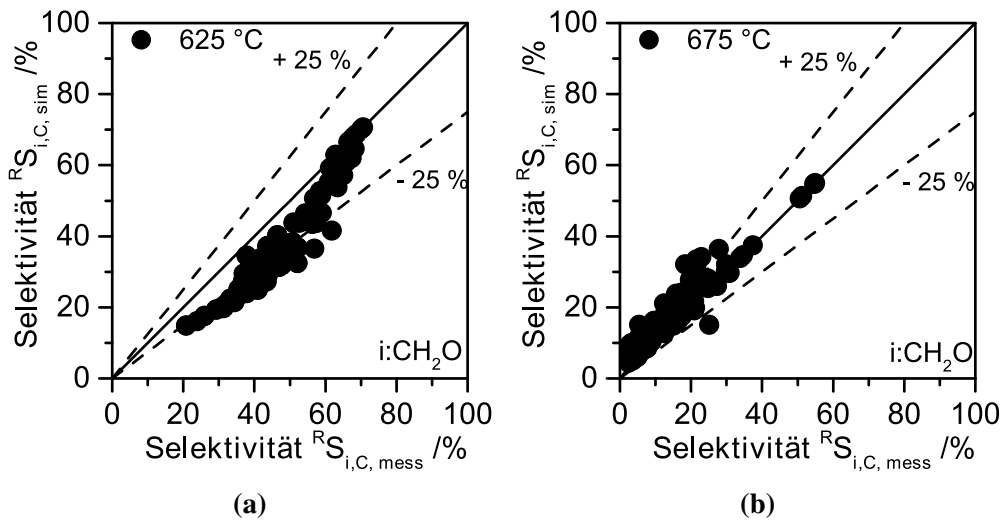


Abbildung A.31.: Paritätendiagramme für die Formaldehyd Selektivität bei (a) 625 °C, (b) 675 °C (HF1-5min)

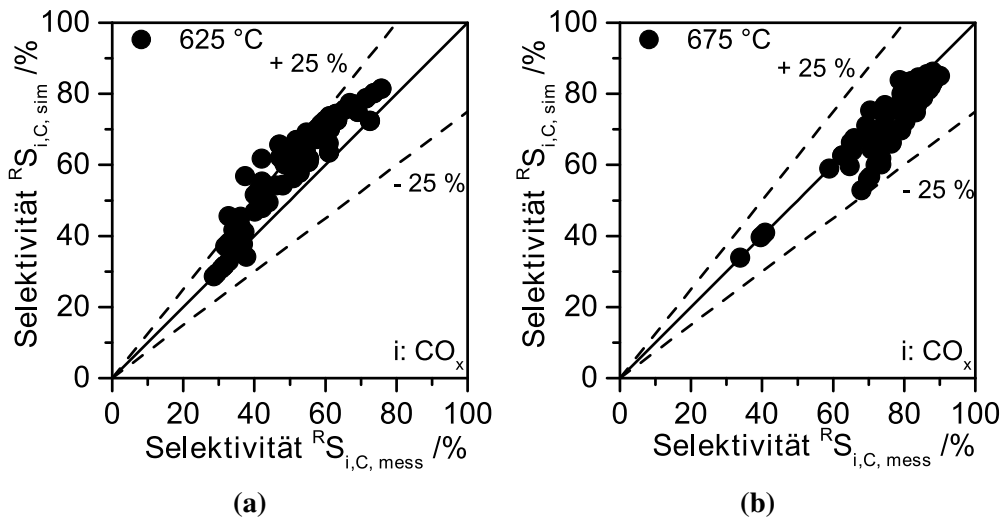


Abbildung A.32.: Paritätendiagramme für die Kohlenmonoxid Selektivität bei (a) 625 °C, (b) 675 °C (HF1-5min)



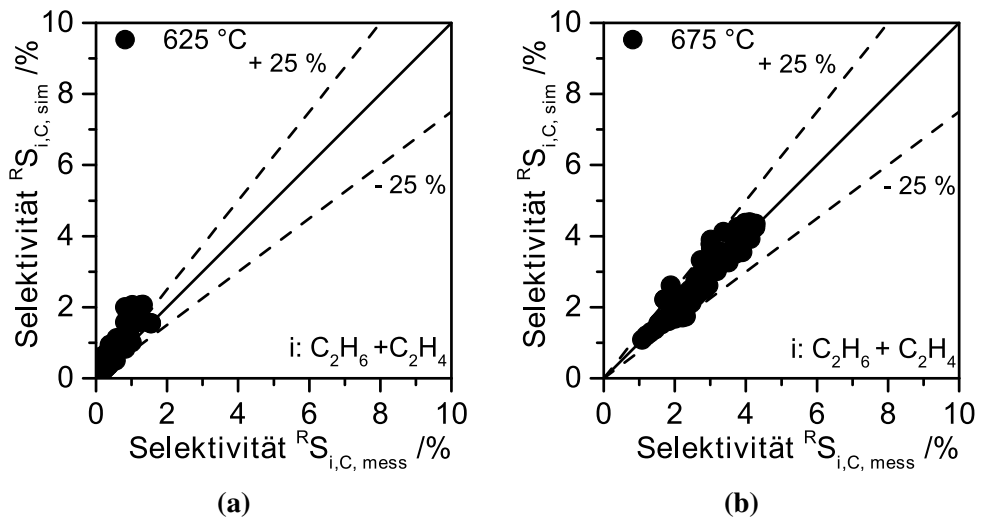


Abbildung A.33.: Paritätendiagramme für die Ethan Selektivität bei (a) 625 °C, (b) 675 °C (HF1-5min)

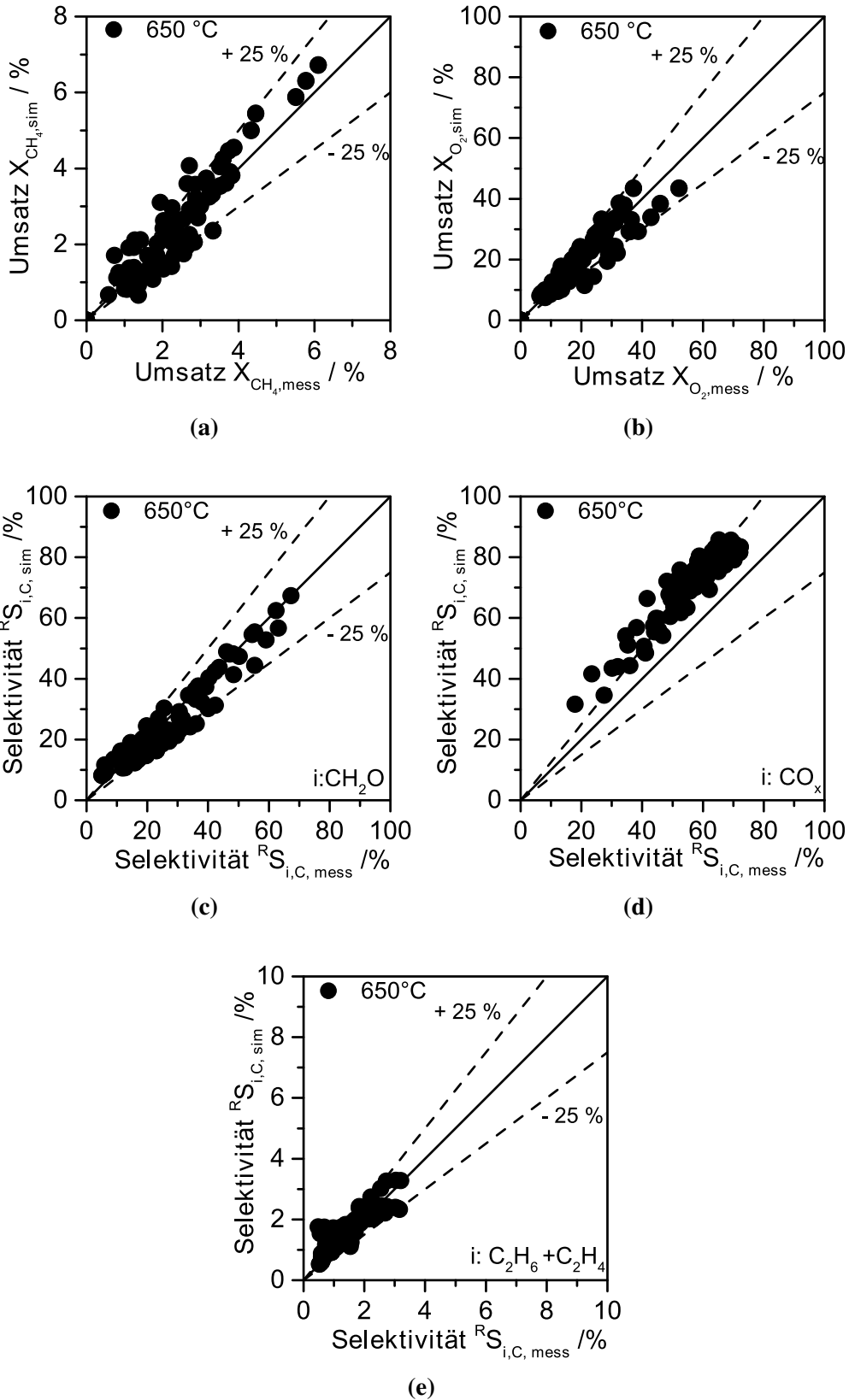


Abbildung A.34.: Paritätstadiogramme bei 650 °C für den Umsatz an (a) CH<sub>4</sub>, (b) O<sub>2</sub> und die Selektivität zu (c) CH<sub>2</sub>O, (d) CO<sub>x</sub> und (e) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (HF1-5min)

## **B. Anhang: Untersuchung der Metall beladenen Katalysatoren**

In diesem Abschnitt soll sowohl die Präparation, als auch die Ergebnisse zu den mit Eisen und Kupfer modifizierten Katalysatoren vorgestellt werden. Bezüglich dem Vorgehen bei der Katalysatorcharakterisierung und den reaktionstechnischen Messungen sei auf Kapitel 3.2 bzw. Kapitel 4.1 verwiesen.

### **B.1. Präparation der Kupfer- und Eisen-Katalysatoren**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde neben dem Einfluss der metallischen Aktivkomponent, als welche hier Eisen bzw. Kupfer zum Einsatz kamen, auch der Einfluss verschiedener Präparationsmethoden und des Metallgehalts untersucht. Als Trägermaterial wurde das auch bei den fluorierten Katalysatoren eingesetzte Kieselgel der Fa. Merck mit einem mittleren Porendurchmesser von 10 nm und einer Partikeldurchmesserverteilung im Bereich von 0,063 – 0,200 mm verwendet. Zu den untersuchten Beschichtungsverfahren gehört neben der klassischen Porenvolumenimprägnierung mit und ohne vorangegangener Funktionalisierung auch das neuartige SFRD-Verfahren, welche alle in den folgenden Abschnitten näher erläutert werden.

#### **B.1.1. Porenvolumenimprägnierung**

Die klassische Porenvolumenimprägnierung kam für die Präparation der  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ - und  $\text{FeO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren zur Anwendung. Zudem wurde für die  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren untersucht, ob die Dispersität des Metalls auf dem Katalysator, durch eine der eigentlichen Imprägnierung vorangegangene Funktionalisierung des verwendeten  $\text{SiO}_2$ -Trägermaterials mit Aminopropyltriethoxysilan (APTES), erhöht werden kann (siehe [73]). Als Komplex für die Porenvolumenimprägnierung wurde Kupfer- bzw. Eisen-Acetylacetonat verwendet. Als Lösungsmittel für den Fe-Komplex wurde wie in der Literatur beschrieben Toluol eingesetzt (Spezifikation siehe Tabelle A.1). Aufgrund der zu geringen Löslichkeit des Cu-Komplexes in Toluol fiel hier stattdessen die Wahl auf Dichlormethan als Lösungsmittel. Der genaue Ablauf der Beschichtung, welcher sich im Detail an der von Ananieva et al. [124] und Thömmes et al. [125] entwickelten Präparationsmethode orientiert, ist Abb. B.1 zu entnehmen. Zunächst wird die zur Präparation benötigte Menge an  $\text{SiO}_2$  in einen 500 ml

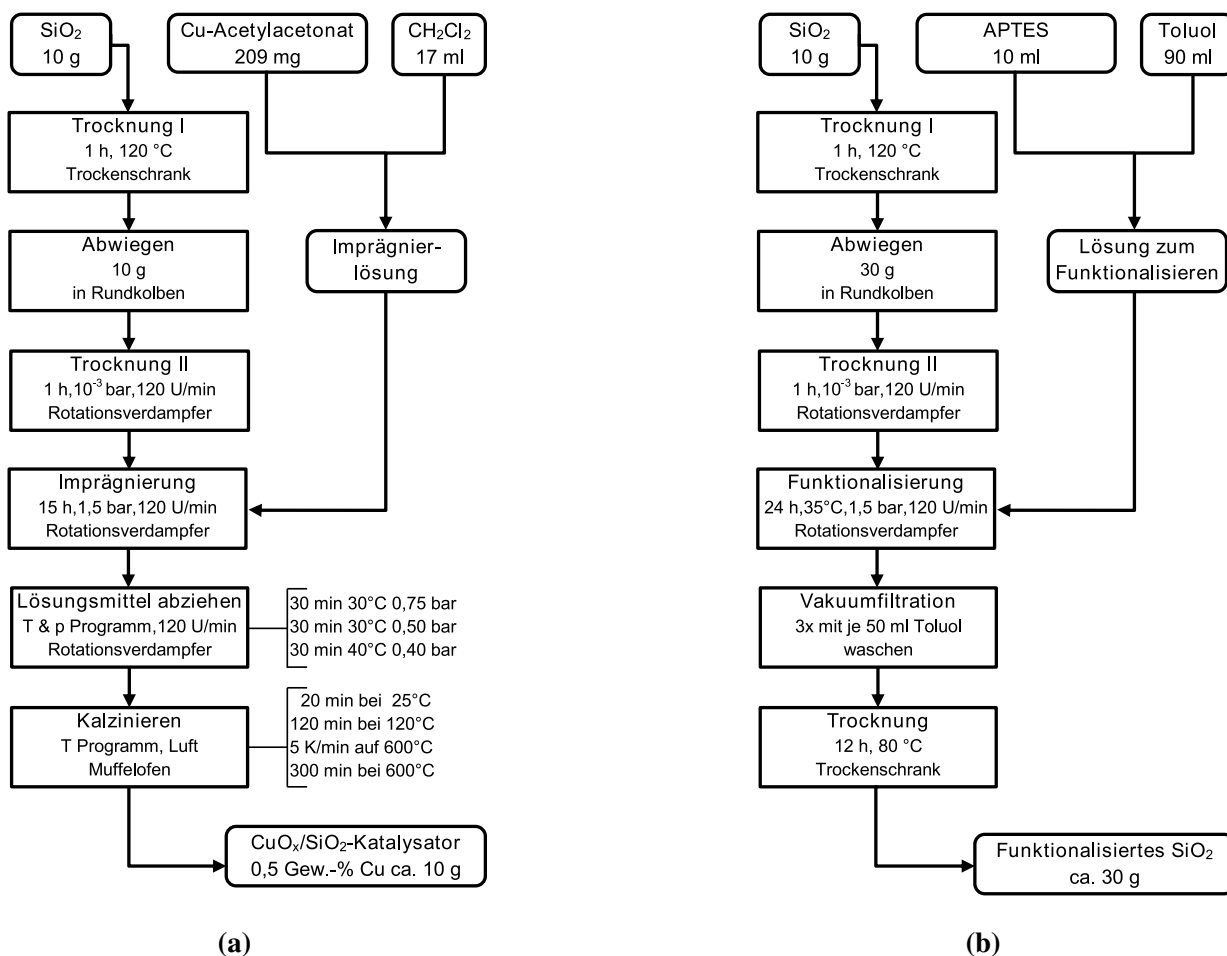


Abbildung B.1.: Präparation der Metallkatalysatoren am Beispiel für Kupfer: (a) Porenvolumenimprägnierung, (b) Funktionalisierung

Rundhalskolben eingewogen und bei 120 °C im Trockenschrank für eine Stunde vorge-trocknet, um die Zeit für die eigentliche Trocknung im Rotationsverdampfer zu verkürzen. Bei dieser zweiten Trocknung wird der Rundhalskolben in die in Abb. B.2 beschriebene Apparatur eingebaut und im Wasserbad bei 35 °C unter reduziertem Druck (10 mbar) eine weitere Stunde getrocknet. Währenddessen wird die Imprägnierlösung, bestehend aus dem jeweiligen Metallkomplex und dem dazugehörigen Lösungsmittel, angesetzt. Die Lösungs-mittelmenge wird hier stets so gewählt, dass das Kieselgel mit Imprägnierlösung bedeckt ist, sich aber kein merklicher Flüssigkeitsspiegel ausbildet. Die Zugabe der Imprägnier-lösung erfolgt mittels des auf dem Rückflusskühler des Rotationsverdampfers montierten Tropftrichters. An dessen Auslauf wird ein Teflonschlauch befestigt, der bis in die Mitte des Rundkolbens reicht. Sowohl die Zugabe der Lösung, als auch die sich anschließende 15-stündige Imprägnierung finden unter Helium-Atmosphäre bei drehendem Verdampfer-kolben statt. Aufgrund des deutlich geringeren Dampfdrucks von Dichlormethan werden

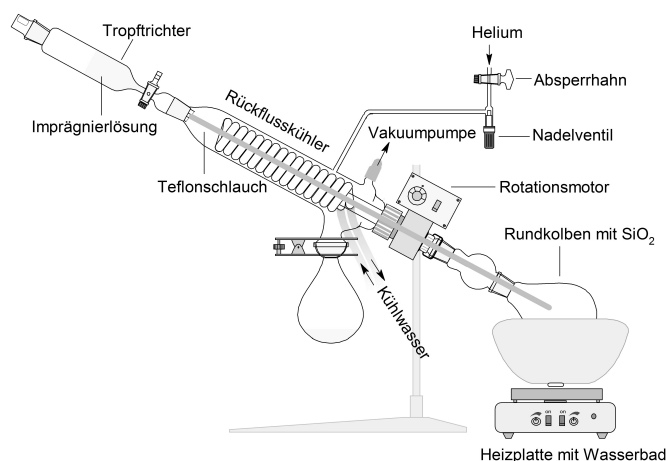


Abbildung B.2.: Aufbau des zur Präparation verwendeten Rotationsverdampfers

unterschiedliche Wasserbadtemperaturen für Eisen (35 °C) und Kupfer (20 °C) gewählt. Nach der Imprägnierung wird das Lösungsmittel abgezogen und anschließend der Katalysator in einem Muffelofen unter Luft bei 600 °C für fünf Stunden kalziniert. Dies dient dazu die organischen Reste des Komplexes auf der Oberfläche zu entfernen und das Metall zu oxidieren.

