Abschlussbericht

Verbundvorhaben NAWAROs: Energetisch-stoffliche Verwertung von Kulturpflanzen; Ligninabtrennung, Fermentation und partielle Oxidation

Teilvorhaben: Oxidation von Methan und Methan/Kohlendioxid-Gemischen zu Oxygenaten

des

Leibniz-Instituts für Katalyse e.V. (LIKAT)

Förderkennzeichen: 03SF0362E

GEFÖRDERT VOM

Bundesministerium für Bildung und Forschung

Laufzeit des Vorhabens: 01.06.2010 - 31.05.2013
(kostenneutrale Verlängerung bis 31.12.2013)

Verfasser:
PD Dr. habil. Andreas Martin
Dr. rer. nat. Sebastian Wohlrab

Inhaltsverzeichnis

I. Kurze Darstellung

1. Aufgabenstellung 1

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde 3

3. Planung und Ablauf des Vorhabens 4

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand 5

4.1 Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden 5

4.2 Verwendete Fachliteratur und benutzte Informations- und Dokumentationsdienste 1

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen 13

II. Eingehende Darstellung

1. Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse im Einzelnen 15

1.1 Verwendung der Zuwendung 15

1.2 Ergebnisse 16

1.2.1. Aufbau der Testanlage 16

1.2.2 Katalysatorentwicklung 19

1.2.3 Katalysatorcharakterisierung 23

1.2.4 Bestimmung optimaler Reaktionsbedingungen 39

1.2.5 Selektive Oxidation von Methan in Gegenwart von CO_2 44

1.2.6 Einsatz von Membranreaktoren 49

1.2.7 Messstand Perowskitmembranen 54

1.2.8 Realbiogasproben 59

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises 62

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit 63

4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse im Hinblick auf den Verwertungsplan 64

5. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen 65

6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse 66

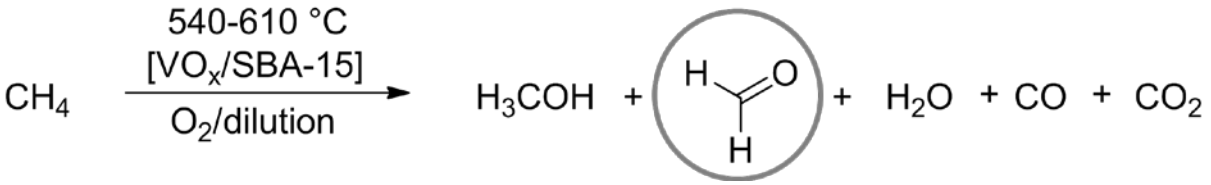
7. Literaturverzeichnis 68

I. Kurze Darstellung

1. Aufgabenstellung

Das übergeordnete Ziel des Vorhabens war, die Gesamteffizienz (Rohstoff- und Energieeffizienz) und die Wirtschaftlichkeit der Biogasproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen (NaWaRos) durch zusätzliche Wertschöpfungsmöglichkeiten erheblich zu verbessern, insbesondere unter dem Gesichtspunkt der kombinierten, integrierten stofflich-energetischen Nutzung der Kulturpflanzen sowie der Produktverwertung. Eine Möglichkeit wäre die Umwandlung eines signifikanten Anteils des Biogases durch katalytische Oxidation von Methan bzw. Methan/CO_2-Gemischen zu Oxygenaten, die stofflich verwertet oder im Falle der Gewinnung von Methanol als flüssiger Energieträger leichter transportiert werden oder vor Ort zum Betanken einer entsprechend ausgerüsteten Fahrzeugflotte dienen könnten.

Die vom LIKAT zu bearbeitenden Aufgaben konzentrierten sich im Rahmen des Gesamtprojekts auf die oxidative Umsetzung von Methan in Gegenwart von Sauerstoff/Kohlendioxid zu C_1-Oxygenaten (Formaldehyd und/oder Methanol) in Durchfluss- und Membranreaktoren zur stofflichen Nutzung (Synthese von Chemierohstoffen) bzw. zur Verbesserung der Transport- und Speichereigenschaften für eine energetische Verwertung.



Dabei liegt die Idealreaktion von Methan zu Methanol thermodynamisch ungünstig und eine kinetische Kontrolle wird erforderlich. Die thermodynamischen Daten der Oxidationsmöglichkeiten des Methans geben dieses Problem eindeutig wieder:

$CH_4 + 0{,}5\ O_2 \rightarrow CH_3OH$ $\Delta G = -27{,}7$ kcal mol^{-1}

$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$ $\Delta G = -69{,}1$ kcal mol^{-1}

$CH_4 + 1{,}5\ O_2 \rightarrow CO + 2\ H_2O$ $\Delta G = -134{,}0$ kcal mol^{-1}

$CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O$ $\Delta G = -195{,}5$ kcal mol^{-1}

Somit stellt die Vermeidung der Totaloxidation ein Hauptproblem der oxidativen Umsetzung von Methan dar. Dennoch gelang es unter Nutzung fester Katalysatoren, wie Fe-Sodalith oder Ga_2O_3/MoO_3,[1] schon in den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts, bei zunächst noch

geringen CH_4-Umsätzen von 3-5 %, MeOH-Selektivitäten um 20 % zu realisieren. Die Umsätze zu Formaldehyd sind ähnlich, jedoch sind die Ausbeuten deutlich höher.

Neuere Arbeiten aus der Gruppe von F. Schüth am MPI für Kohlenforschung haben gezeigt, dass hochaktive feste Pt-haltige Katalysatoren auf der Basis eines triazinbasierten Materials effektive Katalysatoren für die Methanoxidation mit SO_3 in konzentrierter Schwefelsäure sein können.[2]

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das LIKAT war zum Antragszeitpunkt und ist heute das größte öffentlich geförderte Forschungsinstitut im Bereich der angewandten Katalyse in Europa (www.catalysis.de) mit gegenwärtig ca. 300 Mitarbeitern. Die Expertisen des Instituts sind sowohl methodisch als auch stofflich ausgerichtet. Im LIKAT besteht langjährige Erfahrung auf den Gebieten der Katalysatorpräparation und -ausprüfung in verschiedenen Labor- und Membranreaktoren sowie entsprechender Charakterisierung und der verfahrenstechnischen Umsetzung von Laborergebnissen in technische Reaktoren und Verfahrensstufen.

In den beteiligten Forschungsbereichen mit den Kernkompetenzen Redoxkatalyse, stoffliche und energetische Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen, Synthese von nanoskaligen, oxidischen Katalysatoren und entsprechenden Trägermaterialien als auch Herstellung und Austestung von Membranreaktoren wurden und werden verstärkt Projekte z.B. zur chemischen Funktionalisierung von Fetten und Ölen, stofflichen Nutzung von Glycerin oder der energetischen Nutzung von Biomassen, die Entwicklung anorganischer Membranen und von Membranreaktoren sowohl mit Perowskitmembranen als auch zeolithischen Separatoren u.a. für die Synthesegasherstellung durch katalytische Partialoxidation von Methan bearbeitet. Die Projekte sind z.T. öffentlich gefördert, andererseits mit Industriepartnern in Bearbeitung. Aktuell beschäftigt sich der Bereich von PD Dr. Martin auch mit der gemeinsamen Umsetzung von Methan und Kohlendioxid (Biogas) an Übergangsmetallkatalysatoren zur Gewinnung von Synthesegas. In der Themengruppe von Dr. Wohlrab wird unter anderem die Steuerung der Methan-Oxidation durch individuell angepasste poröse Katalysatormaterialien untersucht.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Zunächst sollte eine Screening-Apparatur mit einem geeigneten Reaktor zur oxidativen Umsetzung von Methan- und Kohlendioxid-haltigen Modellgasen sowie im weiteren Verlauf realem Biogas inkl. einer entsprechenden Edukt- und Produktanalytik errichtet werden. Daneben sollten Syntheserouten zur Herstellung von nanoskaligen Übergangsmetalloxid-Katalysatoren auf oberflächenreichen Trägern erarbeitet und evaluiert werden. Die Synthesen begleitend sollte eine umfangreiche Katalysatorcharakterisierung (XRD, XPS, TEM) Aufschluss über strukturelle und texturelle Eigenschaften der Katalysatoren erbringen. Ferner war die Ermittlung optimaler Reaktionsparameter ein zentraler Punkt der Forschung. Daneben sollten darauf aufbauend Konzepte für nanoporöse Membranreaktoren und dichte Perowskitmembranreaktoren entwickelt werden, katalytisch aktive Verbindungen auf Basis von Membranen zu präparieren und die Katalysatoren in entsprechenden Reaktoren auszuprüfen. Eine entsprechende Materialcharakterisierung mit dem im LIKAT vorhandenen Festkörper-Charakterisierungsmethoden sollte die Arbeiten begleiten.

Im Verlauf des Projekts zeigte sich, dass vor allem Formaldehyd selektiver und in hohen Raum-Zeit-Ausbeuten synthetisiert werden konnte. Deshalb wurde diesem Projektteil verstärkt Aufmerksamkeit gewidmet, zumal hier im Laufe der Arbeiten ein eindeutiges Industrieinteresse des Partners Hüttenes-Albertus AG wuchs.