Wie bereits erwähnt wurde, wurde ebenfalls untersucht, wie sich eine der eigentlichen Imprägnierung vorgeschaltete Funktionalisierung des Silicas auf die Metalldispersität auswirkt. Laut Theorie reagieren bei der Funktionalisierung die Ethoxygruppen des APTES mit drei auf der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche vorhandenen SiOH-Gruppen unter Abspaltung von Ethanol [73, 126]. Ziel ist es, dass bei der Zugabe des Metallkomplexes analog zur oben beschriebenen Porenvolumenimprägnierung, dieser bevorzugt an die bei der Funktionalisierung gebildete NH<sub>2</sub>-Gruppe bindet und keine kovalente Bindung mit der Siliziumdioxid-Oberfläche eingeht. Das hier beschriebene Vorgehen für die Funktionalisierung von SiO<sub>2</sub> mit Aminopropyltriethoxysilan (APTES) orientiert sich an den in der Literatur beschriebenen Verfahren [73, 126]. Auch hier wird das SiO<sub>2</sub> zunächst im Trockenschrank und Rotationsverdampfer getrocknet, bevor ca. die dreifache Menge an 10 Vol.-%ige APTES/Toluol-Lösung zugegeben wird. Die Funktionalisierung selbst erfolgt unter Helium-Atmosphäre im Rotationsverdampfer über 24 Stunden bei 35 °C. Das Lösungsmittel wird anschließend über eine Vakuumfiltration abgezogen und das funktionalisierte SiO<sub>2</sub> dreimal mit je 50 ml Toluol gewaschen und anschließend 15 Stunden bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet (Details siehe Abb. B.1(b)).

### B.1.2. SFRD-Beschichtung

Zusätzlich wurde auch ein  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysator mittels des sogenannten SFRD-Verfahrens (*engl.* Supercritical Fluid Reactive Deposition) am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik (ITTK), KIT hergestellt. Es soll daher an dieser Stelle nur kurz auf den Ablauf der Präparation eingegangen werden. Für weitere Informationen sei auf die Literatur verwiesen [127]. Der hier eingesetzte Metallkomplex (Kupfer-2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat) wird bei diesem Verfahren zunächst über 20 Stunden bei einem Druck von 170 bar und einer Temperatur von 80 °C in überkritischem Kohlendioxid ( $\text{scCO}_2$ ) gelöst. Nach dieser Zeit wird durch Zugabe von Wasserstoff das Kupfer auf dem zur Verfügung stehenden Trägermaterial reaktiv abgeschieden. Dieser Schritt dauert zwei Stunden. Im Anschluss wird der Katalysator ebenfalls bei 600 °C kalziniert.

## B.2. Ergebnisse der Charakterisierung

### B.2.1. Metallgehalt der Katalysatoren

Zunächst soll anhand der mittels ICP-OES bestimmten Daten der tatsächlichen Metallgehalt der einzelnen Katalysatoren diskutiert werden. Wie Tabelle A.2.2 zu entnehmen ist, weist schon das reine  $\text{SiO}_2$  aus dem Herstellungsprozess geringe Mengen an Eisen auf. Vergleicht man diesen Wert mit den in Tabelle B.1 aufgeführten Werten für die Katalysatoren, so ist festzustellen, dass der Massengehalt an Fe und Cu auf dem reinen Kieselgel in Bezug auf die über die Imprägnierung aufgebrachten Mengen vernachlässigbar ist. Bestimmt man

Tabelle B.1.: Übersicht über den auf den präparierten Katalysatoren aufgebrachten Metallgehalt und die daraus resultierende Katalysatorbezeichnung, gemessen mittels ICP-OES

Fe / Gew.-%			Katalysatorbezeichnung			Cu / Gew.-%			Katalysatorbezeichnung		
Soll	Ist					Soll	Ist				
0,5	0,5	0,5Gew.-%Fe-Imp				0,5	0,2	0,2Gew.-%Cu-Imp			
1,0	1,0	1,0Gew.-%Fe-Imp				0,5	0,2	0,2Gew.-%Cu-APTES-Imp			
2,0	2,0	2,0Gew.-%Fe-Imp				0,5	0,4	0,4Gew.-%Cu-SFRD			
						1,2	0,7	0,7Gew.-%Cu-Imp			

weiter den Abscheidegrad  $\gamma$ , welcher definiert ist als der Quotient aus dem tatsächlichen und dem ursprünglich gewählten Metallgehalt, so ergeben sich für Kupfer und Eisen deutliche Unterschiede. Während sich für die  $\text{FeO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren ein Abscheidegrad von eins ergibt, liegt dieser für die  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren bei 0,85 für das SFRD-Verfahren und für die Porenvolumenimprägnierung sogar nur bei einem Wert von 0,4. Um dennoch

einen  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysator mit einer Beladung von etwa 0,5 Gew.-% an Kupfer zu erhalten, wurde auf die notwendige Einwaage an  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  bei diesem Abscheidegrad rückgerechnet. Diesbezüglich ergibt sich die Einwaage wie für einen Ziel-Kupfergehalt von 1,2 Gew.-%. Der tatsächliche Kupfergehalt nach der ICP-OES Messung beträgt in etwa 0,7 Gew.-%. Eine mögliche Ursache für den geringen Abscheidegrad bei den  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren, könnte in der schlechten Löslichkeit des Kupfer-Acetylacetonat-Komplexes zu suchen sein. Hierdurch wird das Kupfer vermutlich inhomogen auf der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche abgeschieden. Dem widersprechen jedoch die reproduzierbaren ICP-OES-Messungen für den imprägnierten und den zuvor mit APTES funktionalisierten  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysator. Eine weitere Schwierigkeit bei der Beschichtung mit Kupfer stellt die hohe Flüchtigkeit des als Lösungsmittel verwendeten Dichlormethans dar. So konnte im zum Ansetzen der Lösung verwendeten Becherglas im Lauf der Zeit ein Ausfallen des  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  beobachtet werden. Daher war ein gewisser Rückstand in den Präparationsgefäßen nicht zu vermeiden, was darauf schließen lässt, dass nicht die komplette Menge an eingewogenem Kupfer zur Imprägnierung zur Verfügung steht. Zur Benennung der Katalysatorproben wird im folgenden stets der tatsächliche Metallgehalt verwendet.

### B.2.2. Spezifische Oberfläche und Porendurchmesser

Weiter wurden für die verwendeten Katalysatoren Tieftemperatur- $\text{N}_2$ -Sorptionmessungen durchgeführt und mittels der BET- [101] und BJH-Methode [102] ausgewertet. Wie Tabelle B.2 zu entnehmen ist wird weder die spezifische Oberfläche noch der mittlere Porendurchmesser wesentlich vom Aufbringen der metallischen Oxidspezies beeinflusst. Dies deutet darauf hin, dass das Metall gleichmäßig über der Oberfläche verteilt vorliegt und auch weiterhin die Poren des Katalysators zugänglich sind. Aufgrund dieser Erkenntnisse darf davon ausgegangen werden, dass die Eigenschaften der Katalysatoren nicht auf etwaige Strukturänderungen des Kieselgels zurückzuführen sind.

### B.2.3. Auswertung der thermogravimetrischen Analyse

Anhand der hier vorgestellten thermogravimetrischen Messungen soll versucht werden den Einfluss der Funktionalisierung auf die SiOH-Gruppenanzahl zu bestimmen. Nach Alekseev et al. [113] ist es außerdem möglich aus den TGA-Messungen am unkalzinierten, funktionalisierten  $\text{SiO}_2$  auf die Stoffmenge an abgeschiedenem APTES zu schließen. Dies ist von Interesse, da bestimmt werden soll, ob eine ausreichende Anzahl an  $\text{NH}_2$ -Gruppen vorhanden ist, an die bei der Imprägnierung der eingesetzte Metallkomplex über eine Schiffkondensation binden kann. Aus dem Vergleich des Massenverlustes des kalzinier-

Tabelle B.2.: Übersicht über die spezifischen Oberflächen und mittleren Porendurchmesser der untersuchten metallbeladenen Katalysatoren

Katalysatorbezeichnung	spez. Oberfläche aus BET / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	mittlere Porendurchmesser aus BJH / nm
reines Kieselgel	332	10,1
-600 °C	343	9,8
-APTES	326	8,5
-APTES - 600 °C	322	9,4
0,5 Gew.-% Fe-Imp	349	9,9
1,0 Gew.-% Fe-Imp	355	9,7
2,0 Gew.-% Fe-Imp	344	9,8
0,2 Gew.-% Cu-Imp	340	9,7
0,2 Gew.-% Cu - APTES-Imp	389	9,4
0,4 Gew.-% Cu - SFRD-Imp	344	9,8
0,7 Gew.-% Cu-Imp	345	9,7

Tabelle B.3.: Massenverlust unterhalb und oberhalb von 200 °C, bestimmt mittels TGA

Katalysator	$\Delta m_{200-800\text{ °C}}$ / Gew.-%	$\Delta m_{<200\text{ °C}}$ / Gew.-%
reines Kieselgel	2,1	4,0
-600 °C	1,6	1,1
-APTES	5,7	1,9
-APTES - 600 °C	0,5	0,8

ten und des nicht kalzinierten Kieselgels im Temperaturbereich zwischen 200 – 800 °C ergibt sich, dass dieser am zuvor bei 600 °C kalzinierten SiO<sub>2</sub> um ein Viertel geringer ausfällt. Dies deutet darauf hin, dass die sich während der Kalzinierung ausbildenden Siloxanbrücken, wie dies auch in der Literatur beschrieben ist, auch nach dem Abkühlen unter atmosphärischen Bedingungen stabil bleiben (nach Ullman [49] aus Zhuravlev et al. [50]). Hierfür spricht auch die geringere Menge an physisorbiertem Wasser nach der Kalzinierung.

Wie Tabelle B.3 zeigt, ist auch für die mit APTES funktionalisierten Katalysatoren der Massenverlust unterhalb von 200 °C deutlich reduziert. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die geringere Silanolgruppenanzahl der mit APTES funktionalisierten Proben sein. Ursache für die Abnahme der Menge an SiOH-Gruppen ist, dass bei der Funktionalisierung die Ethoxygruppen eines APTES-Moleküls mit drei benachbarten Silanolgruppen unter Abspaltung von Ethanol reagieren. An diese SiOH-Gruppen kann sich somit kein Wasser mehr über Wasserstoffbrücken-Bindungen unter atmosphärischen Bedingungen anlagern. Weiter ist der relative Massenverlust im Bereich zwischen 200 °C und 800 °C für das funktionalisierte Kieselgels deutlich höher als beim reinen Kieselgel (vergleiche Abb. B.3). Die



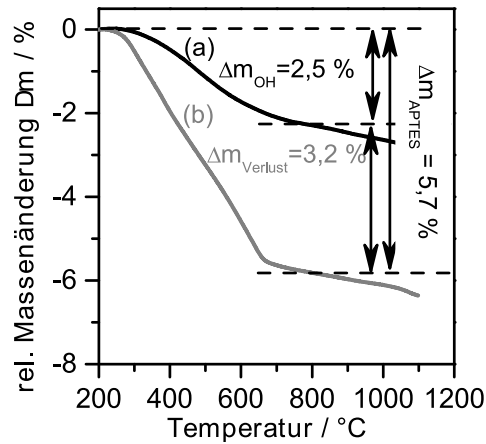


Abbildung B.3.: Mittels TGA ermittelter rel. Massenverlust für (a) das reine und (b) das funktionalisierte Kieselgel

Differenz zwischen den beiden Proben wird dabei dem bei der Funktionalisierung auf der Oberfläche abgeschiedenen APTES zugeschrieben. Es wird angenommen, dass dessen Zersetzung erst oberhalb von 200 °C beginnt (Mechanismus siehe Abb. B.4). Insgesamt soll

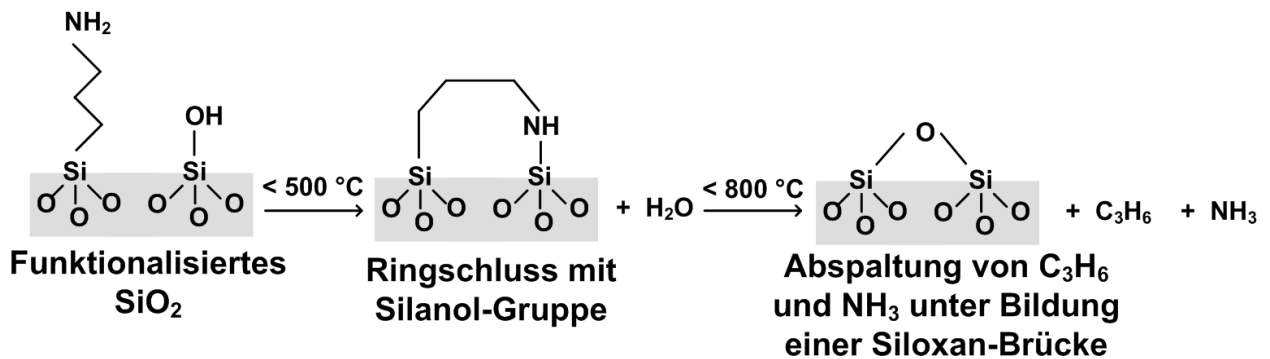


Abbildung B.4.: Von Alekseev et al. [113] vorgeschlagener Mechanismus zur Abspaltung der auf dem unkalzinierten mit APTES funktionalisierten Kieselgel vorhandenen Aminopropylgruppen

nach Alekseev et al. [113] C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und NH<sub>3</sub> von der Oberfläche abgespalten werden. Auf der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche geht währenddessen das über die Funktionalisierung abgeschiedene Si-Atom mit einer benachbarten SiOH-Gruppe eine Bindung ein und es entsteht eine Siloxanbrücke. Somit ergibt sich nach Gln. (B.1) die Masse  $\tilde{M}_{\text{Verlust}}$  der durch Temperaturerhöhung entfernten Komponenten auf dem Kieselgel pro Mol SiO<sub>2</sub> zu:

$$\tilde{M}_{\text{Verlust}} = \tilde{M}_{\text{C}_3\text{H}_6} + \tilde{M}_{\text{NH}_3} - \frac{3}{2} \cdot \tilde{M}_{\text{H}_2\text{O}} = 82 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}. \quad (\text{B.1})$$

Die Masse der 1,5 H<sub>2</sub>O-Moleküle wird abgezogen, da wie erwähnt bei der Funktionalisierung drei SiOH-Gruppen auf der Oberfläche des SiO<sub>2</sub> mit APTES reagieren. Abgesehen

vom Anteil dieser Silanolgruppen verläuft die Dehydroxylierung unverändert ab. Im Folgenden wird die auf die arithmetisch gemittelte Probeneinwaage  $\bar{m}_{SiO_2}$  bezogene Stoffmenge an abgeschiedenem APTES berechnet.

$$n_{spez.,APTES} = \frac{(\Delta m_{200 - 800\text{ }^\circ\text{C},APTES} - \Delta m_{200 - 800\text{ }^\circ\text{C},SiO_2})}{\tilde{M}_{Verlust} \cdot \bar{m}_{SiO_2}} \quad (\text{B.2})$$

Aus Gln. (B.2) folgt, dass für die hier durchgeführte Funktionalisierung  $363 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{SiO_2}^{-1}$  APTES auf dem Silica abgeschieden werden. Es wird somit ein Viertel der eingesetzten Menge an APTES auf dem Katalysator abgeschieden. Die spezifische abgeschiedene Stoffmenge ist folglich viermal größer als die bei der Porenvolumenimprägnierung eingesetzten Mengen an  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  mit  $79 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{SiO_2}^{-1}$  und  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  mit  $89 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{SiO_2}^{-1}$ . Es ist anzunehmen, dass bei der Imprägnierung die Cu- beziehungsweise Fe-Atome der eingesetzten Komplexe ausreichend viele  $\text{NH}_2$ -Gruppen als Reaktionspartner vorfinden. Dies sollte laut Theorie zu einer hoch dispersen Verteilung der Metalle auf dem  $\text{SiO}_2$ -Trägermaterial beitragen.

#### B.2.4. Ergebnisse der Temperatur-Programmierten-Reduktion

Die Durchführung der Temperatur-Programmierten-Reduktionsmessungen erfolgte wie in Abschnitt A.2.3 beschrieben. Es soll hier anhand der durchgeführten TPO- und TPR-Messungen und dem Vergleich mit der Literatur versucht werden Aussagen über den Oxidationszustand des Metalls und dessen Dispersität zu treffen.

Das Reduktionsverhalten der frisch kalzinierten **Kupfer-Katalysatoren** ist in Abb. B.5 (a) dargestellt. Wie sich erkennen lässt weisen alle Katalysatoren drei Maxima, bei ca.  $370\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $560\text{ }^\circ\text{C}$  und  $720\text{ }^\circ\text{C}$  im Wasserstoffverbrauch auf. Dies deutet darauf hin, dass direkt nach dem Kalzinieren das Kupfer nicht in einem definierten Oxidationszustand auf der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche vorliegt. Daher wurde in einem zweiten Schritt, die zu untersuchenden Proben zunächst unter synthetischer Luft bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$  oxidiert, um das auf der Oberfläche vorhandene Metall in einen definierten Oxidationszustand zu überführen. Nach der sich anschließenden zweiten Reduktion (siehe Abb. B.5 (b)) weisen die Reduktionsprofile aller Katalysatoren nur noch ein einziges Maximum auf. Das Maximum im Wasserstoffverbrauch bei  $370\text{ }^\circ\text{C}$  (Abb. B.5 (a) und (b)) kann sowohl über Experimente mit reinen  $\text{CuO}$ -Nadeln, als auch anhand der Literatur [128] der Reduktion von  $\text{Cu}^{2+}$  zu metallischen Kupfer zugeordnet werden.

Anhand weiterer TPR/TPO-Experimente wurde versucht auch die anderen direkt nach der Kalzinierung auf dem Katalysator vorhandenen Kupferspezies zu identifizieren. Dazu wur-

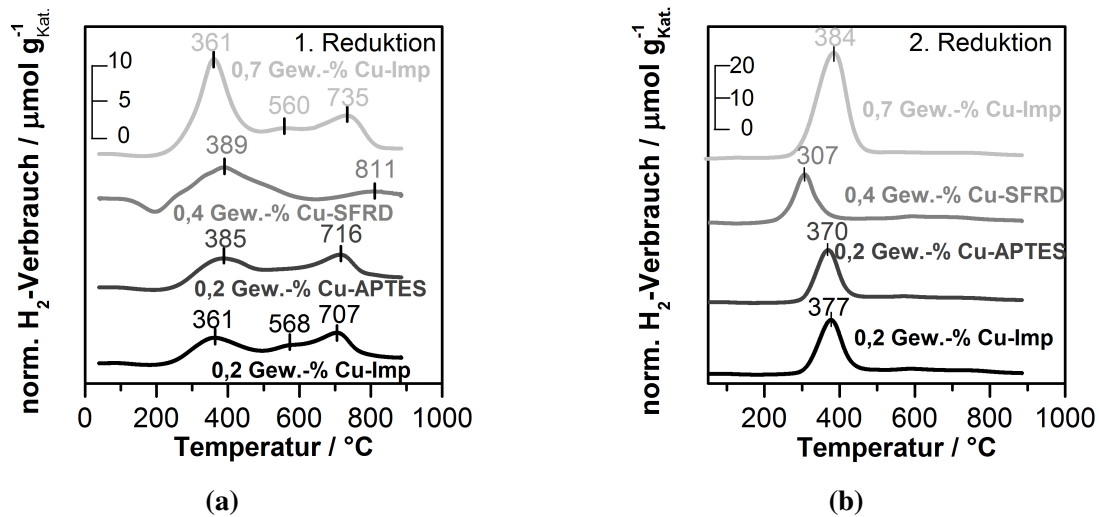


Abbildung B.5.: Mittels TPR ermittelter norm.  $H_2$ -Verbrauch der verschiedenen Katalysatoren (a) nach der 1. Reduktion und (b) bei der 2. Reduktion nach vorangegangener TPO

de unter anderem eine Probe nach der Reduktion erneut unter synthetischer Luft bei  $900\text{ }^\circ\text{C}$  oxidiert. Da aus der Literatur bekannt ist, dass sich bei diesen Temperaturen Kupfer(I)oxid ausbildet [129]. Um zu verhindern, dass eventuell im System vorhandenes Wasser zur Reaktion von diesem zu Kupfer(II)hydroxid führt, wurde die Probe nach der Oxidation nur auf  $200\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Bei der anschließenden Temperatur-Programmierten-Reduktion ausgehend von  $200\text{ }^\circ\text{C}$  weist der Wasserstoffverbrauch ein Maximum bei ca.  $800\text{ }^\circ\text{C}$  auf (siehe Abb. B.6). Aus diesen Messungen kann durch Vergleich mit den Ergebnissen für die frische Katalysatorprobe in Abb. B.5 (a) geschlossen werden, dass der dritte Peak beim frisch hergestellten Katalysator der Reduktion ebenfalls vorhandenem  $\text{Cu}_2\text{O}$  zuzuordnen ist. Setzt man hingegen nach der Oxidation bei  $900\text{ }^\circ\text{C}$  den Katalysator atmosphärischen

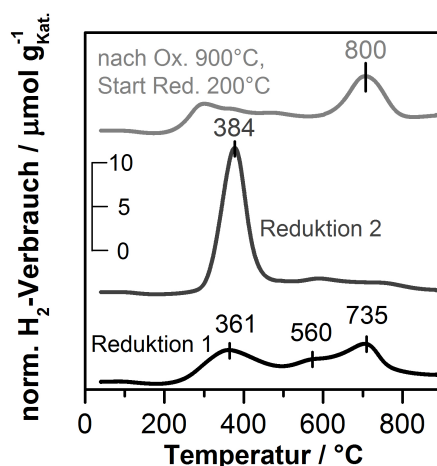


Abbildung B.6.: Messung zur Identifizierung der oxidischen Mischphase an Katalysator 0,7 Gew.-% Cu-Imp

Bedingungen aus, so wechselt dessen Färbung innerhalb von kurzer Zeit von einem gelblichen in einen bläulich/grünlichen Farbton, was auf die Anwesenheit von Kupferhydroxid hindeutet [129]. Bei einer erneuten Reduktion dieser Probe, ergibt sich ein dem frisch kalzinieren Katalysator entsprechendes Reduktionsprofil. Es ist also anzunehmen, dass nach der Kalzinierung das aufgebrauchte Kupfer u.a. als  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  vorliegt.

Des Weiteren wurde auch das Reduktionsverhalten der Katalysatoren nach den reaktionstechnischen Messungen mittels TPR untersucht. Lediglich für den 0,2 Gew.-%-igen Cu-APTES-Katalysator war diese Untersuchung nicht möglich, da während des Ausbaus aus dem Quarzglasreaktor, dieser sich mit dem Inertmaterial vermischte und somit nicht mehr weiter charakterisiert werden konnte. Die Ergebnisse aller anderen Proben sind Abb. B.7 zu entnehmen. Es wird an dieser Stelle der normierte Wasserstoffverbrauch über der Zeit

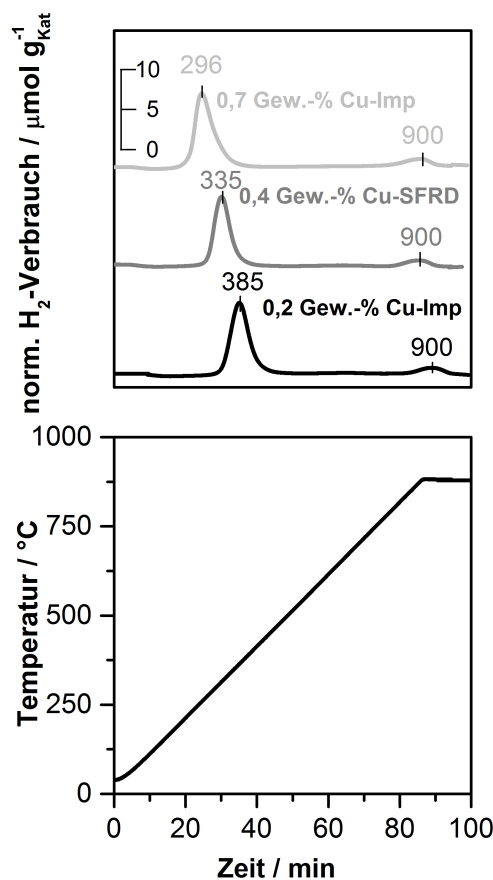


Abbildung B.7.: Mittels TPR ermittelter massennormierter  $\text{H}_2$ -Verbrauch der verschiedenen Katalysatoren direkt nach den reaktionstechnischen Messungen (1.Reduktion)

aufgetragen, da es erforderlich war die Temperatur von 900 °C über eine längere Zeit zu halten bis die Reduktion vollständig abgeschlossen war. Zusätzlich zum Niedertemperaturpeak bei 370 °C kann hier ein weiteres Maximum im Wasserstoffverbrauch bei 900 °C beobachtet werden. An et al. [73] gehen davon aus, dass der Niedertemperatur-

Peak sowohl der Reduktion der Kupferoxid-Cluster, als auch der von  $\text{Cu}^+$  zu metallischem Kupfer zugeordnet werden kann. Während der Hochtemperatur-Peak von dispers verteilten CuO-Spezies verursacht wird, welche eine wichtige Rolle bei der Bildung von  $\text{CH}_2\text{O}$  spielen (Kapitel 2.3.2). Laut Literatur [73, 128, 130] kann es an diesem hoch dispersen CuO oberhalb von  $650\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Autoreduktion dieser Spezies zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  kommen. Daher soll an dieser Stelle für die hier untersuchten  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren der Anteil an Kupferoxid-Cluster und dispersen Spezies in Tabelle B.4 verglichen werden. Der Anteil

Tabelle B.4.: Stoffmengenanteile des Nieder- und Hochtemperatur-Peaks für die Katalysatoren nach den reaktionstechnischen Messungen und Vergleich mit den Ergebnissen nach An et al. [73]

Katalysator	Oxid-Spezies / Mol-%	
	dispers verteiltes CuO	CuO-Cluster
nach reaktionstechnischer Messung:		
0,2 Gew.-% Cu-Imp	13	87
0,4 Gew.-% Cu-SFRD	12	88
0,7 Gew.-% Cu-Imp	10	90
vorbehandelter Katalysator:		
0,2 Gew.-% Cu-40 h, $650\text{ }^\circ\text{C}$	27	73
<b>Vergleich mit Katalysatoren von An et al. [73]</b>		
0,6 Gew.-% Cu-gra	96	4
0,5 Gew.-% Cu-imp	37	63

an dispersen CuO-Zentren liegt bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren um die 10 %. Somit ist ihr Anteil deutlich geringer, als bei den von An et al. [73] in der Literatur beschriebenen Katalysatoren. Auch durch den Einsatz des SFRD-Verfahrens konnte keine höhere Dispersität des Kupfers erzielt werden. Wie sich dies auf die Ausbeute an Zielprodukt auswirkt, soll im folgenden Kapitel näher diskutiert werden.

Neben den  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren wurden auch die **Eisen-Katalysatoren** mittels Temperatur-Programmierten-Messungen charakterisiert. Das in Abbildung B.8 dargestellte Reduktionsprofil für die untersuchten  $\text{FeO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren mit einem maximalen  $\text{H}_2$ -Verbrauch bei  $460\text{ }^\circ\text{C}$  deutet auf einen zweistufigen Reduktionsprozess hin. Laut Literatur wird das zunächst vorhandene Eisen(III)oxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) über Eisen(II)oxid ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) zu metallischem Eisen reduziert [131]. Aufgrund der reaktionstechnischen Ergebnisse B.3 wurden die Eisen-Katalysatoren keiner ausführlicheren Charakterisierung mittels TPO/TPR unterzogen.

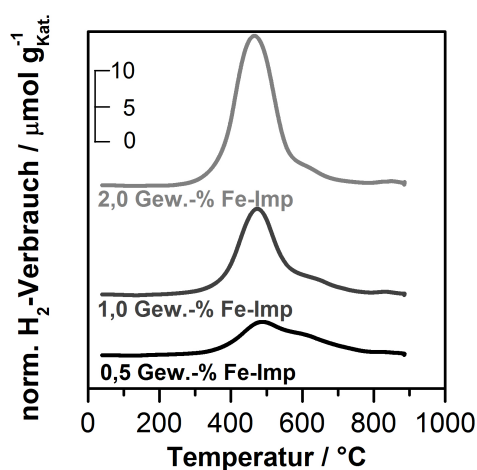


Abbildung B.8.: Mittels TPR ermittelter norm.  $H_2$ -Verbrauch der verschiedenen  $FeO_x/SiO_2$ -Katalysatoren (1.Reduktion)

### B.3. Ergebnisse der reaktionstechnischen Messungen

#### B.3.1. Einlaufverhalten und Katalysatordeaktivierung

Bevor näher auf den Einfluss der Präparationsmethode, des Metallgehalts und der Prozessbedingungen eingegangen werden kann, soll zunächst das Standzeitverhalten der Kupfer- und Eisen-Katalysatoren diskutiert werden. Dazu wurden jeder Katalysator bei konstanten Prozessbedingungen über einen längeren Zeitraum vermessen.