Durch Verzögerungen bei der Bereitstellung von Realbiogasproben wurde eine kostenneutrale Verlängerung der Projektlaufzeit notwendig. Entsprechende Arbeitspakete konnten durch die Ausdehnung der Bearbeitungszeit abgeschlossen werden.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand

4.1 Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden

Die Nutzung von Biogas zur Gewinnung von Energie hat sich in den vergangenen Jahren etabliert. Die Erzeugung des Biogases erfolgt durch die Vergärung von Biomasse, wobei die enthaltenen Kohlenhydrate, Eiweiße und Fette der organischen Ausgangsstoffe unter anaeroben Bedingungen durch mikrobiellen Abbau zu Methan und Kohlendioxid umgewandelt werden. Die Installation von Biogasanlagen rentiert sich vor allem in landwirtschaftlich geprägten Gebieten, da ausreichend organisches Material aus dem agrikulturellen Anbau zur Verfügung steht. Das erzeugte Biogas besteht in der Regel zu jeweils ca. 50 % aus Methan und Kohlendioxid und wird zur Erzeugung von Energie meist in einem Blockheizkraftwerk verbrannt. Daneben wird aufgereinigtes Biogas als Biomethan in das Erdgasnetz eingespeist. Das größte Problem dieses Reinigungsprozesses ist die Gesamtenergiebilanz, da Reinigung und Vorbehandlung des Biogases zur Einspeisung in das Erdgasnetz, als auch Kompression und Transport in Pipelines die Investitionskosten in die Höhe treiben, und damit die Wirtschaftlichkeit der Anlage beeinflussen. Die direkte stoffliche Umwandlung des Methans in beispielsweise Methanol oder Formaldehyd am Ort der Biogasanlage würde zu wichtigen chemischen Grundstoffen führen, die durch ihren flüssigen Aggregatzustand wesentlich kostengünstiger zu transportieren wären als Methan.[3,4]

Ein weiterer Aspekt, der für die Nutzung von Methan bedeutsam ist, besteht in seiner fünfundzwanzig Mal höheren Wirkung als Treibhausgas, verglichen mit Kohlenstoffdioxid.[5]

Ein wichtiges Produkt aus der Wertschöpfungskette des Methans ist Formaldehyd. Bei der gegenwärtig angewendeten Herstellung wird zunächst Methan zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff (sog. Synthesegas) umgesetzt. Je nach eingesetztem Verfahren (z. B. Dampfreformierung oder partielle Oxidation) entsteht ein Gasgemisch mit unterschiedlichem Produktverhältnis. Daran anschließend findet die Synthese von Methanol an vorwiegend Cu-Zn-Katalysatoren statt. Zur Produktion von Formaldehyd wird das gewonnene Methanol entweder mittels Silber- oder Eisenmolybdat-Katalysatoren in einem nachfolgenden Schritt weiteroxidiert.[6] Über dieses Verfahren werden jährlich weltweit mehr als 20 Mio. t Formaldehyd hergestellt, die vornehmlich in der Produktion von Harnstoff-, Phenol-, Polyacetal- und Melamin-Harzen Verwendung finden (Stand 2013).[7]

Der hohe Energieaufwand, der mit diesem Produktionsweg verbunden ist, legt den Wunsch nach einem direkten Verfahren zur Formaldehydgewinnung aus Methan nahe. Allerdings ist die großtechnische Produktion über Synthesegas noch immer unangefochten.[8,9]

Die direkte Oxidation von Methan zu Formaldehyd ist schon viele Jahrzehnte intensiv untersucht worden.[8-12] Die größte Herausforderung besteht dabei im Aufbrechen bzw. der Aktivierung der C-H-Bindung im Methanmolekül (425 $kJ \cdot mol^{-1}$), für deren unkatalysierte Spaltung hohe Temperaturen aufgebracht werden müssen. Folgereaktionen der Reaktionsprodukte wie Formaldehyd sind durch deren geringere C-H-Bindungsstärken (bei Formaldehyd 371 $kJ \cdot mol^{-1}$)[13] gegenüber der Methanaktivierung begünstigt, weshalb durch Katalysatoren oder eine gezielte Reaktionsführung und -technik versucht wird, positiven Einfluss auf die Selektivität der Oxygenatbildung zu nehmen.[8] Neben der Oxidation in der Gasphase[14-17] ist besonders die heterogen katalysierte Reaktion von Interesse, welche im Folgenden näher beschrieben werden soll, in Hinblick auf Katalysatorsysteme, Einflussmöglichkeiten und Reaktionsmechanismen.

Bei den für die Oxidation von Methan zu Formaldehyd eingesetzten Katalysatorsystemen bietet sich die Unterscheidung zwischen geträgerten Systemen und Vollkontakten an. Als Trägermaterial wird für diese Reaktion meist SiO_2 verwendet, da gegenüber Al_2O_3 die Folgereaktion zu höher oxidierten Produkten weniger ausgeprägt ist.[18,19] SiO_2 katalysiert bereits ohne zusätzlich aufgebrachte Komponente die Zielreaktion, wobei die Umsätze gering sind, jedoch die Selektivitäten zu Formaldehyd teilweise bei über 80 % liegen.[20,21] Die unterschiedlichen Eigenschaften der verwendeten Siliziumoxide haben dabei großen Einfluss auf das Produktverhältnis. So wurden teilweise Selektivitäten zu Ethan und Ethen gefunden, die die zum Formaldehyd überstiegen.[22]

Bei den auf SiO_2-geträgerten Materialien handelt es sich vorwiegend um Metalloxide, wie zum Beispiel Eisen- oder andere 3d-Metalloxide[20,21,23], Vanadiumoxid (VO_x)[24-29] oder Molybdänoxid (MoO_x).[30-32] Eine sehr umfangreiche Studie zu dem Einfluss verschiedener Element-Zusätze auf die Aktivität und Selektivität von SiO_2 wurde mittels Hochdurchsatz-Technologie ermöglicht. 43 Elemente wurden in drei unterschiedlichen Konzentrationen aufgebracht und bei drei Methan/Sauerstoff-Verhältnissen getestet. Je nach Element sind die Auswirkungen auf die partielle Methanoxidation sehr unterschiedlich. Besonders große Aktivitäts- oder Selektivitätserhöhungen bewirken V, Fe, Sc, W, Mo und Os.[33]

Ein anderer Vergleich auf SiO_2 geträgerter Übergangsmetalloxide (V_2O_5, WO_3, MoO_3, Re_2O_7) wurde von Banares et al. durchgeführt und zeigte, dass V_2O_5 von den betrachteten Oxiden die größte Reaktivität besitzt. Die Selektivität war jedoch bei Re_2O_7 höher, konnte allerdings aufgrund der zu geringen thermischen Stabilität des Katalysators nicht über einen längeren Zeitraum aufrechterhalten werden.[34] Bei der Verwendung von TiO_2 als Trägermaterial für VO_x durch die Gruppe um Parmaliana wurde eine erhöhte Reaktivität im Vergleich zum SiO_2 geträgerten System gefunden, jedoch sank die Selektivität deutlich.[35]

Die insgesamt besten Ergebnisse bei der katalysierten Reaktion wurden mit VO_x bzw. MoO_x auf SiO_2-Träger erreicht.[36] Ein System bestehend aus MoO_3 auf SiO_2 synthetisiert von Sugino et al. zeigte eine herausragende Selektivität für Formaldehyd von ca. 90 % bei einem relativ hohen Methanumsatz von etwa 20 %. Dieses Ergebnis wurde durch die Zugabe von einem Überschuss an Wasser zu den Reaktanden erreicht.[31] Ein weiteres beachtliches Ergebnis wurde von einer französischen Gruppe um Millet berichtet, die mit deutlich geringerem Zusatz von Wasser bei 1,9 %igem CH_4-Umsatz eine Formaldehyd-Selektivität von 93,3 % erreichte. Der Katalysator bestand in diesem Fall aus isolierten Vanadium-Spezies, die auf einem mesoporösen Silica geträgert waren. [29]

Im Bereich der Vollkontakte wurden beispielsweise Metalle[37], $FePO_4$[38,39] und $Fe_2(MoO_4)_3$[40-43] verwendet. Eisenmolybdat hat sich bei den Studien von Otsuka et al. als vielversprechender Katalysator gezeigt.[40,41]

Als allgemeiner Trend ist festzustellen, dass die Formaldehyd-Selektivität mit steigender Temperatur abnimmt. Dies ist darin begründet, dass der Umsatz steigt und unter anderem Folgereaktionen des Formaldehyds verstärkt auftreten. Dem zur Folge steigt die Selektivität zu CO mit steigender Temperatur an. Insgesamt gesehen kann durch den steigenden Umsatz die Ausbeute an Formaldehyd jedoch trotz sinkender Selektivität zunehmen.[44]

Auch das Methan/Sauerstoff-Verhältnis hat Einfluss auf die Formaldehyd-Selektivität. Bei der zumeist im Methan-Überschuss gefahrenen Reaktion ist allerdings kein allgemein gültiger Trend zu erkennen, was besonders aus der bereits erwähnten Studie von Yamada et al. hervorgeht.[33] So ist beispielsweise bei einem Katalysator, bestehend aus 0,1 % V_2O_5 auf SiO_2, die Selektivität zu Formaldehyd bei einem CH_4 : O_2-Verhältnis von 4 : 1 höher als bei 9 : 1 oder 7 : 3. Bei 0,1 % TiO_2 auf SiO_2 hingegen ist die Selektivität bei einem Verhältnis von 7 : 3 am größten. Betrachtet man verschiedene Beladungen des SiO_2 z.B. mit V_2O_5, zeigt sich wiederum, dass keine Verallgemeinerung über den Einfluss des CH_4 : O_2-Verhältnisses möglich ist.[33] In einer anderen Studie von Arena et al. wurde eine deutlich größere Variation des CH_4 : O_2-Verhältnisses durchgeführt, die allerdings über den gesamten betrachteten Bereich kaum eine Selektivitätsänderung aufzeigte.[45]