Wie für den  $CuO_x/SiO_2$ -Katalysator aus Abbildung B.9 zu entnehmen ist, zeigt sich sowohl im Umsatz als auch in der Selektivität beim ersten Beaufschlagen des Katalysators mit Eduktgas ein deutliches Einlaufverhalten. Wobei nach ca. 420 min dieser Vorgang abgeschlossen zu sein scheint. Dieses erste Einlaufverhalten, wie es auch die in der Literatur beschriebenen  $CuO_x/SiO_2$ -Katalysatoren aufweisen, ist nach Li et al. [81] auf die zu Beginn der Messung ablaufende Autoreduktion von Cu(II) zu Cu(I) zurückzuführen. Außerdem wurde im Rahmen dieses Experiments zwischen der ersten und zweiten Reaktormessung der Reaktor mit Stickstoff gespült. Es zeigte sich, dass sowohl der Umsatz an Methan und Sauerstoff, als auch die Selektivitäten für Formaldehyd, Ethan und Ethen direkt zu Beginn der zweiten Reaktormessung auf dem Niveau der ersten Messung bleiben. Im Gegensatz dazu weisen CO und  $CO_2$  zu Beginn jeder neuen Reaktormessung ein Einlaufverhalten auf. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte die Bildung von CO bzw.  $CO_2$  über den Mars-van-Krevelen-Mechanismus sein (vergleiche hierzu Kapitel 2.3.2). Im Laufe der Zeit stellt sich hier ein Gleichgewicht zwischen De- und Adsorption ein, woraufhin sich zeitlich konstante Selektivitäten ergeben. Diese Theorie wird durch zusätzlich durchgeführte qualitative Messungen unterstützt. So kann an einem zuvor für zwei Stunden mit synthetischer Luft überströmten Katalysator die Bildung von CO und  $CO_2$  beobachtet wer-

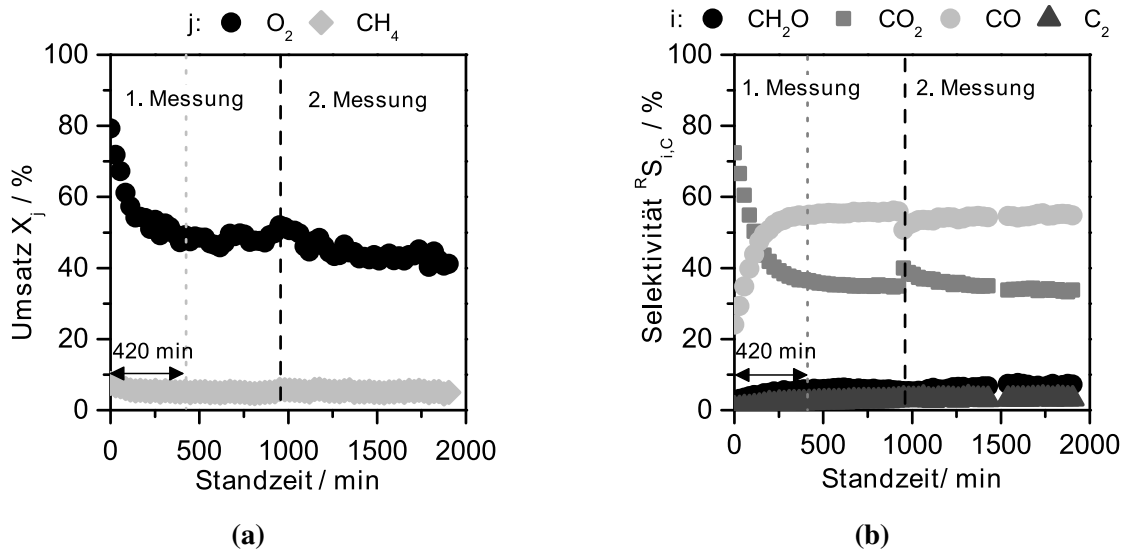


Abbildung B.9.: Standzeitverhalten des Cu 0,2 Gew.-%-Imp Katalysators (a)  $CH_4$ - und  $O_2$ -Umsatz und (b) Selektivitäten über der Versuchsdauer ( $T = 650\text{ °C}$ ,  $t_{mod} = 200\text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $CH_4/O_2/N_2 = 60/10/30\text{ Vol.-%}$ )

den, auch wenn im  $CH_4/N_2$ -Eduktgemisch selber kein Sauerstoff enthalten ist. Dies scheint die von Li et al. [81] postulierte Theorie bezüglich des Reaktionsmechanismus zu bestätigen. Für die weitere Auswertung der reaktionstechnischen Messungen bedeutet dies, dass zur Berechnung des Mittelwerts für Umsatz und Selektivität bei jeder Versuchseinstellung nur die Messwerte im stationären Zustand berücksichtigt werden.

Die  $FeO_x/SiO_2$ -Katalysatoren weisen neben einem ausgeprägten Einlaufverhalten zu Beginn einer jeden Reaktormessung noch eine kontinuierliche Abnahme des Umsatzes über der Versuchsdauer auf (siehe Abb. B.10 (a)). Es bildet sich somit auch nach längerer Zeit kein stationärer Zustand aus, was sich für den Vergleich der reaktionstechnischen Ergebnisse als äußerst ungünstig erweist. Betrachtet man die Selektivitätsverläufe (Abb. B.10 (b)) so ist festzustellen, dass über die Versuchsdauer die prozentual gebildete Menge an Formaldehyd zunimmt. Dieser Effekt ist jedoch wohl der gleichzeitigen Abnahme im Umsatz zuzuschreiben. Vergleicht man den  $CuO_x/SiO_2$ - und des  $FeO_x/SiO_2$ -Katalysator miteinander so ist festzustellen, dass der Kupferkatalysator deutlich aktiver ist, da wie Tabelle B.5 zu entnehmen ist, hier der selbe Umsatz bei einer deutlich geringeren Verweilzeit erreicht wird, wodurch die höheren Raum-Zeit-Ausbeuten am Kupfer-Katalysator erzielt werden. Lediglich der Anteil an gebildetem  $CH_2O$  ist für die mit Eisen imprägnierten Kieselgele beim nahezu gleichen Umsatz etwas höher.

Aufgrund des wiederkehrenden Einlaufenverhaltens und der Deaktivierung wurde keine intensive Prozessstudie an den  $FeO_x/SiO_2$ -Katalysatoren durchgeführt. Die folgenden Abschnitte zum Einfluss der Präparationsmethode, Metallgehalt und Prozessbedingungen

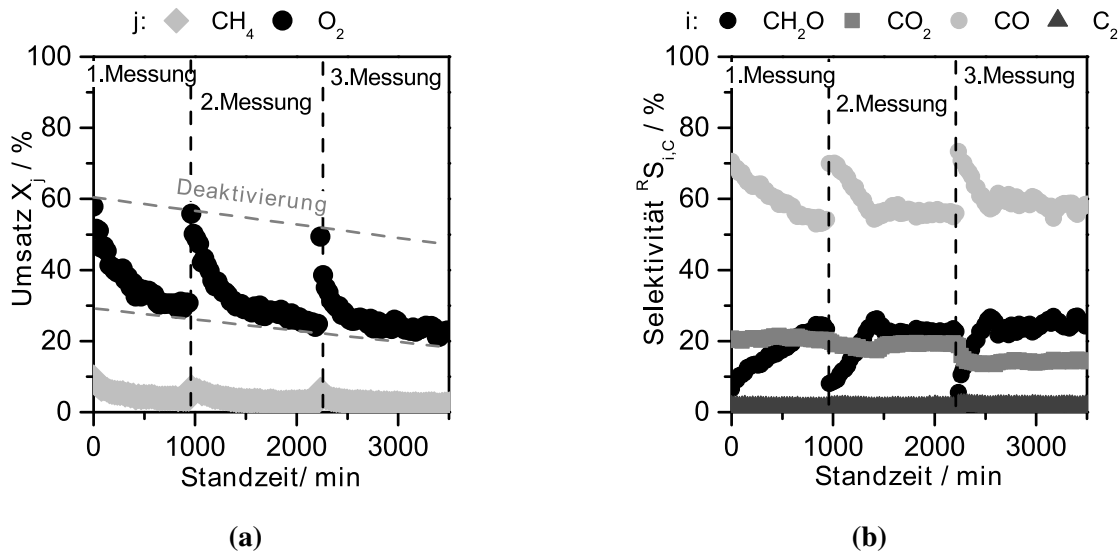


Abbildung B.10.: Standzeitverhalten des Fe 0,5 Gew.-%-Imp Katalysators bezüglich (a)  $\text{CH}_4$ - und  $\text{O}_2$ -Umsatz und (b) Selektivitäten ( $T=650\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{mod}=200\text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2=60/10/30\text{ Vol.-%}$ )

Tabelle B.5.: Vergleich des 0,2 Gew.-% Cu-Imp und des 0,5 Gew.-% Fe-Imp Katalysators ( $T=650\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_4/\text{O}_2/\text{N}_2=60-10-30\text{ Vol.-%}$ ,  $m=0,3\text{ g}$ )

	$t_{mod}/\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$	Umsatz $X_j/\text{ %}$		Selektivität $R_{S_{i,C}}/\text{ %}$				$Y_{\text{CH}_2\text{O}}/\text{ %}$	$\text{RZA}/\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{Kat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
		$\text{CH}_4$	$\text{O}_2$	$\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{C}_2$		
Cu-Imp	80	2,3	20	21	27	48	3,5	0,5	76
Fe-Imp	200	2,2	22	26	15	59	1,6	0,6	36

beschränken sich daher auf die Messungen an den  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren.

### B.3.2. Einfluss des Metallgehalts

Anhand der Messungen für die mittels klassischer Porenvolumenimprägnierung hergestellten Katalysatoren soll der Einfluss des Kupfers und dessen Menge diskutiert werden. Wie Abbildung B.11 zu entnehmen ist, wird durch das Aufbringen von Kupfer der Umsatz an Sauerstoff und Methan wie erwartet deutlich gesteigert. Die  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren sind somit fast doppelt so aktiv wie das reine Silica. Interessanter Weise besitzt der höher beladene Katalysator mit 0,7 Gew.-% Kupfer nur eine geringfügig höhere Aktivität als der mit nur 0,2 Gew.-% Kupfer beladene Katalysator. Diese Tendenz, dass eine Erhöhung des Metallgehalts nicht zwangsläufig zu einer Steigerung des Umsatzes beitragen muss, findet sich auch in der Literatur für die  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2$ - und  $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren wieder (siehe Kapitel 2.3.2). Betrachtet man zusätzlich die Selektivität über der modifizierten Verweilzeit (Abb. B.12) so ist festzustellen, dass zwar der Umsatz an Methan durch die Imprägnierung



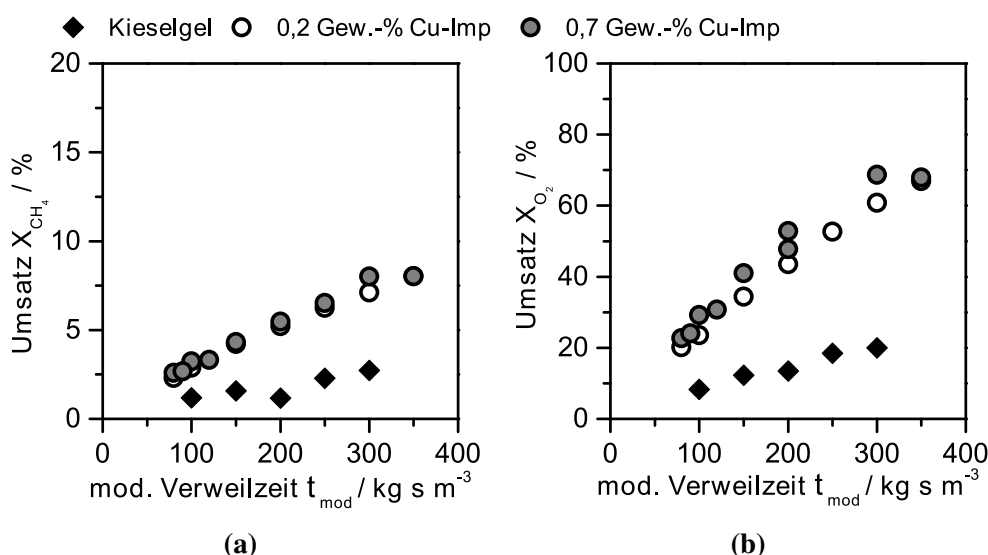


Abbildung B.11.: Einfluss des Metallgehalts auf die Aktivität: (a)  $\text{CH}_4$ - und (b)  $\text{O}_2$ -Umsatz über der modifizierten Verweilzeit ( $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 60/10/30 \text{ Vol.-%}$ )

mit Kupfer erhöht wird. Beim selben Methanumsatz besitzen aber die  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren, unabhängig vom Kupfer-Gehalt, keine höhere  $\text{CH}_2\text{O}$ -Selektivität. Vergleicht man jedoch die Selektivitätsverläufe von  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  so fällt auf, dass gegenüber dem reinen Kieselgel die Abreaktion von  $\text{CO}$  zu  $\text{CO}_2$  deutlich begünstigt wird. Dies deutet darauf hin, dass in unserem Fall das Kupfer beim klassisch imprägnierten Katalysator hauptsächlich in Form von  $\text{CuO}_x$ -Cluster vorliegt, welche die Totaloxidation begünstigen (vergleiche Kapitel 2.3.2). Für diese Theorie sprechen auch die mittels TPO/TPR-Messung erhaltenen Ergebnisse (Kapitel B.2.4).

### B.3.3. Einfluss der Präparationsmethode

Zur Herstellung der  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren kam im Rahmen dieser Arbeit neben der klassischen Porenvolumenimprägnierung, auch die Imprägnierung mit vorangegangener Funktionalisierung mittels APTES, sowie die Beschichtung über das SFRD-Verfahren zum Einsatz. Die drei Katalysatoren unterscheiden sich dabei geringfügig im Metallgehalt, da sich das Einstellen eines genauen Kupferanteils wie in Abschnitt B.2.1 diskutiert, als schwierig erweist. Da jedoch im vorangegangenen Abschnitt gezeigt werden konnte, dass für die hier untersuchten Katalysatoren der Einfluss des Kupfergehalts relativ gering ist, scheint ein Vergleich der Präparationsmethode bei leicht unterschiedlichem Metallgehalt dennoch gerechtfertigt. In Abb. B.13 (a) ist der Methanumsatz über der modifizierten Verweilzeit aufgetragen. Dieser ist für das klassisch imprägnierte  $\text{SiO}_2$  leicht höher als für das funktionalisierte oder mittels SFRD-Verfahren beschichtete Kieselgel. Betrachtet man die  $\text{CH}_2\text{O}$ -Selektivität (Abb. B.13 (b)) so sind zwischen den einzelnen Herstellungsmethoden

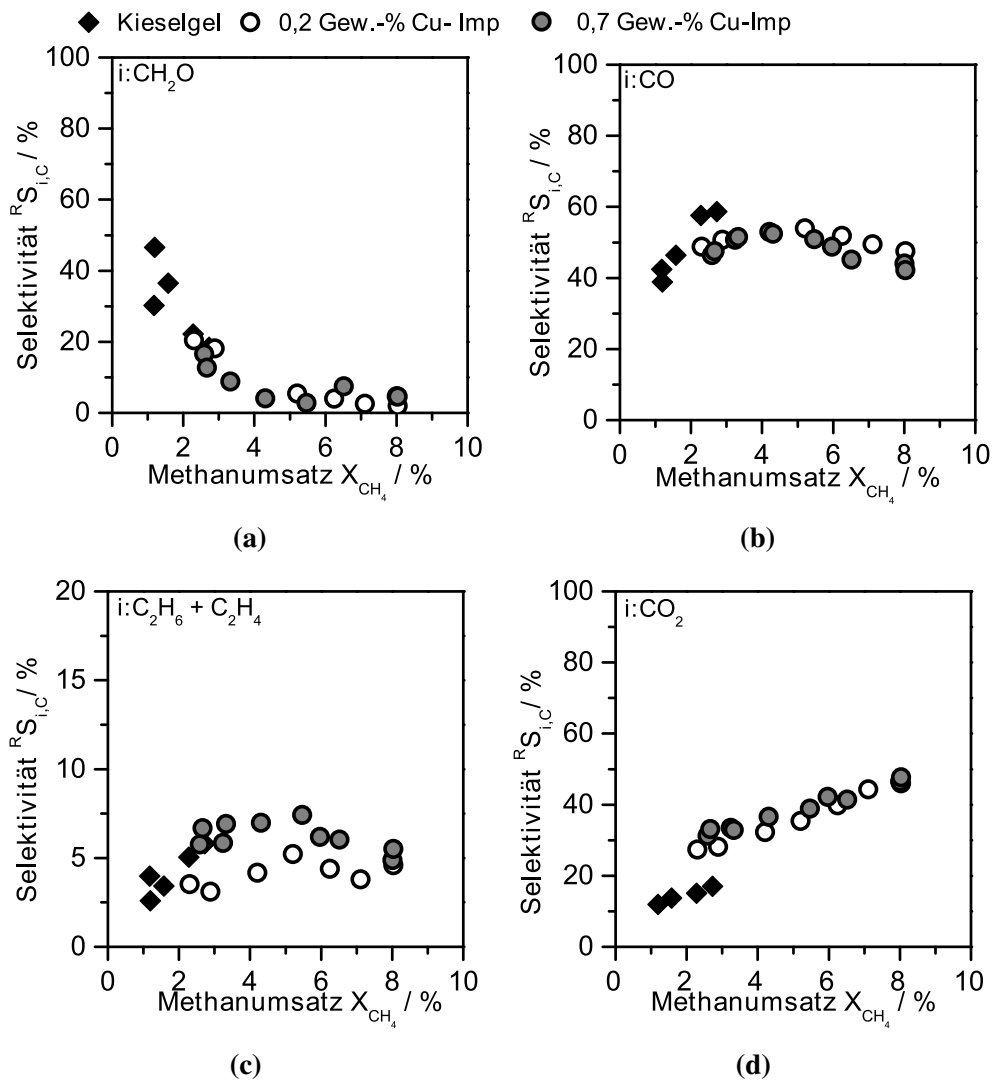


Abbildung B.12.: Einfluss des Metallgehalts auf die Selektivität: (a)  $\text{CH}_2\text{O}$ -, (b)  $\text{CO}$ -, (c)  $\text{C}_2$ - und (d)  $\text{CO}_2$ -Selektivität über der modifizierten Verweilzeit ( $T = 650\text{ °C}$ ,  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 60/10/30\text{ Vol.-%}$ )

kaum Unterschiede erkennbar. Lediglich für  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  (Abb. B.13 (c) und Abb. B.13 (d)) ist für den SFRD-Katalysator die Bildung von  $\text{CO}_2$  gegenüber der von  $\text{CO}$  begünstigt. Insgesamt ist festzustellen, dass die Ausbeute an Formaldehyd weder durch die Funktionalisierung mit APTES, noch durch den Einsatz des SFRD-Verfahrens gesteigert werden konnte. Das alle hier untersuchten Katalysatoren ein ähnliches katalytisches Verhalten zeigen, lässt sich mit Hilfe der TPR-Ergebnisse erklären. So weisen wie in Tabelle B.4 zu erkennen ist alle Proben eine ähnliche Dispersität des Kupfer auf, welche maßgeblich die Eigenschaften des Katalysators bestimmt.