Eine interessante vergleichende Studie zum Einsatz von Additiven im Reaktionsgasgemisch wurde 2005 von Łojewska et al. veröffentlicht. Darin wurde gezeigt, dass in Kombination mit dem verwendeten V_2O_5/SiO_2-Katalysator besonders Methanol, N_2O und H_2 den Umsatz an Methan erhöhen. Die Selektivität zu Formaldehyd sinkt jedoch, wodurch sich nur eine kleine Ausbeutesteigerung ergibt. Nur geringen positiven Einfluss auf den Umsatz besitzen der Studie zufolge Ethanol, Dichlormethan, Ethen und Wasser, wovon jedoch nur Dichlormethan und Ethen zusätzlich die Selektivität zu Formaldehyd steigern. Chloroform hat in beiderlei

Hinsicht einen negativen Einfluss auf die Oxidation von Methan zu Formaldehyd.[46] Bezogen auf die Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch ist in der Literatur häufig eine Erhöhung von Selektivität und Umsatz beschrieben.[28,29,31]

Bei Verwendung von NO_2 als Additiv und MoO_3 als Katalysator konnte sowohl die Selektivität in Richtung Formaldehyd dirigiert, als auch der CH_4-Umsatz gesteigert werden.[47,48] Durch Zusatz von Ethan zum Ausgangsgasgemisch lässt sich ebenfalls die Selektivität zu Oxygenaten steigern, was von der Gruppe um Stroud an einem CuO-MoO_3 Katalysator festgestellt wurde.[49]

Ein weiterer Ansatz zur Ausbeuteverbesserung ist die Verwendung von N_2O als alternatives Oxidationsmittel. Bereits in den 80er Jahren konnte bei der Reaktion von CH_4 mit N_2O und H_2O von der Gruppe um Liu an einem MoO_3/SiO_2-Katalysator eine Formaldehyd-Selektivität von 49,5 % bei 6 %igem CH_4 Umsatz erreicht werden.[50] Auch bei Eisenmolybdat-Katalysatoren wurde eine Umsatz- und Selektivitätssteigerung durch die Zugabe von N_2O aufgezeigt.[40]

Verunreinigungen der Katalysatoren mit Natrium hingegen führen zu einem Reaktivitäts- und Selektivitätsverlust bei der betrachteten Reaktion. [30,51]

Für den Reaktionsmechanismus der Umsetzung von Methan zu Formaldehyd sind zwei unterschiedliche Ansätze anzuführen. Einerseits handelt es sich um die radikalische Gasphasenreaktion, die unabhängig vom Katalysator stattfindet und andererseits um die Reaktion an der Katalysatoroberfläche, die jedoch im Falle der zumeist verwendeten Katalysatoren die größere Bedeutung hat.[44]

Kinetische Untersuchungen der Methanoxidation zu Formaldehyd an SiO_2 wurden von Arena et al. durchgeführt.[45] Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird hier die Spaltung der C-H-Bindung im Methanmolekül angegeben. Außerdem wird eine gleichzeitige Adsorption von O_2 und CH_4 an der SiO_2-Oberfläche angenommen, was in einem Reaktionsmechanismus nach Langmuir-Hinshelwood resultiert.

Für das Katalysatorsystem MoO_x/SiO_2 wurden aufgrund der relativ guten Formaldehyd-Ausbeuten deutlich mehr mechanistische Untersuchungen und auch eine theoretische Betrachtung[52] durchgeführt. Hierin wird zum einen deutlich gemacht, dass der Einfluss der Gasphasenreaktion beim betrachteten System eine untergeordnete Rolle spielt. Zum anderen wird auch die Oxidation am reinen SiO_2-Träger betrachtet, die jedoch im Vergleich zur Reaktion an den Molybdän-Zentren ebenfalls vernachlässigbar erscheint. Zum Reaktionsablauf liefert die Studie die folgenden Ansichten:

1. Die Methan- und Sauerstoffaktivierung findet an zwei Zentren statt.

2. Die Bildung von Formaldehyd erfolgt in zwei Schritten, wobei das Zwischenprodukt eine adsorbierte Methoxy-Spezies ist.

3. Die Bildung der Kohlenoxide erfolgt durch weitere Oxidation des Formaldehyds (siehe auch [35]).

Die zuletzt genannte Aussage steht allerdings im Widerspruch zu den Erkenntnissen von Spencer et al., wonach an MoO_x/SiO_2-Katalysatoren die Bildung von CO_2 parallel zur Formaldehyd-Produktion stattfindet.[53] Die Bildung von Methoxy-Spezies an der Katalysatoroberfläche wird jedoch ebenfalls als wahrscheinlich angenommen.[54] Eine andere Gruppe um Banares et al. kam bei mechanistischen Untersuchungen an MoO_x/SiO_2 zu dem Schluss, dass die Reaktion nach einem Mars-van Krevelen-Mechanismus[55] abläuft, da sich der Gittersauerstoff des Katalysators im Produkt wiederfindet.[56] Dies wiederum entspricht nicht den Beobachtungen von Bell et al., wonach der Sauerstoffaustausch mit dem Katalysator nicht bei der Reaktion an sich, sondern nur mit den gebildeten Reaktionsprodukten CO_2 und H_2O stattfindet.[36,44]

Im Fall von VO_x/SiO_2 wird allgemein von einem konsekutiven Mechanismus ausgegangen, nach dem aufeinanderfolgend Methanol, Formaldehyd, CO und schließlich CO_2 gebildet werden. Im Hinblick auf die Bildung von CO_2 wird von keinem zusätzlichen parallelen Reaktionsweg berichtet.[24,29] Nachfolgende Tabelle zeigt für V-haltige Katalysatoren erreichte Methanumsätze, Formaldehydselektivitäten sowie entsprechende Raum-Zeit-Ausbeuten.[29]

Tabelle 1: Methanumsätze, Formaldehydselektivitäten sowie entsprechende Raum-Zeit-Ausbeuten für V-haltige Katalysatoren nach [29].

Sample	Feed Composition / % inert/CH_4/O_2/H_2O	GHSV / L $kg^{-1}h^{-1}$	T/°C	X_{CH4} / %	SCH_2O / %	CH_2O productivity / g $kg_{cat}^{-1}h^{-1}$	Refs
3.9% V/SBA-15	10/80/10/0	166000	600	1,8	36,4	1063	Fornes et al., Appl. Catal. A: Gen., 2003
		249000		1,2	48,2	1370	
		417000		0,6	63,3	1499	
3% V/SBA-15	37.6/58.3/4.1/0	144000	625	2,3	95	2490	Lin et al., Chem. Lett., 2003
	0/95.9/4.1/0			1,6	94	2790	
2.8% V/MCM-41	37.0/53.2/9.8/0	180000	695	3,2	29,1	1083	Berndt et al., J. Catal., 2000
		280000	622	4,7	26,3	2255	
1%V_2O_5/SIO_2	25.8/49/6.9/18.3	183600	625	10,7	4,9	504	Wang et al., Appl. Catal. A: Gen., 2003
1.6% V_2O_5/SiO_2	20.8/72/7.2/0	90000	580	0,5	75	324	Koranne et al., J. Catal., 1994
4% V_2O_5/SiO_2				2,6	45	972	
1,9% V/SiO_2	40/38/13/9	185000	581	3,5	74,2	2435	Nguyen et al., J. Catal., 2006

Weitere Daten zur Raum-Zeit-Ausbeute von Formaldehyd an V-haltigen Katalysatoren (V_{graft}-SBA15) über technologisch aufwendiges Grafting-Verfahren finden sich bei Ruddy et al. im Vergleich zu konventionellen VO_x-Katalysatoren auf SiO_2 (Abbildung 1).[57]