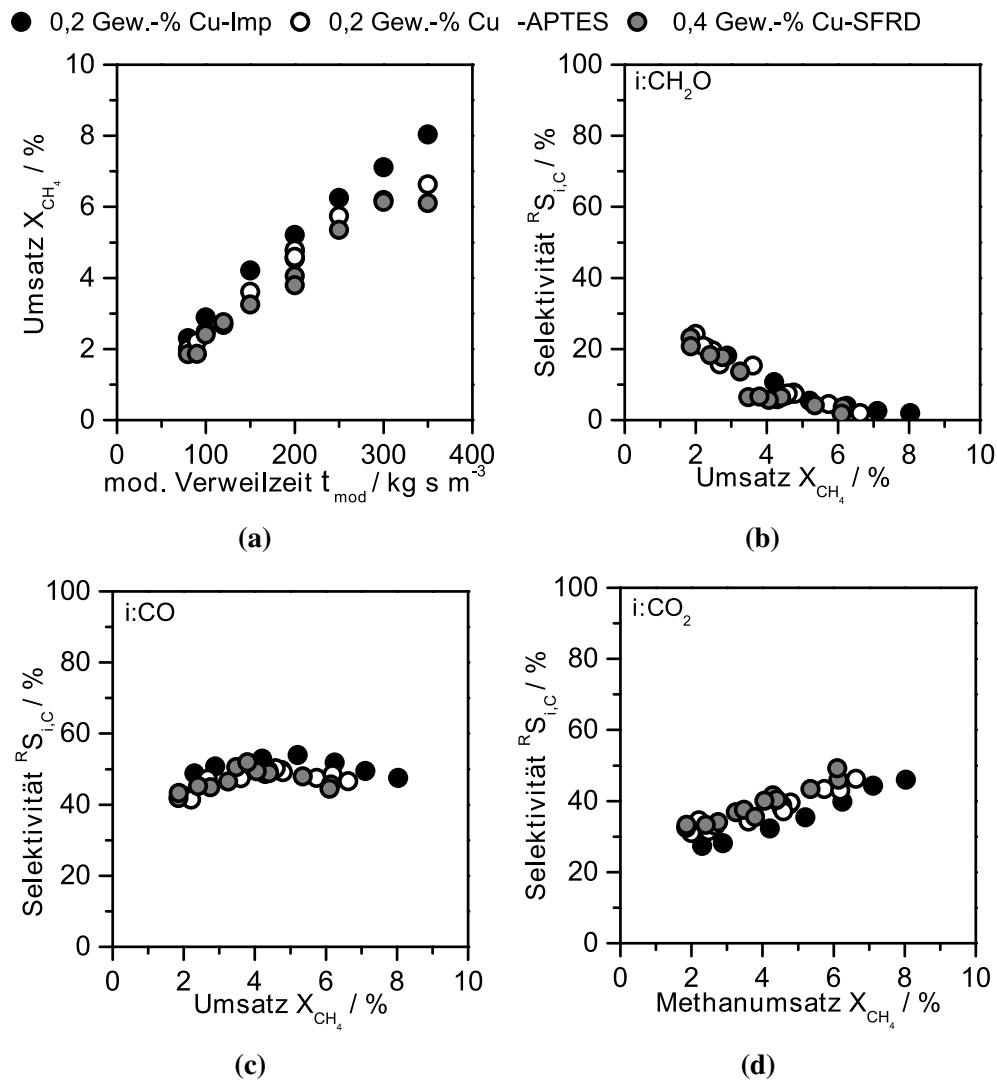


Abbildung B.13.: Einfluss der Präparationsmethode auf (a) den CH<sub>4</sub>-Umsatz über der modifizierten Verweilzeit bzw. (b) die CH<sub>2</sub>O-, (c) die CO- und (d) die CO<sub>2</sub>-Selektivität über dem CH<sub>4</sub>-Umsatz (T= 650 °C, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>= 60/10/30 Vol.-%)

### B.3.4. Einfluss der Reaktionsbedingungen

In diesem Kapitel soll der Einfluss der Prozessbedingungen diskutiert werden. Der Schwerpunkt wird dabei auf die Aktivität des Katalysators und die erzielte Selektivität zum Zielprodukt Formaldehyd gelegt.

#### Einfluss der Temperatur

Um den Einfluss der Temperatur auf die Aktivität und Selektivität untersuchen zu können wurden im Rahmen dieser Arbeit Versuche bei 600 °C, 625 °C und 650 °C durchgeführt. Die Trends, welche für alle Katalysatoren identisch sind, sollen hier anhand des imprägnierten Katalysators 0,2 Gew.-% Cu-Imp diskutiert werden. In Abbildung B.14 (a) ist für

den  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysator erkennbar, dass mit steigender Temperatur wie zu erwarten auch der Umsatz an Methan zunimmt. Dabei verdoppelt sich der Umsatz nahezu bei einer jeweiligen Temperaturerhöhung um  $25^\circ\text{C}$  im untersuchten Temperaturbereich. Aus dem Vergleich mit dem reinen Kieselgel bei  $650^\circ\text{C}$  ist ersichtlich, dass durch die Imprägnierung mit Kupfer der selbe Methanumsatz schon bei  $600^\circ\text{C}$  erreicht wird. Dies hat jedoch keine positive Auswirkung auf die prozentual gebildete Menge an Formaldehyd, welche rechts in Abbildung B.14 dargestellt ist. Vielmehr ist diese beim gleichen Umsatz für das reine Kieselgel bei  $650^\circ\text{C}$  höher als für den  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysator bei  $600^\circ\text{C}$ . Allerdings ist für diesen Katalysator festzustellen, dass für höhere Temperaturen beim gleichen Methanumsatz eine leichte Steigerung der  $\text{CH}_2\text{O}$ -Selektivität beobachtet werden kann. Diese Tendenz

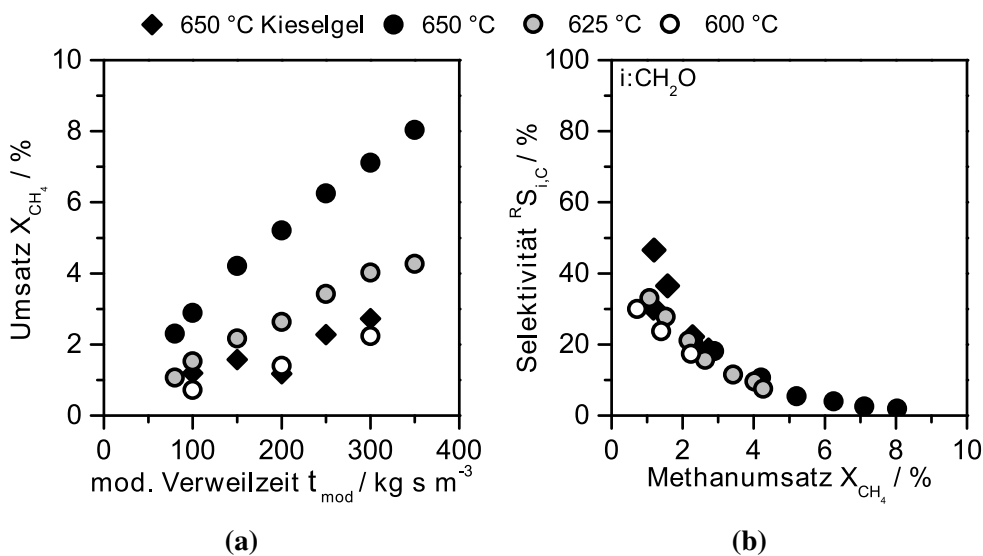


Abbildung B.14.: Einfluss Temperatur auf (a) den  $\text{CH}_4$ -Umsatz und (b) die  $\text{CH}_2\text{O}$ -Selektivität über der modifizierten Verweilzeit. Vergleich des Kieselgels mit Probe 0,2 Gew.-% Cu-Imp ( $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 60/10/30$  Vol.-%)

wird noch deutlicher, wenn man die sich ergebende  $\text{CH}_2\text{O}$ -Ausbeute bei den verschiedenen Temperaturen betrachtet (siehe Abbildung B.15). So wird am selben Katalysator bei  $650^\circ\text{C}$  mit 0,5 % die höchste Formaldehydausbeute erzielt. Es ist weiter zu erkennen, dass die Ausbeute ein Maximum durchläuft, da zu höheren Verweilzeiten bzw. Umsätzen hin die Weiterreaktion zu  $\text{CO}$  begünstigt wird.

### Einfluss der Eduktzusammensetzung

Um zu überprüfen, ob sich ein höherer Methan- bzw. Sauerstoffanteil günstig auf die gebildete Menge an Formaldehyd auswirkt, wurde im Rahmen dieser Studie die Eduktzusammensetzung variiert. Die Ergebnisse sollen exemplarisch für den 0,4 Gew.-% Cu-SFRD Katalysator bei  $625^\circ\text{C}$  diskutiert werden. Zunächst wurde der  $\text{O}_2$ -Anteil von 10 Vol.-%

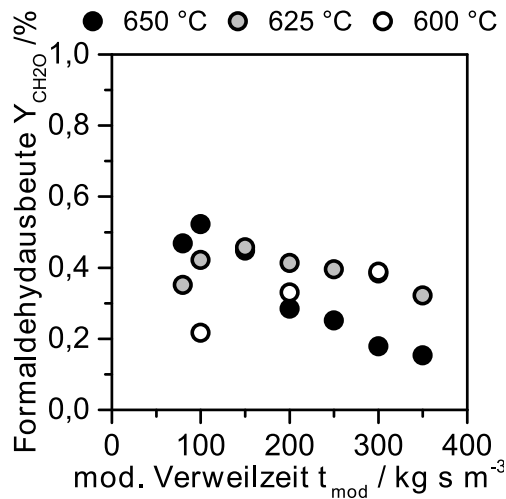


Abbildung B.15.: Einfluss der Temperatur auf die  $\text{CH}_2\text{O}$ -Ausbeute aufgetragen über der mod. Verweilzeit (0,2 Gew.-% Cu-Imp,  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 60/10/30$  Vol.-%)

auf 5 Vol.-% bei einem konstanten  $\text{CH}_4$ -Anteil von 60 Vol.-% halbiert, um herauszufinden, ob dadurch Einfluss auf die weitere Oxidation von Formaldehyd zu  $\text{CO}$  genommen werden kann. Betrachtet man zunächst den in Abbildung B.16 (a) dargestellten Methanumsatz über der mod. Verweilzeit, so steigt dieser mit steigendem Sauerstoffanteil im Gemisch an. Der

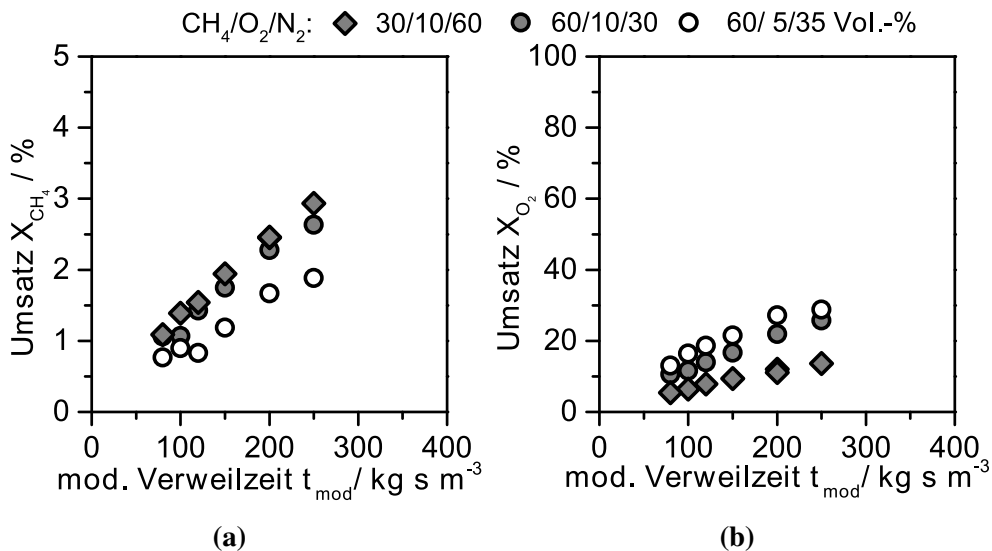


Abbildung B.16.: Einfluss Eduktzusammensetzung auf den (a)  $\text{CH}_4$  und (b)  $\text{O}_2$ -Umsatz über der modifizierten Verweilzeit. (0,4 Gew.-% Cu-SFRD,  $T = 625$  °C)

Einfluss auf die  $\text{CH}_2\text{O}$ -Selektivität, genau wie auf alle anderen Selektivitäten ist jedoch wie Abbildung B.17 zeigt, äußerst gering. Die Verringerung des Sauerstoffanteils im Eduktgas brachte somit nicht die erhoffte Erhöhung der Formaldehydselektivität mit sich.

Zum Einfluss des  $\text{CH}_4$ -Anteil wurde dieser, bei einem konstanten  $\text{O}_2$ -Anteil von 10 Vol.-%, von 60 Vol.-% auf 30 Vol.-% gesenkt. Ein Einfluss auf den  $\text{CH}_4$ -Umsatz (Abb. B.16

(a) ist hier nicht zu beobachten, allerdings wird weniger  $O_2$  umgesetzt (Abb. B.16 (b)). Lediglich für Methanumsätze größer 2 % konnte eine leicht höhere Selektivität zum Zielprodukt bei einem geringeren  $CH_4$ -Anteil festgestellt werden, während die Kornselektivität unbeeinflusst bleibt (Abb. B.17 (a)). Deutlichere Unterschiede ergeben sich jedoch in den Selektivitätsverläufen von  $CO$ ,  $CO_2$  und den  $C_2$ -Produkten. Wird die Menge an Methan im Eduktgemisch halbiert so ist, wie in Abbildung B.17 (b) dargestellt ist, die Bildung von  $CO$  über der modifizierten Verweilzeit deutlich reduziert. Im Gegenzug steigt im gleichen Maße die prozentuale Menge an gebildetem  $CO_2$  an (vergleiche Abb. B.17 (c)).