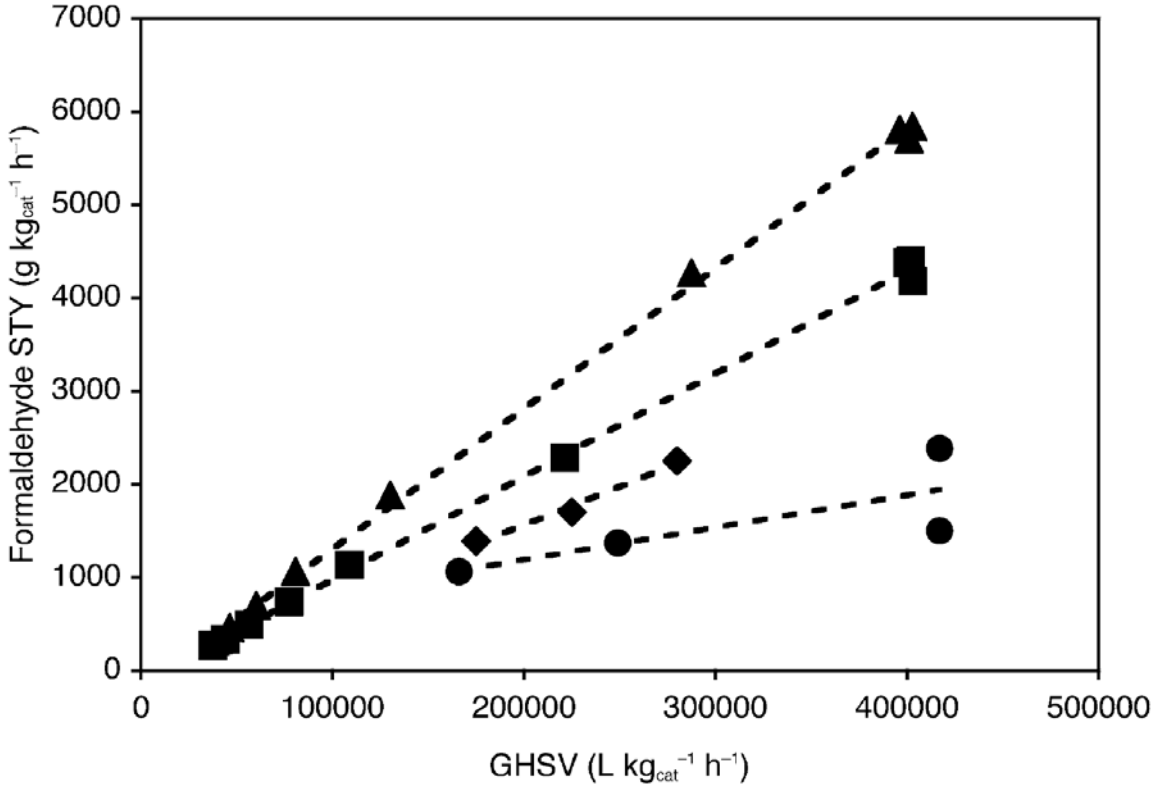


Abbildung 1: Raum-Zeit-Ausbeuten in Abhängigkeit zur Raumgeschwindigkeit für V_{graft}-SBA15 (2.4 Gew.% V) bei 898 K für 57 % CH_4 + 10 % O_2 (■) und 90 % CH_4 + 10 % O_2 (▲) im Vergleich zu V/SBA15[28] (♦)und V/MCM41[27] (●) unter vergleichbaren Bedingungen nach [57].

4.2 Verwendete Fachliteratur und benutzte Informations- und Dokumentationsdienste

Fachliteratur, Schlüsselpublikationen:

1) A. Holmen, Direct conversion of methane to fuels and chemicals, Catal. Today, 142 (2009) 2-8.

2) M.C. Alvarez-Galvan, N. Mota, M. Ojeda, S. Rojas, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, Direct methane conversion routes to chemicals and fuels, Catal. Today, 171 (2011) 15-23.

3) R. Pitchai, K. Klier, Partial Oxidation of Methane, Catalysis Reviews, 28 (1986) 13-88.

4) A.V. de Vekki, S. Marakaev, Catalytic partial oxidation of methane to formaldehyde, Russ. J. Appl. Chem., 82 (2009) 521-536.

5) G.A. Foulds, B.F. Gray, Homogeneous gas-phase partial oxidation of methane to methanol and formaldehyde, Fuel Process. Technol., 42 (1995) 129-150.

6) H.D. Gesser, N.R. Hunter, A review of C-1 conversion chemistry, Catal. Today, 42 (1998) 183-189.

7) N.D. Spencer, C.J. Pereira, V_2O_5/SiO_2-catalyzed methane partial oxidation with molecular oxygen, J. Catal., 116 (1989) 399-406.

8) F. Martín-Jiménez, J.M. Blasco, L.J. Alemany, M.A. Bañares, M. Faraldos, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, A highly active silica(silicon)-supported vanadia catalyst for C1 oxygenates and hydrocarbon production from partial oxidation of methane, Catal. Lett., 33 (1995) 279-289.

9) G. Du, S. Lim, Y. Yang, C. Wang, L. Pfefferle, G.L. Haller, Catalytic performance of vanadium incorporated MCM-41 catalysts for the partial oxidation of methane to formaldehyde, Applied Catalysis A: General, 302 (2006) 48-61.

10) V. Fornés, C. López, H.H. López, A. Martínez, Catalytic performance of mesoporous VO_x/SBA-15 catalysts for the partial oxidation of methane to formaldehyde, Applied Catalysis A: General, 249 (2003) 345-354.

11) H. Berndt, A. Martin, A. Brückner, E. Schreier, D. Müller, H. Kosslick, G.U. Wolf, B. Lücke, Structure and Catalytic Properties of VO_x/MCM Materials for the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde, J. Catal., 191 (2000) 384-400.

12) L.D. Nguyen, S. Loridant, H. Launay, A. Pigamo, J.L. Dubois, J.M.M. Millet, 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, J. Catal., 237 (2006) 38-48.

13) N.D. Spencer, Partial oxidation of methane to formaldehyde by means of molecular oxygen, J. Catal., 109 (1988) 187-197.

14) Daniel A. Ruddy, Nicholas L. Ohler, Alexis T. Bell, T. Don Tilley, Thermolytic molecular precursor route to site-isolated vanadia–silica materials and their catalytic performance in methane selective oxidation, Journal of Catalysis 238 (2006) 277–285.

Informationsdienste:

Patentrecherchen mit DEPATISNET (www.depatisnet.de)

Literaturrecherchen mit elsevier-scopus Datenbank (www.elsevier.com/online-tools/scopus) sowie Web of science (www.webofknowledge.com) und Scifinder (https://scifinder.cas.org).

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Für die Katalysatorsynthese wurden z.T. Katalysatorträger in größeren Chargen (insbesondere MCM-41) von der damaligen TriCat GmbH (später Süd-Chemie Zeolites GmbH) zur Verfügung gestellt. Hierfür Herrn Dr. Helge Toufar recht herzlichen Dank. Ferner wurden aus der AG von Herrn Prof. Enke von der Universität Leipzig diverse Muster aus der Stoffklasse der porösen Gläser bezogen. Auch hierfür herzlichen Dank.

Im Laufe des Projekts zeigte sich, dass die Formaldehydanalytik mit GC bzw. die nasschemische Bestimmung fehlerbehaftet waren. Deshalb hatten wir uns entschieden ein infrarotspektroskopisches Analysesystem der Fa. Ansyco Karlsruhe zur Analytik von Formaldehyd einzusetzen. Auch hier herzlicher Dank für die Betreuung bei der Installation, Kalibration und dem Einfahren des Gerätes.

Herrn André Broszies von der NAWARO AG in Güstrow danken wir für die Bereitstellung von Realgasproben aus der dortigen Anlage. Damit konnten Voruntersuchungen gestartet werden.

II. Eingehende Darstellung

1. Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse im Einzelnen

1.1 Verwendung der Zuwendung

Die Wirtschaftlichkeit der Biogasproduktion und -verwertung hängt zurzeit noch entscheidend davon ab, ob durch sinnvolle Nutzung der Wärme aus einem Blockheizkraftwerk vor Ort Erträge erzielt oder Energiekosten in signifikanter Höhe eingespart werden können. Sowohl die Reinigung und Vorbehandlung des Biogases zur Einspeisung in das Erdgasnetz als auch Kompression oder der Transport über Pipelines erhöhen die Investitionskosten und verschlechtern die Gesamtenergiebilanz und damit die Wirtschaftlichkeit des Biogasprozesses entscheidend. Weitere Erträge aus einer stofflichen Verwertung des erhaltenen Biogases, z. B. durch eine partielle Umsetzung zu Oxygenaten, könnten die Gesamtbilanz weiter aufwerten.

Die vom LIKAT zu bearbeitenden Aufgaben konzentrierten sich im Rahmen des Gesamtprojekts auf die oxidative Umsetzung von Methan in Gegenwart von Sauerstoff und/oder Kohlendioxid zu C_1-Oxygenaten (Formaldehyd und/oder Methanol) in Durchfluss- bzw. Membranreaktoren zur stofflichen Nutzung (Synthese von Chemierohstoffen) bzw. zur Verbesserung der Transport- und Speichereigenschaften für eine energetische Verwertung. Für eine zuverlässige Oxygenatanalytik bei den zu erwartenden kleinen Umsätzen wurde zusätzlich eine Analytikoption (Infrarotspektroskopie) in den Projektfahrplan eingebaut.

Die Erfolgsaussichten für die Methanolsynthese erschienen nach den ersten screening-Tests mit selbst hergestellten Katalysatoren als eher gering, so dass gemeinsam mit den Projektpartnern beschlossen wurde, sich verstärkt auf die Synthese von Formaldehyd zu konzentrieren. Mit einer Raum-Zeit-Ausbeute von 2,8 kg Formaldehyd pro Stunde und kg Katalysator wurde das Projektziel erreicht. Zudem konnte ein positiver Einfluss von CO_2 im Eduktgas festgestellt werden, was die vorherige Abtrennung unnötig macht. Die Fokussierung auf die Synthese von Formaldehyd erwies sich als richtig, da im Projektverlauf der Partner Hüttenes-Albertus AG hier besonderes Interesse zeigte.

Die Zuwendungen wurden daher überwiegend für den Aufbau der Versuchsapparaturen, die Bereitstellung der Chemikalien und Analytik sowie für die wissenschaftlichen Mitarbeiter und die im Rahmen des Projektes getätigten Reisen eingesetzt.

1.2 Ergebnisse

1.2.1 Aufbau der Testanlage

Zunächst wurde eine Apparatur für die heterogen-katalytische selektive Oxidation von Methan (Biogas) mit einem Rohrreaktor aufgebaut (Abbildung 2). Das dargestellte Anlagenkonzept erlaubte einen späteren Wechsel des Rohrreaktors gegen einen ebenfalls rohrförmig ausgebildeten Membranreaktor.