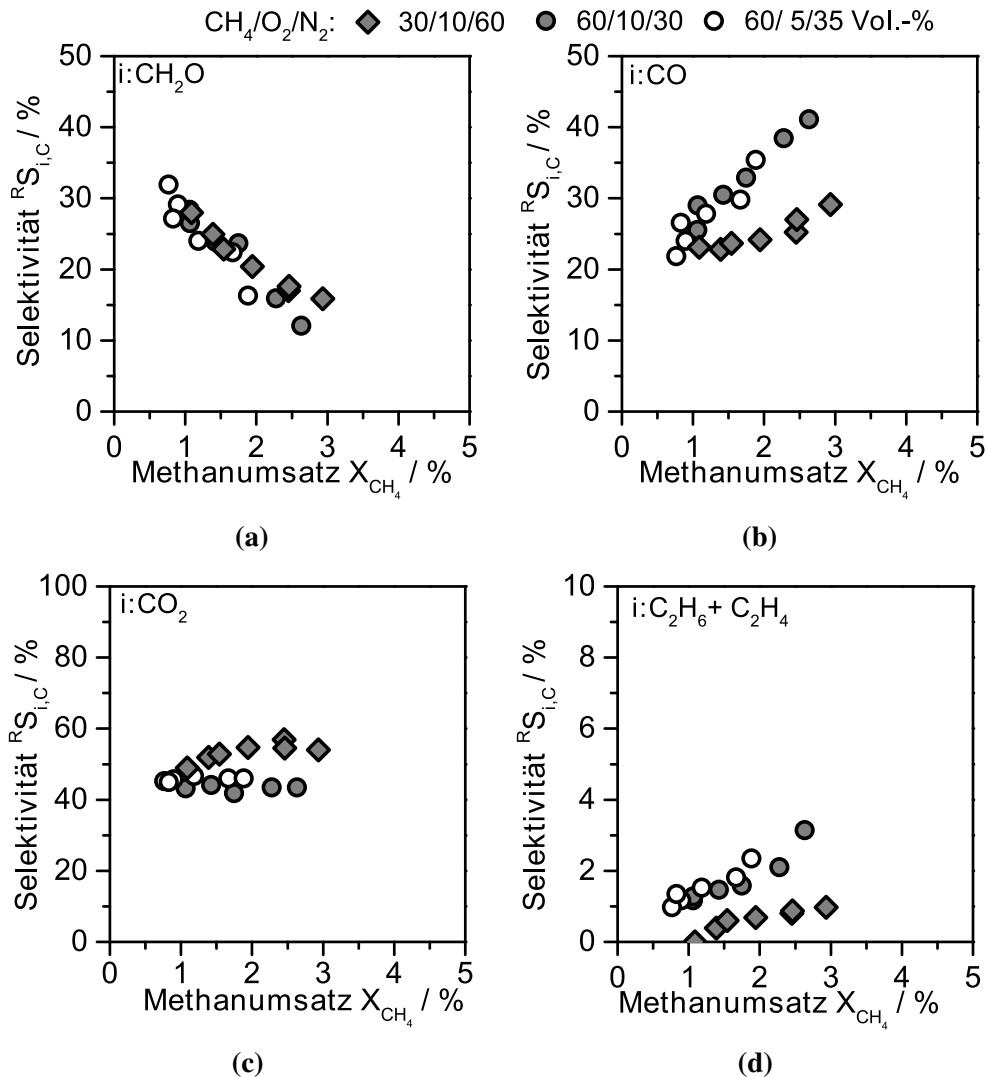


Abbildung B.17.: Einfluss Eduktzusammensetzung auf die Selektivität von (a)  $CH_2O$ , (b)  $CO$ , (c)  $CO_2$  und (d) Ethan und Ethen aufgetragen über dem Methan-Umsatz. (0,4 Gew.-% Cu-SFRD,  $T=625\text{ }^\circ C$ )

In Tabelle B.6 sind die hier erhaltenen Ergebnisse denen aus der Literatur von An et al. [73] beim gleichen  $CH_4$ -Anteil von 30 Vol.-% bei  $625\text{ }^\circ C$  gegenüber gestellt. Die Versuchseinstellungen unterscheiden sich im Anteil an Sauerstoff und Inertgas, da im Gegensatz

zur Literatur, hier nur Zusammensetzungen außerhalb des Explosionsbereichs untersucht wurden. Der hier vorgestellte über das SFRD-Verfahren präparierte Katalysator weist bei

Tabelle B.6.: Vergleich des von An et al. [73] untersuchten  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysator mit dem in dieser Arbeit untersuchten SFRD-Katalysator bei 625 °C

	$t_{mod}/\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$	$X_{\text{CH}_4} / \%$	$R_{\text{S}_{i,c}} / \%$			$Y_{\text{CH}_2\text{O}} / \%$
			i: $\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	
Ergebnisse dieser Arbeit bei $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2=30/10/60$ Vol.-%						
0,4 Gew.-%Cu-SFRD	200	2,3	16	45	26	0,4
Ergebnisse von An et al. [73] bei $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2=33/33/33$ Vol.-%						
0,6 Gew.-%Cu-gra	50	1,8	71	18	11	1,3
0,5 Gew.-%Cu-imp	50	1,7	50	38	12	0,9

einem ähnlichen Methanumsatz von ca. 2 % im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren nur eine Formaldehydselektivität von 16 % auf. Die dagegen von An et al. [73] beschriebenen Systeme besitzten  $\text{CH}_2\text{O}$ -Selektivitäten von 50 % bzw. 71 %. Da diese Katalysatoren laut den TPR-Messungen auch einen deutlich höheren Anteil an dispersen Kupferspezies aufweisen, ist die geringere Menge an gebildetem Formaldehyd wohl auf die unzureichende Kupferdispersität der hier untersuchten Systeme zurückzuführen.





## C. Anhang: Mikroreaktor

### C.1. Aufbau des verwendeten Mikroreaktors

In Abbildung C.1 dargestellt ist der am Institut für Mikroverfahrenstechnik hergestellte Mikrostrukturreaktor, welcher aus Nicrofer (1.4876) gefertigt ist. Der Übergang zwischen Anlage und Mikroreaktor zur Zu- bzw. Abfuhr des Reaktionsgemisches erfolgt über zwei 1“-VCR-Anschlüsse. Über diese Öffnungen wird auch der Katalysator als Festbettschüttung (ca. 0,7 g) in den Reaktor eingebracht ( $V_R=1,89 \text{ cm}^3$ ). Sowohl vor als auch nach dem



Abbildung C.1.: Ansicht des mikrostrukturierter Laborreaktors

Reaktormodul befindet sich je eine Fritte (Material 1.4958), durch die ein Austrag des Katalysators aus der Reaktionszone verhindert werden soll. Um den Gasphasenanteil vor und nach der eigentlichen Reaktionszone so gering wie möglich zu halten, schließen sich jeweils an die Fritten zwei 9,1 mm lange Hülsen an, deren durchströmter Innendurchmesser auf 6,35 mm verjüngt ist. Der Reaktorteil selbst besteht aus sieben Reaktionspassagen mit einer Reaktionslänge bzw. -breite von 60 mm. In jeder Ebene sind 12 Säulen angebracht, welche unter anderem zu einer optimalen Wärmeübertragung über dem Katalysatorbett beitragen sollen. In Abbildung C.2 findet sich zur Veranschaulichung des Aufbaus ein Bild der Säulenstruktur mit Katalysatorfüllung wieder. Die Säulen sind mit einem Abstand von je 0,8 mm in versetzt zu einander stehenden Reihen angebracht, ihre Höhe beträgt 0,4 mm und der Durchmesser 0,8 mm. Um den Reaktorteil auf die gewünschte Solltemperatur aufzuheizen, können insgesamt acht Heizpatronen (Typ: HLP, L=50 mm bzw. L=40 mm,

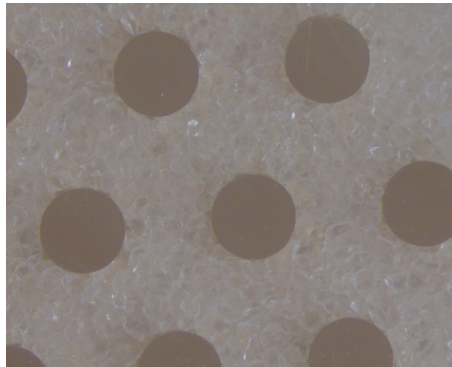


Abbildung C.2.: Aufsicht auf eine mit Glas abgedeckte Säulenstruktur im Inneren des Reaktors mit Katalysatorschüttung

$d=1/4$ “) in zwei parallelen Viererreihen über die Reaktorlänge eingebracht werden. Zusätzlich befinden sich zwischen den einzelnen Reaktionsebenen noch insgesamt acht Temperierebenen, welche im Kreuzstromverfahren mit vorgeheiztem Gas (Druckluft= $80 \text{ l min}^{-1}$ ) durchströmt werden können. Dabei besteht jede dieser Folien aus 107 im Abstand von 0,2 mm angeordneten einzelnen Kanälen ( $L=14 \text{ mm}$ ,  $B=0,3 \text{ mm}$ ,  $H=0,2 \text{ mm}$ ). Dieser Aufbau soll zu einer Vergleichmäßigung des Temperaturprofils in der Reaktionszone beitragen und isotherme Messungen ermöglichen.

## C.2. Bestimmung der Blindaktivität des Mikroreaktors

Zunächst wurden reaktionstechnische Vorversuche durchgeführt bei denen der Mikroreaktor leer in die Technikumsanlage eingebaut und bei verschiedenen Temperaturen mit den Edukten durchströmt wurde. Dies diente dazu die Eigenaktivität des Reaktormaterials zu bestimmen. Wie Tabelle C.1 zu entnehmen ist, besitzt der Edelstahl des Mikroreaktors eine

Tabelle C.1.: Bestimmung der Eigenaktivität des Mikroreaktor-Materials bei verschiedenen Temperaturen ( $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2= 60/10/30\text{Vol.-%}$ ,  $\dot{V}_{NTP}= 42 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ )

Größe	600 °C	625 °C
$X_{\text{CH}_4}/\%$	1,9	4,8
$X_{\text{O}_2}/\%$	24,5	58,6
$^R S_{\text{CO}_2, \text{C}}/\%$	98	100
$^R S_{\text{CO}, \text{C}}/\%$	2	0

hohe Eigenaktivität. Als einzige Produkte entstehen hier Kohlendioxid und Wasser bzw. bei 600 °C noch geringe Mengen an CO. Die Bildung von Formaldehyd wird nicht beobachtet. Aufgrund der Produktverteilung ist davon auszugehen, dass die beobachtete Reaktion vermehrt am Reaktormaterial und weniger in der homogenen Gasphase stattfindet. Bereits bei

650 °C wurde der komplette Sauerstoff zur Totaloxidation von Methan umgesetzt, reaktionstechnische Messungen im Mikroreaktor erschienen daher als nicht sinnvoll. Im Laufe des Projekts wurde aufgrund dessen versucht den Reaktor mit SiO<sub>2</sub> zu beschichten und dadurch zu inertisieren bzw. die Selektivität hin zum Zielprodukt zu verschieben. Auf das Vorgehen zur Beschichtung und die Ergebnisse soll im folgenden Kapiteln eingegangen werden.

### C.3. Zur Inertisierung eingesetzte Beschichtungsverfahren

Um den Mikroreaktor zu inertisieren kam ein klassisches Sol-Gel-Verfahren nach Brinker [112] zur Anwendung. Für die Beschichtung wurden gegenüber dem Originalrezept der pH-Wert bzw. der Wasseranteil variiert. Als Präkursor wurde Tetraethylorthosilikat (TEOS) verwendet und als Lösungsmittel kam Ethanol zum Einsatz. Als Protonendonator wurde Salzsäure eingesetzt. Die genaue Spezifikation der verwendeten Chemikalien ist Tabelle C.2 zu entnehmen. Für die Ansätze in denen der pH-Werte variiert wurde, erfolgte

Tabelle C.2.: Spezifikationen der für die Beschichtung verwendeten Chemikalien

<b>Substanz</b>	<b>Reinheit/ Zusammensetzung</b>	<b>Hersteller</b>
Tetraethylorthosilikat	99,9 Vol.-%	Sigma Aldrich
Salzsäure	37 Vol.-%	VWR
Ammoniak	25 Vol.-%	Roth
Ethanol	≥99,9 Vol.-%	Merck

dies durch die Zugabe von Ammoniak. Allgemein wurde bei Raumtemperatur 20 g TEOS in 14,2 ml Ethanol gelöst und unter rühren die bezüglich des Wassergehalts angepasste Lösung aus 0,049 g 37 Vol.-%iger HCl, 3,58 ml Ethanol und VE-Wasser zugegeben (genaue Werte siehe Tabelle C.3). Die Beschichtung der zuvor bei 700 °C bzw. 800 °C ausgeheizten Edelstahl erfolgte entweder direkt mittels dieses Sols oder der pH-Wert des Sols wurde noch durch Zugabe einer Lösung aus 0,28 g 25 Vol.-%iger Ammoniaklösung und 4 ml Ethanol angepasst. Abbildung C.3 gibt das genaue Vorgehen bei der Herstellung des SiO<sub>2</sub>-Sols wieder. Mit diesen Ansätzen wurden im folgenden Edelstahlplatten (600 x 500 mm) aus dem Reaktormaterial Nicrofer durch Eintauchen beschichtet. Neben dem Wasser- und dem Ammoniakanteil wurden unter anderem auch die Trocknungs- und die Kalzinierungstemperatur variiert. Zusätzlich wurde untersucht, ob sich eine mehrfache Beschichtung der Plättchen oder eine Verdünnung des Sols vor der Beschichtung mit Ethanol als günstig erweist.

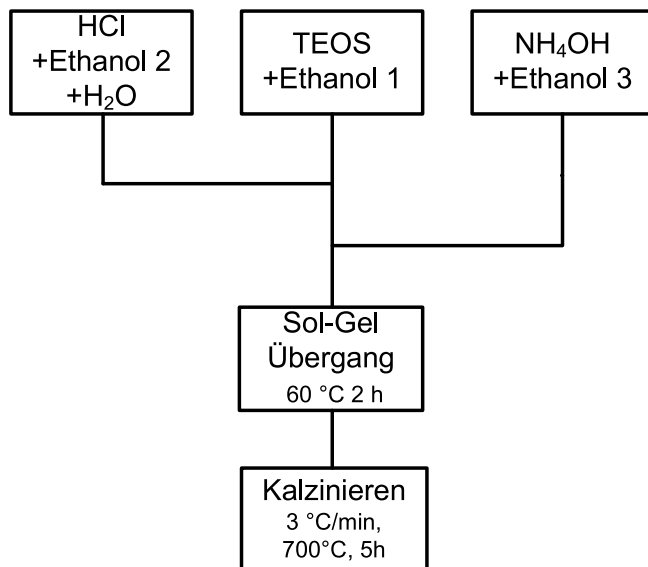


Abbildung C.3.: Schematisches Fließbild des zur Beschichtung verwendeten Sol-Gel-Prozesses

Tabelle C.3.: Untersuchte Sol-Zusammensetzungen für die Mikroreaktor-Beschichtung

Probe	TEOS /g	Ethanol 1 /ml	HCl /g	Ethanol 2 /ml	H <sub>2</sub> O /ml	NH <sub>4</sub> OH /g	Ethanol 3 /ml
A	20	14,20	0,049	3,58	3,46	0,28	4,00
B	20	14,20	0,049	3,58	3,46	-	-
a	20	14,20	0,049	3,58	1,73	-	-
b	20	14,20	0,049	3,58	2,42	-	-
c	20	14,20	0,049	3,58	3,11	-	-
d	20	14,20	0,049	3,58	1,73	0,28	4,00

#### C.4. Beurteilung der eingesetzten Beschichtungsverfahren

Neben der optischen bzw. Beurteilung der SiO<sub>2</sub>-Beschichtung mittels REM und Mikrosonde, wurde auch versucht für die einzelnen Proben die Schichtdicke zu berechnen. Die Formel zur Berechnung findet sich in Gleichung (C.1) wieder.

$$h_{\text{Schicht}} = \frac{(m_{\text{nachbeschichten+kalzinieren}} - m_{\text{vorbeschichten}})}{\rho_{\text{SiO}_2} \cdot A_{\text{Platte}}} \quad (\text{C.1})$$

Dabei ergibt sich die Fläche  $A_{\text{Platte}}$  der zum Testen verwendeten Edelstahlplatten unter Vernachlässigung der Plattenhöhe zu 60 cm<sup>2</sup>. Die verwendete Materialdichte wurde für die SiO<sub>2</sub>-Schicht mit 2,65 g·cm<sup>-3</sup> angenommen. Messungen zur spezifischen Oberfläche bzw.

der Porenradienverteilung mittels  $N_2$ -Sorptionsmessungen waren aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche ( $< 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) der beschichteten Plättchen nicht erfolgreich.