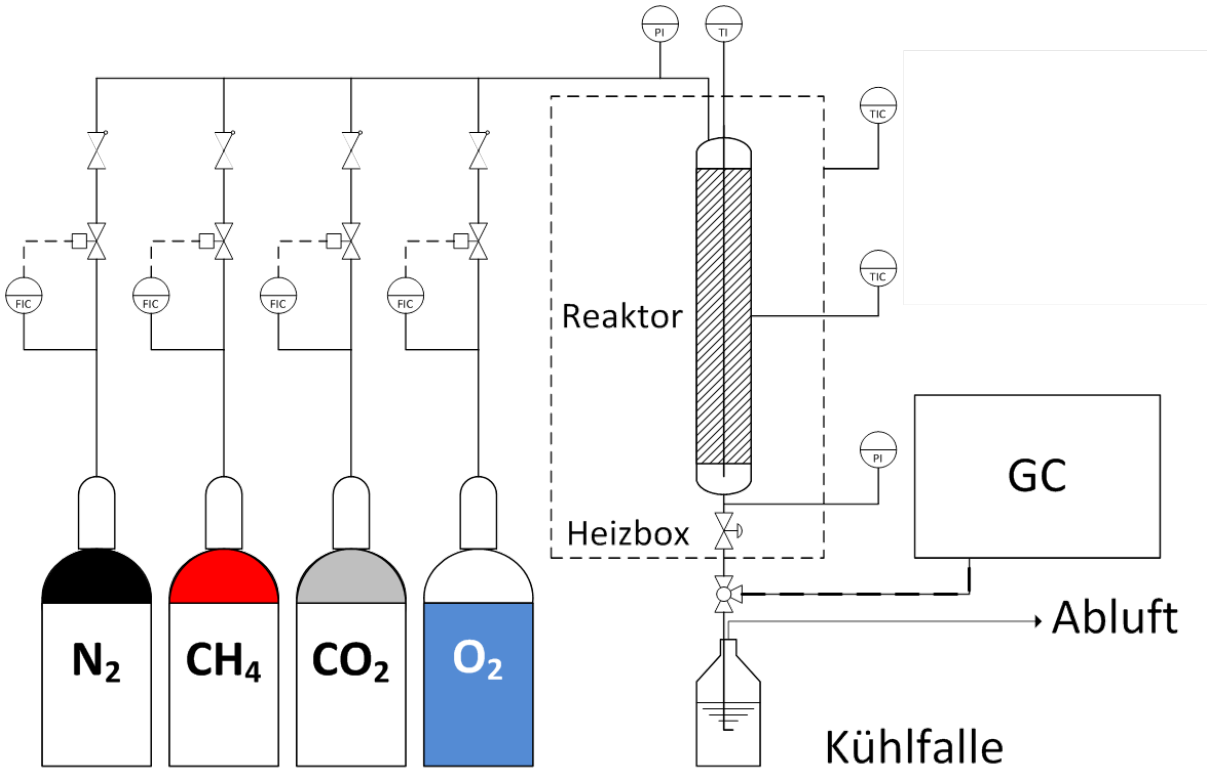


Abbildung 2: Apparatur für die heterogen-katalytische Selektivoxidation von Methan.

Die Methoden zur Detektion und Separation der Produkte mittels on line-GC und GC-MS wurden angepasst und optimiert, so dass die Quantifizierung des gewünschten Zielproduktes (Formaldehyd) gewährleistet schien. Im weiteren Verlauf zeigte es sich aber, dass die Bildung von Paraformaldehyd, die Formaldehydzersetzung zu CO und H_2 sowie die Bildung von Formiat die fehlerfreie Quantifizierung des Produkts behindern. Deshalb wurde beschlossen, die IR-Spektroskopie für die quantitative Analytik zu nutzen. Dazu wurde aus eigenen Mitteln ein quantitatives IR-Spektrometer der Fa. Ansyco (www.ansyco.de) zur Untersuchung des Produktgasstroms beschafft.

Der neu installierte FTIR-Analysator des Typs *Gasmet CX4000* (Abbildung 3) wurde Ende Juni 2013 in den Testbetrieb übernommen. Damit können in zeitlich beliebig einstellbarer Folge IR-Spektren des Produktgases aufgenommen werden. Diese Spektren werden durch Linearkombinationen von Spektren der Einzelkomponenten genähert. Die Beiträge der jeweiligen Einzelspektren geben entsprechend dem Lambert-Beer'schen Gesetz Aufschluss über den Volumenanteil des Analytmoleküls im Gemisch. Das Gerät ermöglicht die Gasphasenanalytik ohne Phasenübergang (Waschflasche, Adsorption an Trennsäule). Dadurch werden Möglichkeiten der chemischen Umwandlung und systematischen Unterbestimmung der Analytmoleküle reduziert.

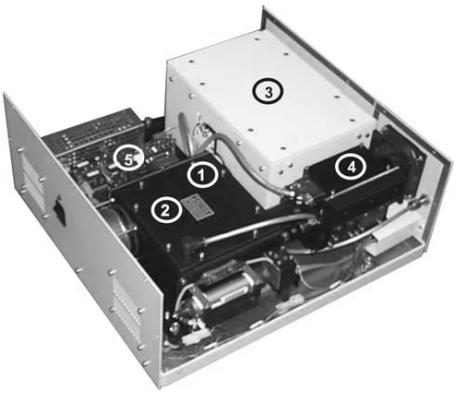
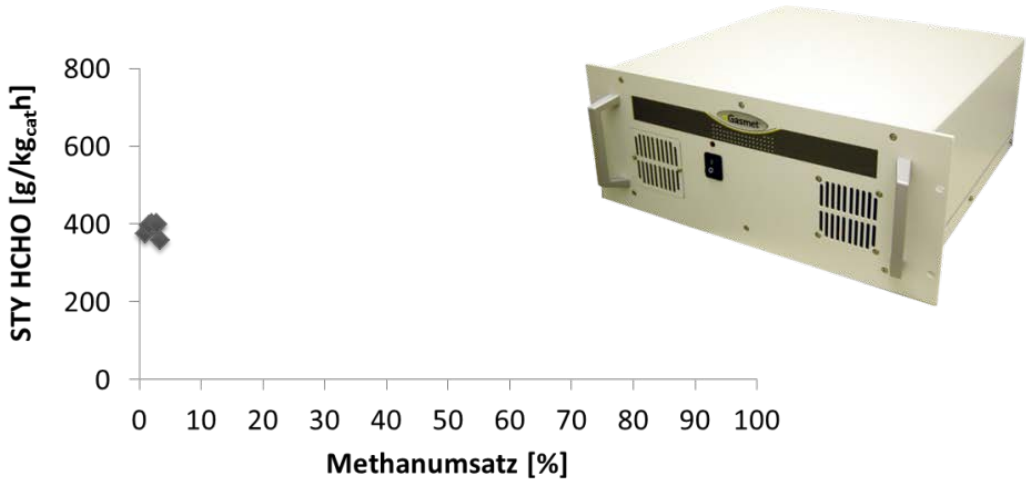


Abbildung 3: Aufbau des neu installierten FTIR-Analysators. Vorteilhaft: die beheizte Messzelle (3) zur Gasphasenanalytik.

Wiederholungsversuche zur Kalibrierung und Fehlerbestimmung zeigten Messfehler <5 % (Abbildung 4). Basierend auf der erhöhten Genauigkeit konnten jetzt Produktselektivitäten und Methanumsätze reproduziert werden. Frühere Messungen wurden wiederholt und die Zuverlässigkeit der Aussagen erheblich verbessert. Der jetzt genutzte Versuchsaufbau ist in Abbildung 5 dargestellt. Die Kalibrierung des Geräts erfolgte durch die Aufnahme von Referenzspektren und anschließende Überprüfung der erwarteten Linearität der Signalantwort (Lambert-Beer'sches Gesetz) über den benötigten Messbereich der Analytkonzentrationen. Vorteil der Methode ist, dass prinzipiell die Aufnahme eines Reinspektrums einer Komponente ausreicht um die Komponente zu quantifizieren. Die Überprüfung dient der Qualitätssicherung. Über die Subtraktion des Summenspektrums vom Messspektrum kann die Präsenz unerwarteter Komponenten ausgeschlossen werden.



Relativer Fehler der bestimmten Formaldehydkonzentration <5%

Abbildung 4: Darstellung der erzielbaren Raum-Zeit-Ausbeuten an Formaldehyd (STY HCHO) in Abhängigkeit des Methanumsatzes aus verschiedenen Wiederholungsversuchen.

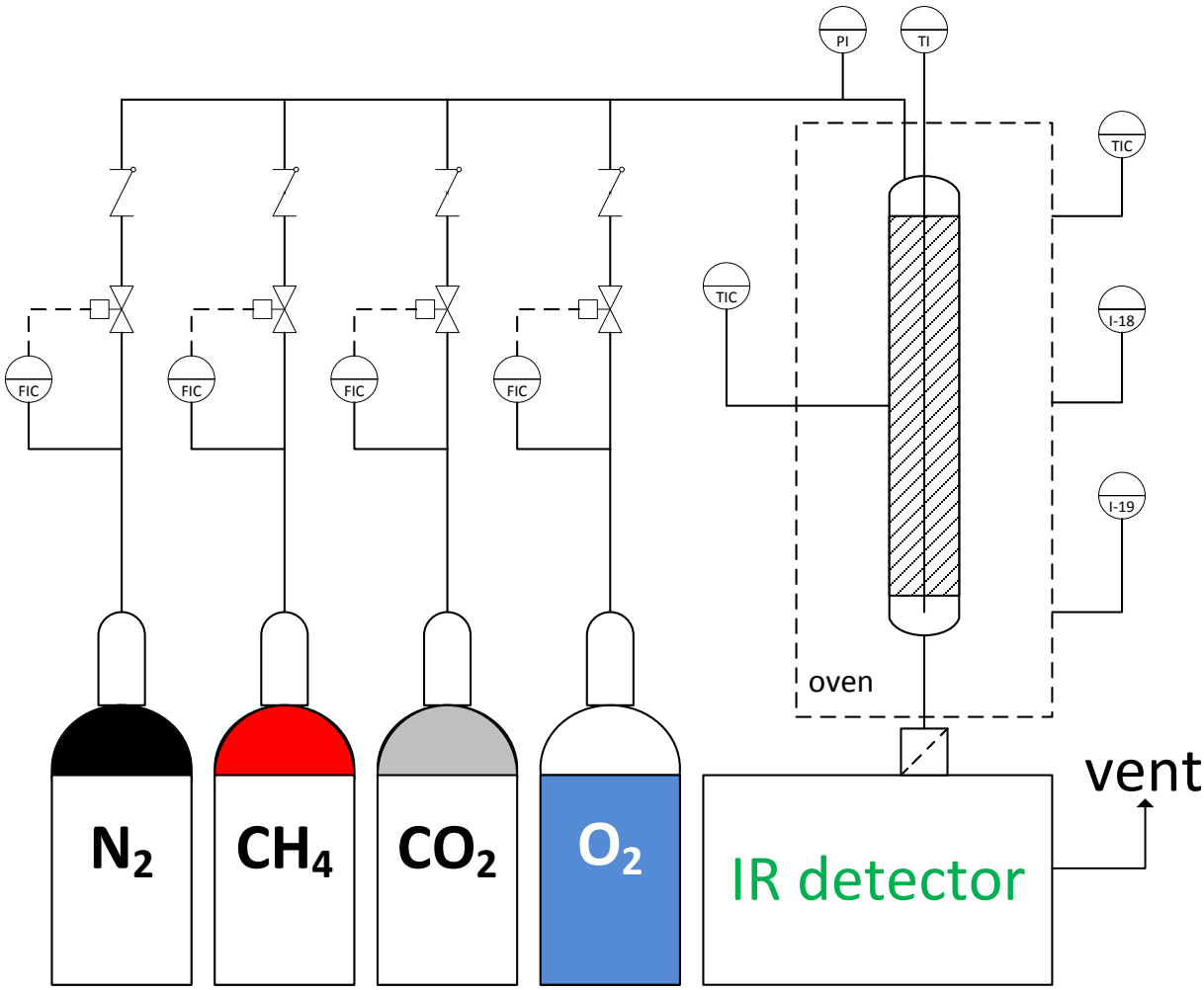


Abbildung 5: Endgültiges Testsetup der im Projekt genutzten Anlage.

1.2.2 Katalysatorauswahl

Es wurden als Trägermaterialien zwei oberflächenreiche mesoporöse Siliciumoxide in größerer Menge als Referenzträger von der Fa. TriCat GmbH (Süd-Chemie Zeolites GmbH) beschafft (MCM-41, je ca. 350 g). Weiterhin standen als Träger poröse Gläser (d = 26, 67 und 151 nm, Prof. Enke, Uni Leipzig) zur Verfügung.

Zunächst wurden Übergangsmetalloxid-Katalysatoren auf Basis von MCM-41 durch Nassimprägnierung/Calcinieren hergestellt (H. Berndt, et al., J. Catal., 191 (2000) 384). Der Vanadiumgehalt wurde auf 2,8 Gew% (theor.) festgelegt (VO_x/MCM-41). Die Vorschrift wurde auf FeO_x/MCM-41 und MoO_x/MCM-41 übertragen, der Übergangsmetall-Gehalt wurde konstant gehalten. Zu einer ersten Charakterisierung der katalytischen Aktivität wurden die Materialien in der Totaloxidation von Methan eingesetzt (m_{Kat} = 0,2 g; CH_4 : O_2 : N_2 = 0,75 : 13,5 : 60,7 [ml/min]. Hier zeigt sich ein erster Hinweis auf die Bildung von Oxygenaten (Tabelle 2).

Tabelle 2: Rechnerische Oxygenatausbeute aus der Bilanz zwischen CH_4-Umsatz und CO/CO_2-Ausbeute

T [K]	VO_x / MCM-41				MoO_x / MCM-41			
	CH_4 [%]	CO_2 [%]	CO [%]	Ox. [%]	CH_4 [%]	CO_2 [%]	CO [%]	Ox. [%]
773	4,41	2,70	0,92	0,78	5,88	5,66	0,00	0,22
823	13,15	7,70	3,82	1,63	8,24	8,34	0,03	(-0,13)
873	34,43	20,89	10,83	2,71	13,54	13,27	0,13	0,14
923	70,87	47,30	21,38	2,18	26,03	25,47	0,50	0,06

T [K]	FeO_x / MCM-41				V-Mo-O_x / MCM-41			
	CH_4 [%]	CO_2 [%]	CO [%]	Ox. [%]	CH_4 [%]	CO_2 [%]	CO [%]	Ox. [%]
773	9,80	9,05	0,24	0,51	6,61	4,45	(-0,03)	(2,19)
823	19,36	17,75	0,50	1,10	10,98	9,13	0,14	1,70
873	43,17	40,02	1,10	2,05	23,34	19,92	1,29	2,12
923	88,78	83,72	1,00	4,06	52,29	44,94	3,25	4,10

Die Testreaktion bezieht sich nur auf den Methanumsatz und die Bildung von CO und CO_2. In Abbildung 6 ist die CO_2-Ausbeute im Vergleich zum CH_4-Umsatz dargestellt. In der C-Bilanz zeigt der VO_x/MCM-41 Katalysator die größte Differenz, d.h. hier scheint der Möglichkeit für eine Oxygenatbildung am größten. Eine Verkokung ist unter diesen Bedingungen auszuschließen. Die Bildung von C-C Verknüpfungsprodukten ist eher unwahrscheinlich.

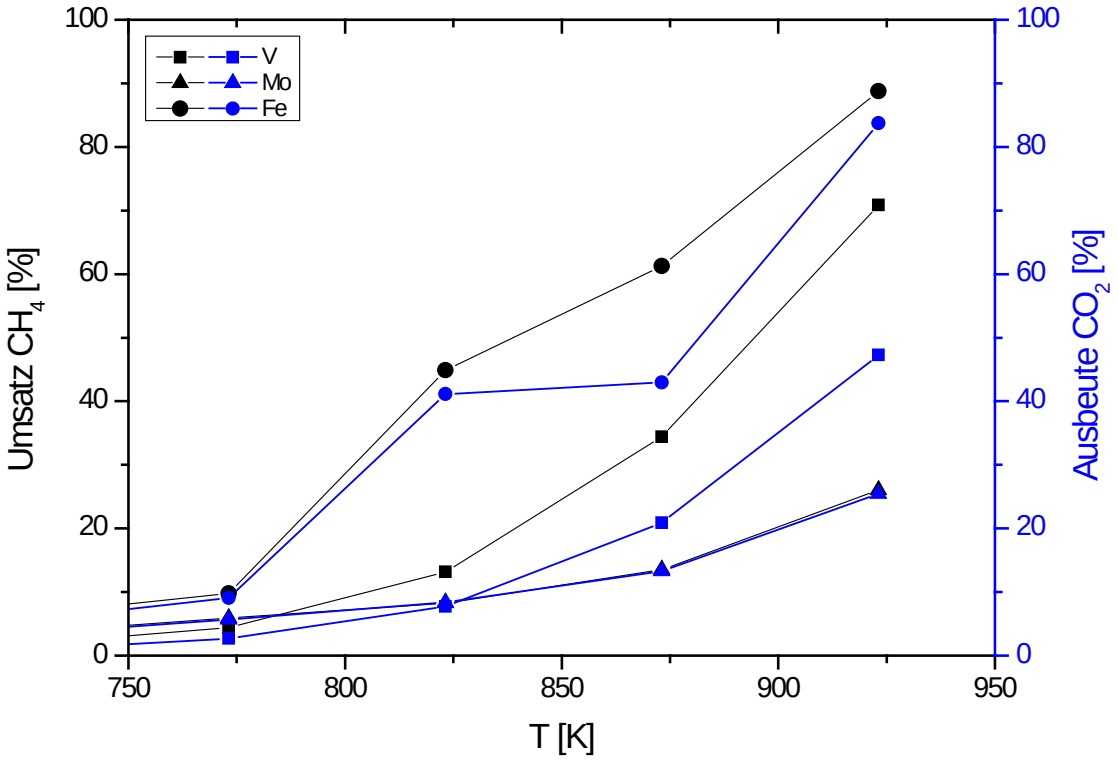


Abbildung 6: Umsatz (schwarz) von CH_4 und Ausbeute (blau) an CO_2 vs. $T_{Reaktion}$ für VO_x/MCM-41-, MoO_x/MCM-41- und FeO_x/MCM-41-Katalysatoren (m_{Kat} = 0,2 g; CH_4 : O_2 : N_2 = 0,75 : 13,5 : 60,7 [ml/min]).