Vor Beginn der eigentlichen Beschichtung wurde zunächst der **Einfluss des Wasseranteils bzw. Ammoniakgehalts** auf den Zeitpunkt zu dem der Sol-Gel-Übergang eintritt untersucht. Die Messungen zeigen, dass ohne die Zugabe der Ammoniaklösung unabhängig vom Wasseranteil auch nach mehreren Tagen kein Gel gebildet wird und sich die Viskosität nur unwesentlich verändert (siehe Abb. C.4 (a)). Auch nach mehreren Monaten war dieses Sol noch flüssig. Erst durch die Zugabe der Base konnten die in Tabelle C.4 aufgeführten Gelierungszeitpunkte bestimmt werden. Es ist dabei festzustellen, dass die Zeit bis der Übergang eintritt signifikant durch die verwendete Menge an Wasser bestimmt wird. So führt eine Halbierung des Wassergehalts dazu, dass die Gelierung nicht innerhalb der ersten fünf Minuten sondern erst nach 24 Stunden stattfindet. Abbildung C.4 (b) zeigt weiter, dass für einen Wassergehalt von nur 70 % der im Originalrezept verwendeten Wassermenge, in den ersten 60 min kaum eine Änderung der Viskosität stattfindet. Erst danach ändert sich die Viskosität deutlich, bis nach ca. 100 min der Sol-Gel-Übergang abgeschlossen ist. Längere Zeiten bis zum Gel-Übergang erleichtern die Beschichtung, da die Gefahr der

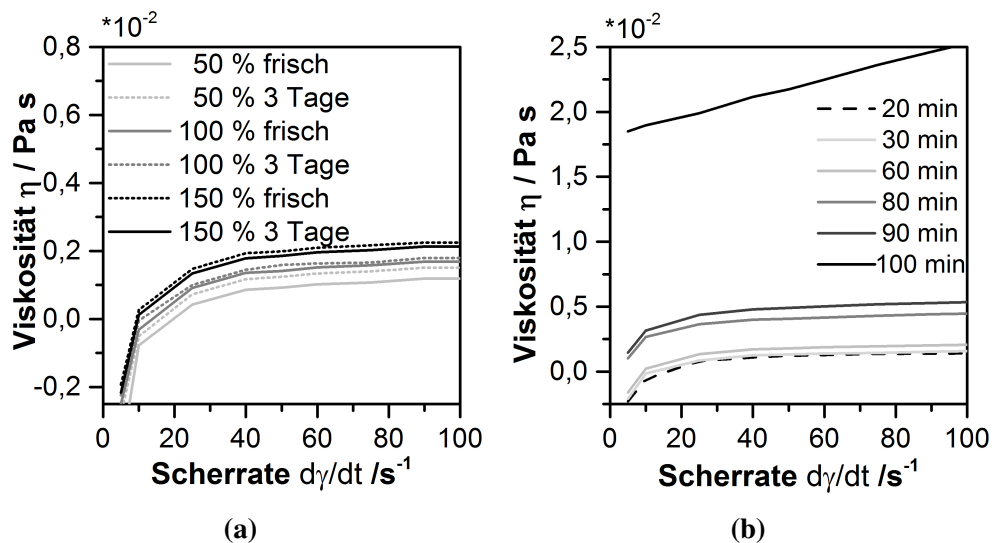


Abbildung C.4.: Viskosität verschiedener Sole zu verschiedenen Zeitpunkten (a) Sol ohne Base bei verschiedenen  $H_2O$ -Anteilen, (b) Sol mit Base  $H_2O$ -Anteil 70 %

Blockierung der sehr kleinen Mikrokanäle durch das  $SiO_2$ -Beschichtungsmaterial verringert wird. Daher wäre es aus dieser Sicht günstig, wenn ein Sol-Rezept ohne die Zugabe der Ammoniaklösung bzw. bei Zugabe von Ammoniak ein Sol-Rezept mit niedriger Wasseranteile für die Beschichtung in Frage kämen. Dazu muss allerdings auch die sich ergebende Schichtdicke bzw. die Haftung der  $SiO_2$ -Schicht auf dem Edelstahl betrachtet werden. Daher soll im Folgenden untersucht werden, für welches Sol-Rezept sich eine ausreichende

Tabelle C.4.: Einfluss des Wassergehalts auf den Zeitpunkt der Gelierung

<b>H<sub>2</sub>O-Anteil</b>	<b>Zeitpunkt des Sol-Gel Übergangs</b>
100 %	5 min
90 %	20 min
80 %	60 min
70 %	110 min
60 %	360 min
50 %	86400 min

Schicht aus SiO<sub>2</sub> auf den Nicrofer Platten ergibt.

In Tabelle C.5 ist der Einfluss des Wasseranteils bzw. Ammoniakgehalts auf die Schichtdicke bei einer Kalzinierungstemperatur von 700 °C dargestellt. Vergleicht man die sich ergebende Schichtdicke für die Probe 700A mit Ammoniak mit der von Probe 700B ohne Ammoniak, so ist festzustellen, dass die SiO<sub>2</sub>-Schicht sich durch die Zugabe von Ammoniak sich mehr als verdoppelt. Allerdings erfolgt der Sol-Gel-Übergang für die Rezepte mit voller Ammoniakmenge innerhalb weniger Minuten, daher muss in diesem Fall die Beschichtung zeitnah erfolgen, um eine Blockierung der sehr kleinen Kanäle zu verhindern. Für die Rezepte ohne Ammoniak besteht hingegen die Möglichkeit sich für die Beschichtung mehr Zeit zu lassen. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass kein Zusammenhang besteht zwischen der Schichtdicke und der Zeit, die zwischen der Herstellung des Sols und der Beschichtung selbst vergeht (vergleiche hierzu Probe 700a mit 700a<sup>6</sup>).

Für die Proben, bei denen auf die Zugabe von Ammoniak verzichtet wird, kann jedoch die Schichtdicke erhöht werden, wenn der Wasseranteil reduziert wird. Der für die volle Menge an Wasser beobachtete positive Effekt auf die Schichtdicke durch die Zugabe der Menge an Ammoniaklösung kann für den geringsten Wasseranteil nicht mehr beobachtet werden. Es sei weiter darauf hingewiesen, dass die Schicht teilweise nicht genug auf dem Edel-

Tabelle C.5.: Einfluss des Sol-Rezepts auf die Schichtdicke bei 700 °C Vorbehandlungs- bzw. Kalzinierungstemperatur

<b>Probe</b>	<b>H<sub>2</sub>O-Anteil</b>	<b>Base</b>	<b>Temperatur</b> <b>T<sub>Kalz.</sub></b>	<b>Schichtdicke</b> <b>h<sub>Schicht</sub></b>
700A	100 %	ja	700 °C	3,13 μm
700B	100 %	nein	700 °C	1,32 μm
700c	90 %	nein	700 °C	2,19 μm
700b	70 %	nein	700 °C	2,52 μm
700a	50 %	nein	700 °C	1,80 μm
700a <sup>6</sup>	50 %	nein	700 °C	1,32 μm
700d	50 %	ja	700 °C	1,47 μm

stahl haftet und es somit zum Abplatzen der Schicht kommt, was die gravimetrische Bestimmung der Schichtdicke deutlich erschwert. Das keine ausreichende Haftung zwischen  $\text{SiO}_2$  und Edelstahl besteht, ist auch in den folgenden REM-/Mikrosondenaufnahmen zu erkennen. Sowohl für die Beschichtung mit (siehe Abb. C.5 (a)), als auch ohne Ammoniak (siehe Abb. C.5 (b)) ist zu erkennen, dass nur vereinzelt noch  $\text{SiO}_2$  auf der Oberfläche vorhanden ist. Die Messung mit der Mikrosonde, in Abbildung C.6 dargestellt, bestätigt,

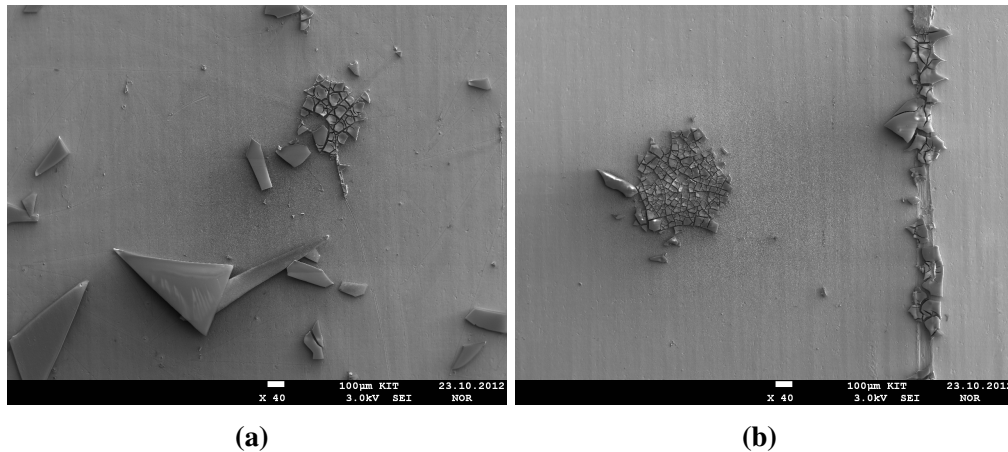


Abbildung C.5.: REM-Aufnahmen der Probe 700A (a) und 700B (b) (aufgenommen am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) des KIT)

dass es sich nur bei den vereinzelt „Schollen“ um verbliebenes  $\text{SiO}_2$  handelt. Für eine sehr geringe Haftung zwischen  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf dem Edelstahl sprechen ebenfalls die in dieser Abbildung erkennbaren Streifen, die durch eine Verschiebung der Schicht durch den Elektronenstrahl im Laufe der Aufnahme zustande kommen. Da dies unabhängig von der Sol-Zusammensetzung für alle beschichtete Proben gilt, wurde im Folgenden der **Einfluss einer höheren Vorbehandlungs- und Kalzinierungstemperatur** auf die Haftung der Schicht bzw. Schichtdicke untersucht. Durch die höhere Temperaturvorbehandlung des mit Nickel und Chrom legierten Edelstahls, soll es zur Ausbildung einer oxidischen Schicht auf der Außenseite der Platten kommen, auf der das  $\text{SiO}_2$  folglich besser haftet. Die berechneten Schichtdicken sind Tabelle C.6 zu entnehmen.

Für eine höhere Vorbehandlungs-/Kalzinierungstemperatur ist gerade für einen Wasseranteil wie im Originalrezept in der Tat ein Anstieg der Schichtdicke zu beobachten. Auch hier trägt die Zugabe von Ammoniak noch zusätzlich zu einer weiteren Steigerung der Schichthöhe bei. Da die so bestimmten Werte deutlich über den bei  $700\text{ }^\circ\text{C}$  erhaltenen Schichtdicken liegen, werden im Folgenden der **Einfluss der Trocknungstemperatur, der Verdünnung des Sols vor der Beschichtung, sowie der Mehrfachbeschichtung** für eine

<sup>6</sup>Präparationsmethode wie 700a allerdings Beschichtung mit fertigem Sol erst nach Wartezeit von 120 min

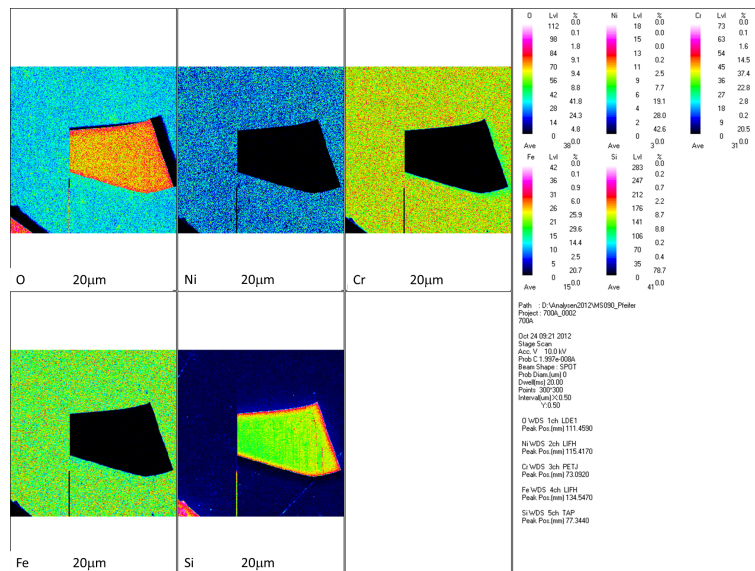


Abbildung C.6.: Mikrosonden Messung an Probe 700A (aufgenommen am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) des KIT)

Tabelle C.6.: Einfluss des Sol-Rezepts auf die Schichtdicke bei 800 °C Vorbehandlungs-/ Kalzinierungstemperatur

Probe	H <sub>2</sub> O-Anteil	Base	Temperatur $T_{Kalz.}$	Schichtdicke $h_{Schicht}$
800A	100 %	ja	800 °C	4,10µm
800B	100 %	nein	800 °C	3,15µm
800a	50 %	nein	800 °C	1,50µm

Temperaturbehandlung bei 800 °C mit dem von Brinker postulierten Originalrezept untersucht. Wie aus Tabelle C.7 ersichtlich ist, nimmt mit steigender Trocknungstemperatur, bei der der Übergang vom Sol zum Gel erfolgt, konstant die Schichtdicke zu, unabhängig von der Verdünnung des fertigen Sols.

Bezüglich der Verdünnung des fertigen Sols zeigte sich, dass die Schichtdicke für eine Trocknungstemperatur von 60 °C kaum und für die Trocknung bei Raumtemperatur diese sogar negativ beeinflusst wird. Lediglich für die Trocknungstemperatur von 80 °C nimmt durch die Verdünnung die Schichtdicke zu. Die optimale Schichtdicke scheint dabei für eine Verdünnung von 1:2 erzielt zu werden. Bei dieser Zusammensetzung kann nach dem erstmaligen Beschichten mit anschließender Kalzinierung durch eine erneute Beschichtung unter den selben Bedingungen die Schichtdicke von 3,26 µm auf 5,48 µm erhöht werden. Zusätzlich sollen durch die mehrfache Beschichtung Risse, die beim Kalzinieren entstehen bzw. Stellen an denen keine ausreichende Haftung vorhanden war ebenfalls mit SiO<sub>2</sub> bedeckt werden.