Weiterhin erfolgte basierend auf der o.g. Vorschrift auch die Synthese eines V-Mo Mischkatalysators ($VMoO_x$/MCM-41; 2,8 Gew% ÜM-Gehalt; V : Mo = 1 : 1) und seine katalytische Ausprüfung in der Totaloxidation von Methan (Abbildung 7). Der Umsatz von Methan bei niedrigeren Temperaturen (T <875 K) ist vergleichbar mit dem VO_x/MCM-41-Katalysator, die Ausbeute an CO_2 ist jedoch erheblich geringer. Gegenüber dem MoO_x/MCM-41-Katalysator wird ein höherer Methanumsatz erzielt. Erste Auswertungen ließen auf eine im Vergleich zu monometallischen VO_x/MCM-41- bzw. Mo_x/MCM-41-Katalysatoren verstärkte Bildung von Oxygenaten aufgrund kooperativer Effekte schließen (ca. 4 % bei 923 K, Tabelle 2).

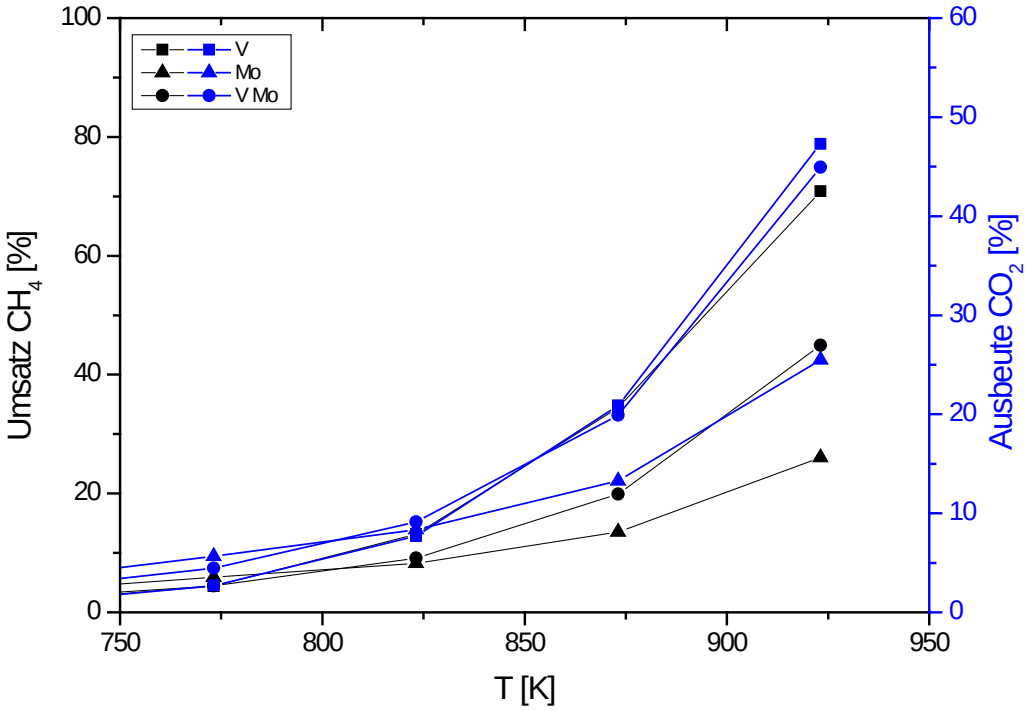


Abbildung 7: Umsatz von CH_4 (schwarz) und Ausbeute an CO_2 (blau) vs. $T_{Reaktion}$ für VO_x/MCM-41-, MoO_x/MCM-41- und $VMoO_x$/MCM-41-Katalysatoren.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden weitere Katalysatoren hergestellt (Tabelle 3). Als Träger wurde mit SBA-15 ein weiteres poröses Material aufgenommen. SBA-15 besitzt im Vergleich zu MCM-41 größere Poren, wodurch die Diffusionswege für Methan verkürzt sind und die weitere Oxidation zu CO_2 vermindert wird. Dickere Porenwände gewährleisten zudem eine höhere thermische Stabilität.

Neben den mit der Wet Impregnation (WI) hergestellten Katalysatoren wurden zusätzlich Katalysatoren mit Hilfe der Incipient Wetness Impregnation (IWI) präpariert, um eine gleichmäßigere Verteilung der aktiven Vanadiumzentren auf den Trägermaterialien zu erzielen und die Bildung von Agglomeraten und größeren Partikeln auf der Oberfläche zu vermeiden. Des Weiteren wurde eine Variation der Beladung mit Vanadium für die mesoporösen Träger MCM-41 und SBA-15 durchgeführt, um diesen Einfluss auf die Produkte der Selektivoxidation zu untersuchen.

Tabelle 3: Präparierte Katalysatoren

wt% M	Träger	Methode	Bezeichnung
2,8 V	MCM-41	WI	V/MCM-41 WI
2,8 V	NPG-1	WI	V/NPG1 WI
2,8 V	NPG-2	WI	V/NPG2 WI
2,8 V	NPG-3	WI	V/NPG3 WI
2,8 V	SBA-15	WI	V/SBA-15 WI
2,8 Fe	MCM-41	WI	Fe/MCM-41 WI
2,8 Mo	MCM-41	WI	Mo/MCM-41 WI
2,8 Mn	MCM-41	WI	Mn/MCM-41 WI
2,8 Nb	MCM-41	WI	Nb/MCM-41 WI
2,8 W	MCM-41	WI	W/MCM-41 WI
1,4 V; 1,4 Fe	MCM-41	WI	Fe-V/MCM-41 WI
1,4 V; 1,4 Mo	MCM-41	WI	Mo-V/MCM-41 WI
1,4 V; 1,4 W	MCM-41	WI	W-V/MCM-41 WI
2,8 V	MCM-41	IWI	V/MCM-41 IWI
2,8 V	NPG-3	IWI	V/NPG3 IWI
2,8 V	NPG-2	IWI	V/NPG2 IWI
2,8 V	NPG-1	IWI	V/NPG1 IWI
2,8 V	SBA-15	IWI	V/SBA-15 IWI
1 V	MCM-41	IWI	V1/MCM-41 IWI
5 V	MCM-41	IWI	V5/MCM-41 IWI
1 V	SBA-15	IWI	V1/SBA-15 IWI
5 V	SBA-15	IWI	V5/SBA-15 IWI

1.2.3 Katalysatorcharakterisierung

Zur Charakterisierung der Katalysatoren wurden im LIKAT verfügbare, geeignete Analysenmethoden (BET, TEM, UV-Vis-DRS und FTIR) herangezogen, um Aussagen über die Funktionalisierung der Trägeroberfläche zu gewinnen und den Einfluss der Präparationsmethode (WI, IWI) zu untersuchen.

Die synthetisierten Festkörper wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht, um den Einfluss der Synthesemethode auf die Verteilung der VO_X-Spezies auf der Oberfläche der Trägermaterialien zu bestimmen. In Abbildung 8 sind die Aufnahmen von V/NPG-3 dargestellt.

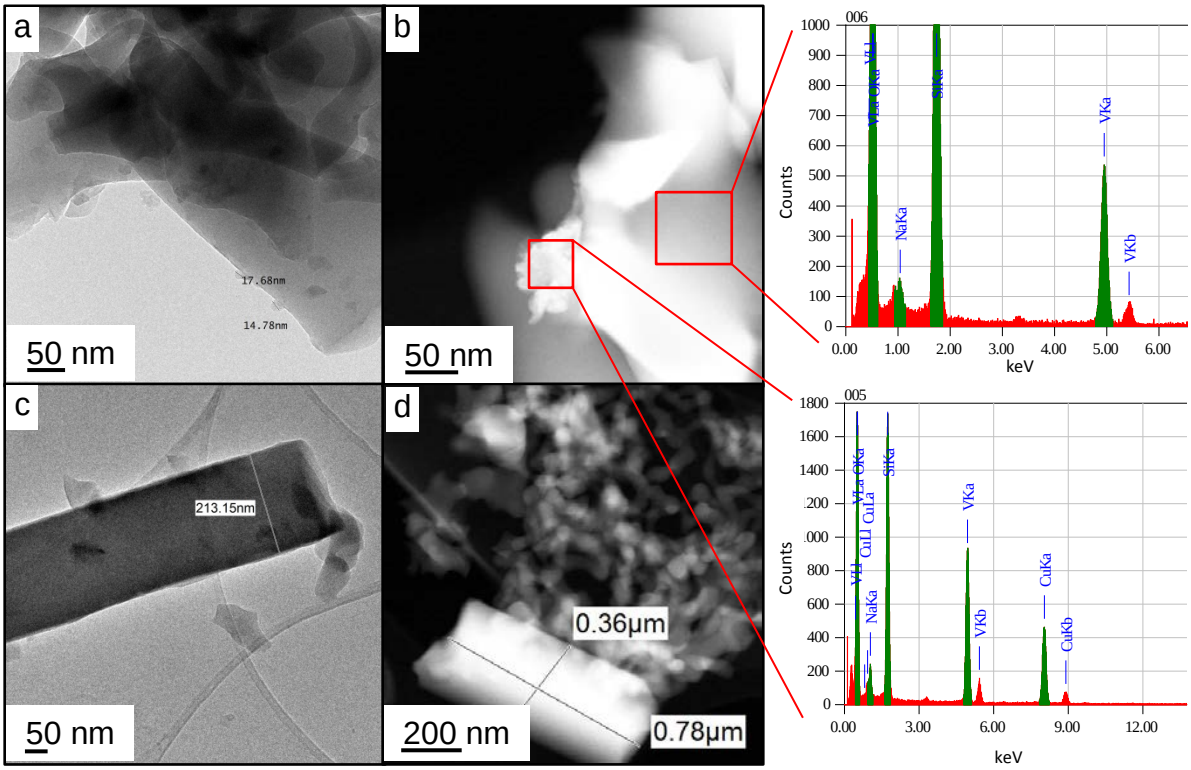


Abbildung 8: TEM- und STEM-HAADF-Aufnahmen von V/NPG-3 WI (a, b) und V/NPG-3 IWI (c, d), sowie Elementanalyse mittels EDX.