Die REM-Aufnahmen unter verschiedenen Vergrößerungen dieses Plättchens sind Ab-



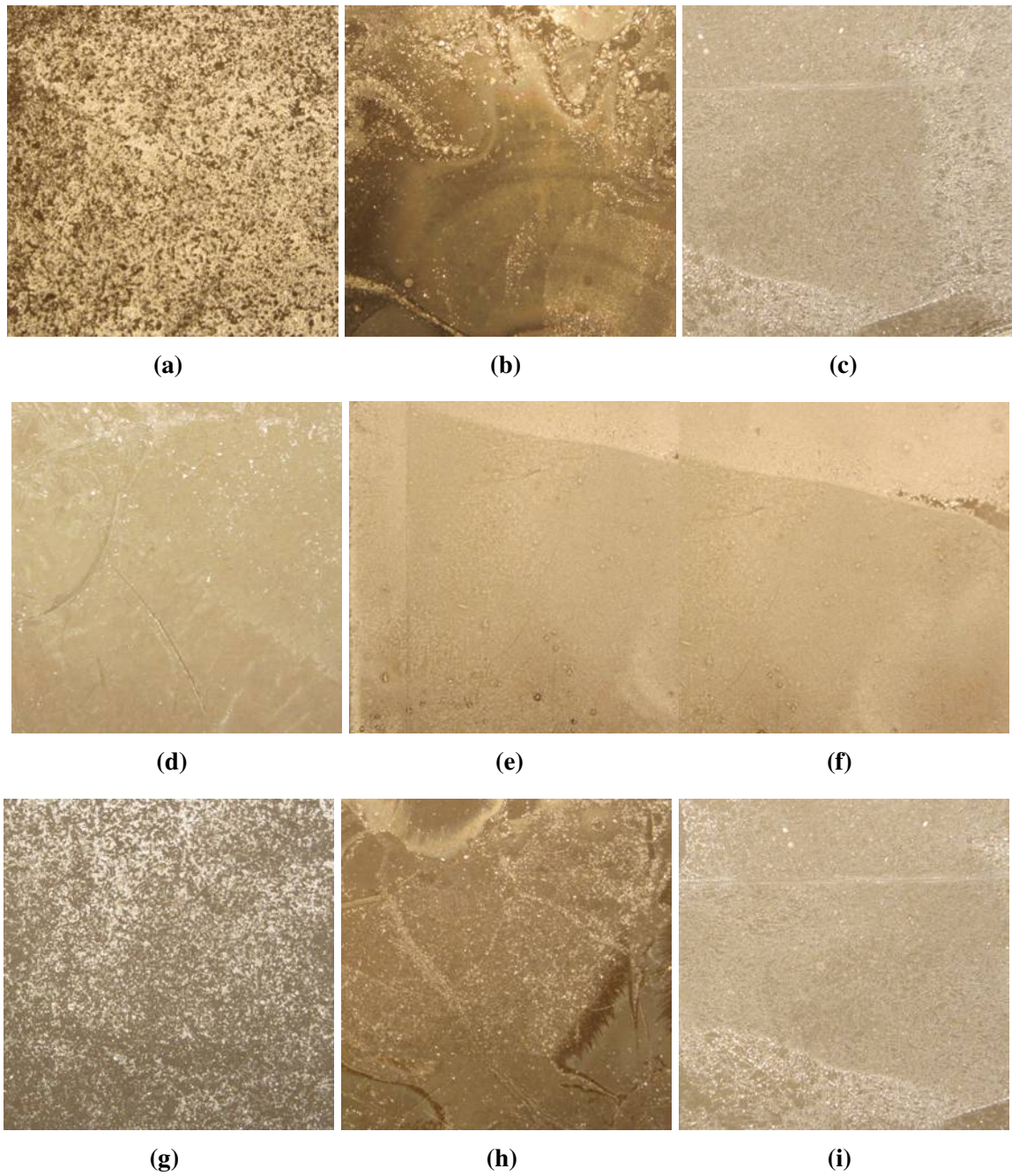


Abbildung C.7.: Lichtbildaufnahmen der mit  $\text{SiO}_2$ -beschichteten Plättchen (a) 800A\_RT, (b) 800A\_2E\_RT, (c) 800A\_3E\_RT, (d) 800A\_60, (e) 800A\_2E\_60, (f) 800A\_3E\_60, (g) 800A\_80, (h) 800A\_2E\_80 und (i) 800A\_3E\_80

Tabelle C.7.: Einfluss der Trocknungstemperatur und der Verdünnung des fertigen Sols auf die Schichtdicke bei 800 °C Vorbehandlungs-/Kalzinierungstemperatur

<b>Probe</b>	<b>Verdünnung mit Ethanol</b>	<b>Trocknungstemperatur</b> $T_{Trock.}$	<b>Schichtdicke</b> $h_{Schicht}$
800A_RT	1:1	20 °C	1,26 $\mu\text{m}$
800A_60	1:1	60 °C	1,29 $\mu\text{m}$
800A_80	1:1	80 °C	1,89 $\mu\text{m}$
800A_2E_RT	1:2	20 °C	0,40 $\mu\text{m}$
800A_2E_60	1:2	60 °C	1,26 $\mu\text{m}$
800A_2E_80	1:2	80 °C	3,26 $\mu\text{m}$
800A_3E_RT	1:3	20 °C	0,84 $\mu\text{m}$
800A_3E_60	1:3	60 °C	1,26 $\mu\text{m}$
800A_3E_80	1:3	80 °C	2,64 $\mu\text{m}$

bildung C.8 zu entnehmen. Hierin ist zu erkennen, dass sich im Vergleich zu den Aufnahmen bei 700 °C eine komplette Schicht über das Plättchen zu erstrecken scheint. Allerdings ist auch hier die „schollenartige“ Struktur der SiO<sub>2</sub>-Schicht zu erkennen.

In Abbildung C.9 hingegen ist das Plättchen mit Beschichtung von der Seite dargestellt, die gezeigte Position entspricht der für die Elementanalyse ausgewählten Position. Die anhand der REM-Aufnahmen zu erkennende Schichthöhe liegt im bereits gravimetrisch bestimmten Bereich. Anhand der Elementanalyse in Abbildung C.10 und Abbildung C.11 ist zu erkennen, dass es sich bei der Schicht, wie erwartet um SiO<sub>2</sub> handelt. Wie zu erkennen ist, ist die Siliziumdioxidschicht relativ unporös, daher ist auch die Durchführung von Tieftemperatur-Stickstoff-Sorptionsmessungen nicht möglich. Es muss jedoch auch festgestellt werden, dass immer noch auf der Oberfläche Risse existieren, welche bis zur Oberfläche des Edelstahls reichen und somit immer noch Teile des katalytisch aktiven Edelstahls für die Edukte Methan und Sauerstoff zugänglich sind.

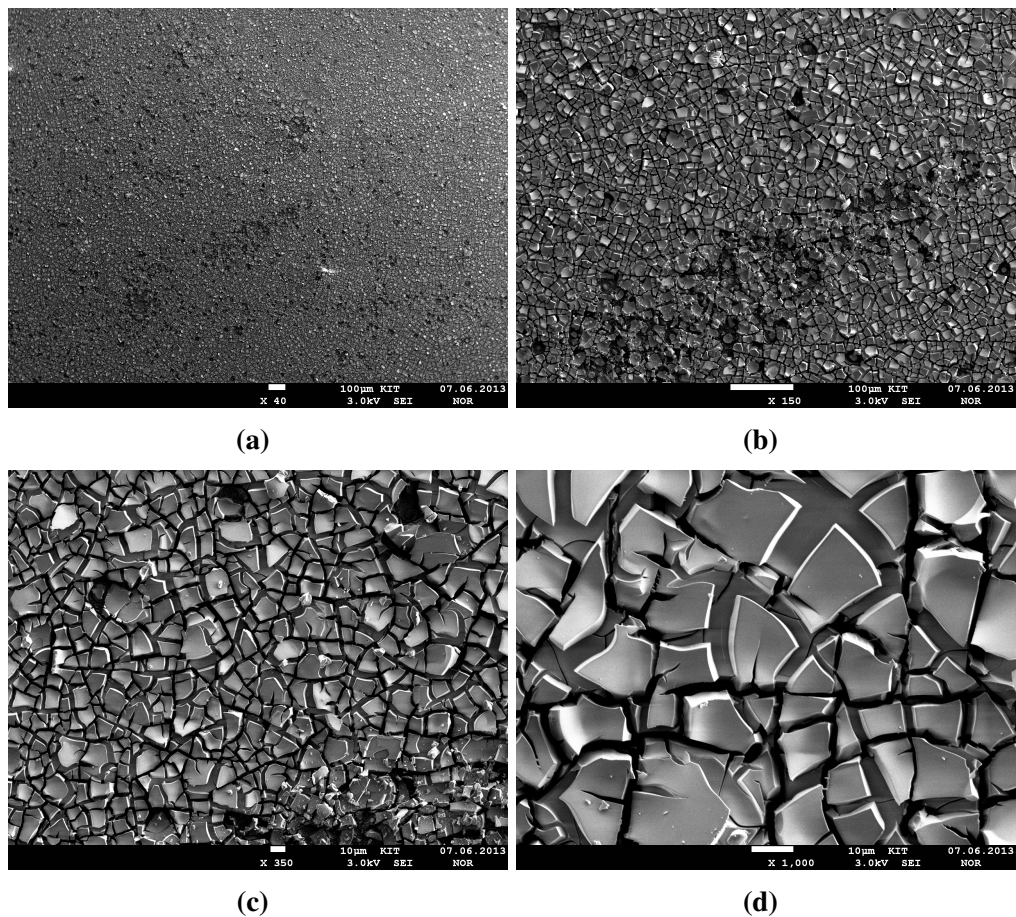


Abbildung C.8.: REM-Aufnahmen der Probe 800A\_2E\_80 nach der zweiten Beschichtung (Draufsicht) (a) 40-fache, (b) 150-fache, (c) 350-fache, (d) 1000-fache Vergrößerung (aufgenommen am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) des KIT)

**Fazit:** bezüglich des Einsatzes des Mikrostruktur-Reaktors aus Edelstahl ist festzustellen, dass das Aufbringen einer inerten SiO<sub>2</sub>-Schicht von essentiellen Bedeutung für dessen Anwendung zur direkten Oxidation von Methan zu Formaldehyd ist. Bezüglich des hier gezeigten verwendeten „two-step“ Sol-gel-Verfahrens konnte gezeigt werden, dass neben dem Wassergehalt, der Ammoniakmenge im Sol-Rezept und der Verdünnung mit Ethanol bzw. der Wartezeit vor dem Aufbringen auch die Trocknungstemperatur Einfluss nehmen auf die Schichthöhe. Zusätzlich erwies sich eine thermische Vorbehandlung des Reaktormaterials bei 800 °C als günstig, da hier im Gegensatz zu nicht oder nur bei geringeren Temperaturen vorbehandeltem Edelstahl, die Haftung der SiO<sub>2</sub>-Schicht deutlich verbessert werden konnte. Durch eine zweite Beschichtung konnte die Schichtdicke teilweise erhöht werden. Die sich ergebende SiO<sub>2</sub>-Schicht ist nahezu unporös, allerdings besitzt sie eine „schollenartige“ Struktur mit Rissen, die bis zur Oberfläche des Edelstahls reichen. Ob dies für eine vollständige Inertisierung ausreicht ist daher fraglich, vor allem, wenn der Reaktor im Laufe der reaktionstechnischen Messungen mehrfach aufgeheizt und wieder abgekühlt

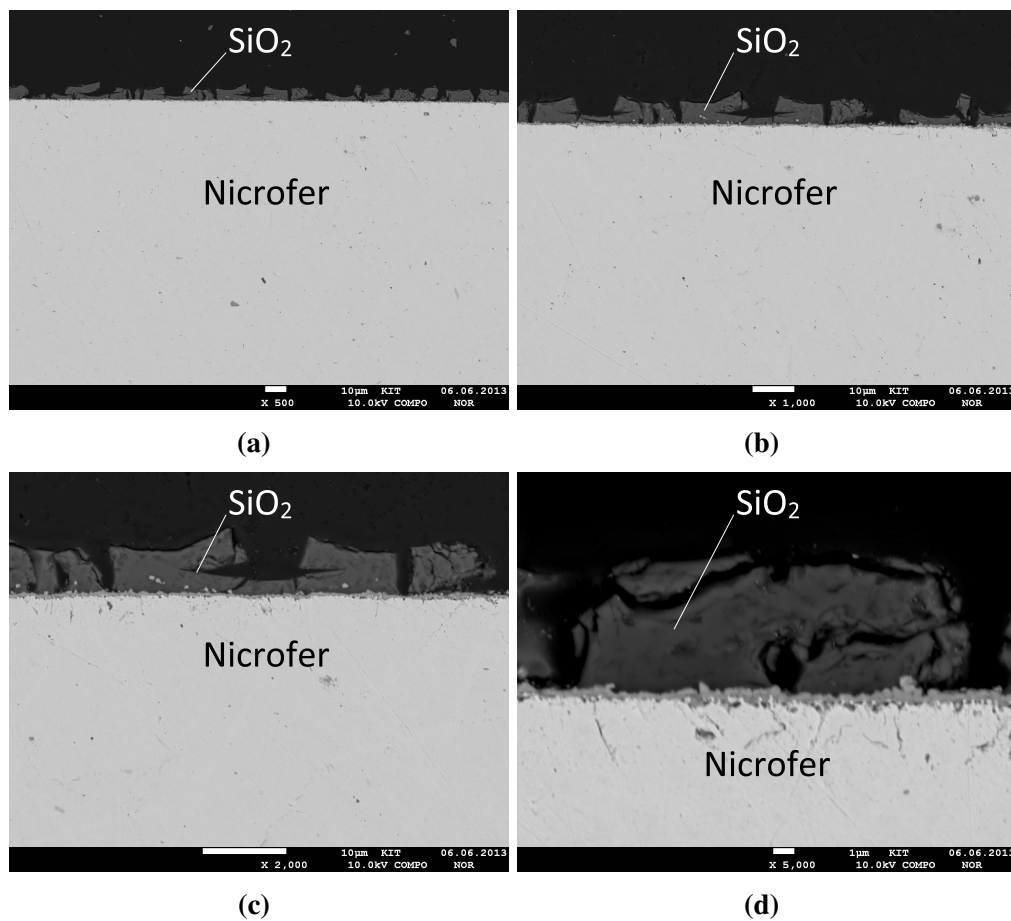


Abbildung C.9.: REM-Aufnahmen der Probe 800A\_2E\_80 nach der zweiten Beschichtung (Seitenansicht) (a) 500-fache, (b) 1000-fache, (c) 2000-fache (Position Map 1), (d) 5000-fache (Position Map 2) Vergrößerung (aufgenommen am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) des KIT)

wird. Es ist also darüber nachzudenken, ob anstelle des Sol-Gel-Verfahrens das Aufbringen der  $\text{SiO}_2$ -Beschichtung über ein anderes Verfahren z.B. Chemical Vapour Deposition etc. möglicherweise zielführender wäre. Ein weiterer Lösungsansatz wäre der Einsatz eines aus Quarzglas gefertigten Mikrostruktureaktors.

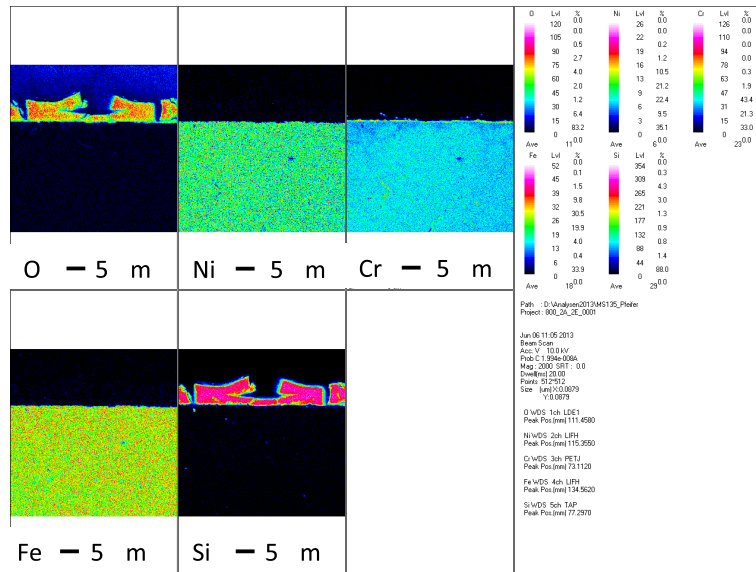


Abbildung C.10.: Mikrosonden Messung an Probe 800A\_2E\_80 Map 1 (Beam-Map: 10 kV, 20 nA, 2000-fach, 512 x 512, dwell 20 ms, aufgenommen am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) des KIT)

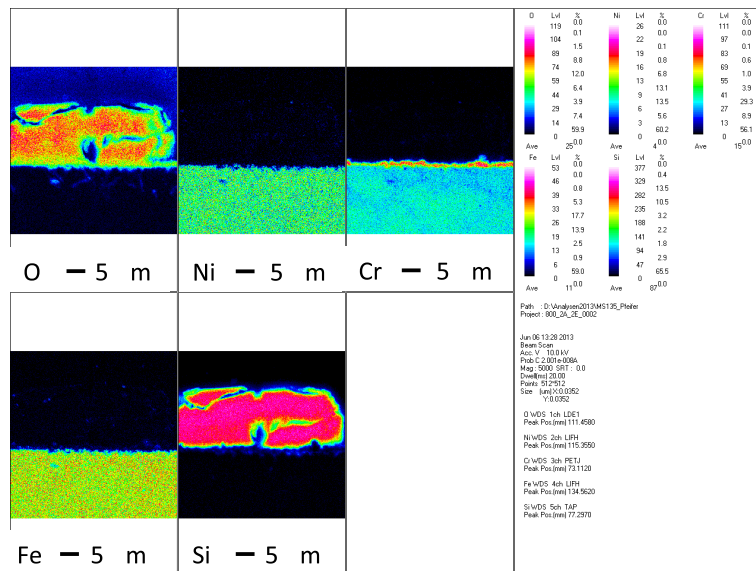


Abbildung C.11.: Mikrosonden Messung an Probe 800A\_2E\_80 Map 2 (Beam-Map: 10 kV, 20 nA, 5000-fach, 512 x 512, dwell 20 ms, aufgenommen am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) des KIT)