Gegenüber den mesoporösen Trägern MCM-41 und SBA-15 besitzt NPG-3 von allen untersuchten Trägermaterialien mit Abstand die kleinste Oberfläche (45 m^2/g), die größten Poren (150 nm) und dementsprechend nach der Imprägnierung die höchste flächenbezogene Vanadiumbeladung (ca. 10 Vanadium/nm^{-2}). Aus den TEM (Abbildung 8a)- und STEM-HAADF (Abbildung 8b)-Aufnahmen wird deutlich, dass die hohe Beladung mit Vanadium in V/NPG-3 WI zur Ausbildung von Partikeln führt. Interessanterweise konnten durch die EDX-Analyse (Abbildung 8b) sowohl partikuläre, als auch oberflächendispergierte

VO_X-Spezies nachgewiesen werden, wobei der Anteil an Partikeln überwiegt. Auf V/NPG-3 IWI befinden sich weder VO_X-Partikel noch oberflächenfunktionalisierte Bereiche. Aus den TEM- bzw. STEM-Bildern (Abbildung 8c und d) geht deutlich hervor, dass sich durch IWI-Methode ausschließlich große V_2O_5-Kristalle gebildet haben.

In Abbildung 9 sind Aufnahmen vom Katalysator V/MCM-41 dargestellt, welcher mit der WI-Methode hergestellt wurde.

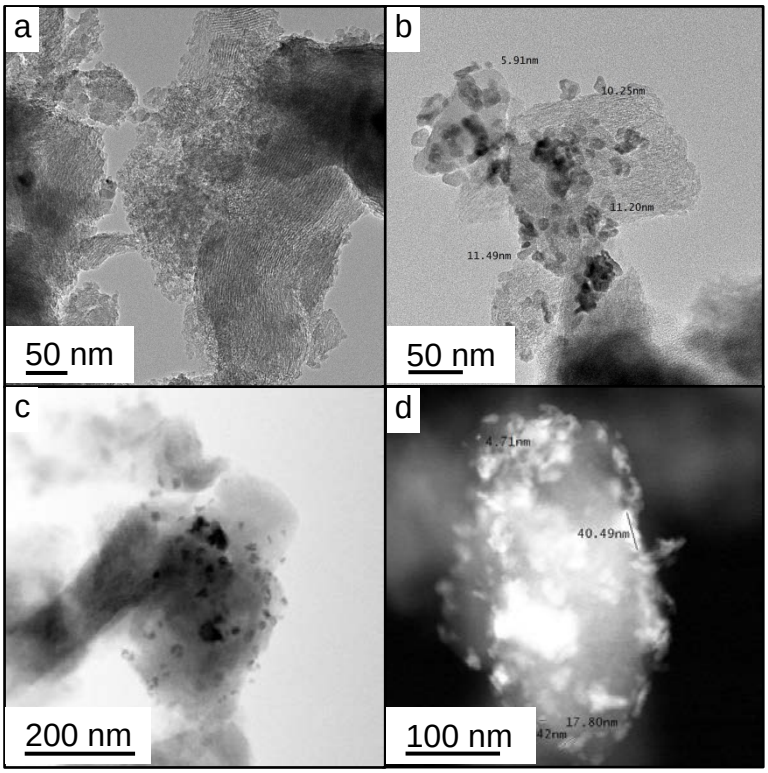


Abbildung 9: TEM- (a,b) und STEM-HAADF-Aufnahmen (c, d) von V/MCM-41 WI.

Aus den Abbildungen lässt sich sehr gut erkennen, dass es innerhalb des Katalysators Bereiche ohne bzw. mit fein dispergierten VO_X-Spezies (Abbildung 9a) gibt, die auf der entsprechenden Aufnahme im TEM-Modus optisch nicht lokalisierbar sind. In anderen Bereichen sind kleine VO_X-Partikel in der Größenordnung von 5 bis 15 nm (Abbildung 9b) gut erkennbar. Zur besseren Identifizierung von gebildeten Partikeln wurden zusätzlich Bilder des Katalysators im STEM-BF (Abbildung 9c) und -HAADF (Abbildung 9d)-Modus aufgenommen. Aus diesen Aufnahmen können die partikulären VO_X-Spezies (BF: dunkel, HAADF: hell) durch den Kontrast zum Trägermaterial visualisiert werden. Aus den Bildern wird deutlich, dass sowohl sehr kleine (2-5 nm), als auch relativ große (bis ca. 50 nm) Partikel im und auf dem Trägermaterial vorhanden sind. Die Porenstruktur des MCM-41 wird mit der Lösung übersättigt, wodurch eine Partikelbildung begünstigt wird. Durch die H_2O-Entfernung mit dem Rotationsverdampfer (Vakuum, 50 °C) werden die Vanadationen aus

dem Porensystem wieder an die Oberfläche des Trägers befördert und können an der Oberfläche in Form von Partikeln aus der Lösung ausfallen und agglomerieren. Zur Vermeidung dieser Partikelbildung mit der WI-Methode wurde das Vanadium mit der IWI-Methode auf MCM-41 abgeschieden. Die Aufnahmen sind in Abbildung 10 dargestellt.

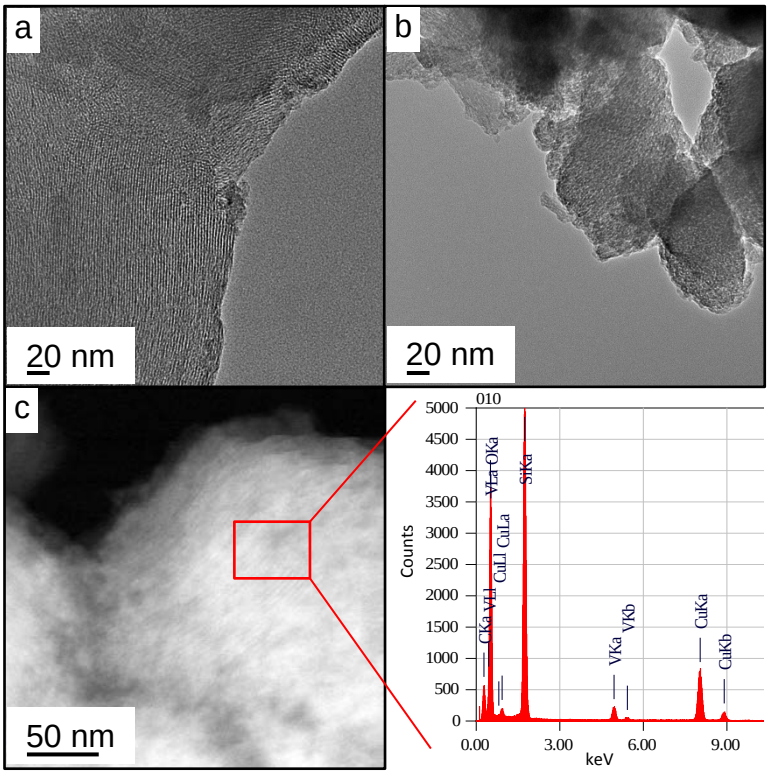


Abbildung 10: TEM- (a,b) und STEM-HAADF-Aufnahmen (c) von V/MCM-41 IWI, sowie Elementanalyse mittels EDX.

Im Vergleich zu V/MCM-41 WI (Abbildung 9) wird aus den Bildern von V/MCM-41 IWI (Abbildung 10a und b) deutlich, dass durch die Anwendung der Trockenimprägnierung die Ausbildung von Partikeln auf der Oberfläche verhindert werden konnte und die VO_X-Spezies fein auf und im MCM-41 verteilt sind. Ein optischer Nachweis von Partikeln war auch anhand von Aufnahmen im STEM-HAADF-Modus (Abbildung 10c) nicht möglich. Die Anwesenheit von Vanadium im MCM-41 konnte mittels EDX-Analyse qualitativ bestätigt werden. Durch schrittweise Zugabe der Vanadatlösung (pro Zugabe: $V_{Lösung} < V_{Pore}$) bei der IWI-Methode wird durch die Kapillarwirkung eine bessere Verteilung des Vanadiums in den Poren erreicht, und damit die Ausbildung von Partikeln minimiert. Zudem wird durch den schonenderen Trocknungsprozess bei der IWI-Methode eine Partikelbildung verhindert.

Die Erkenntnisse der TEM-Auswertung decken sich mit den Beobachtungen aus den entfalteten UV-Vis-DRS-Daten (siehe unten, Abbildung 14). In V/MCM-41 IWI ist der Anteil an monomolekularen bzw. dispergierten VO_X-Spezies größer als bei V/MCM-41 WI. Zudem

sind bei V/MCM-41 IWI weniger oligomere/polymere VO_X-Spezies vorhanden, die in Form von Partikeln bei V/MCM-41 WI auftreten. Des Weiteren belegen die mikroskopischen Untersuchungen die Ergebnisse der ICP/N_2-Adsorption-Analysen. Be V/MCM-41 IWI (633 m^2/g) ist die Oberfläche des Katalysators größer als bei V/MCM-41 (540 m^2/g).

Abbildung 11 und Abbildung 12 zeigen die TEM-Aufnahmen der Katalysatoren V/SBA-15 WI und V/SBA-15 IWI. Bei V/SBA-15-Katalysatoren führten beide Synthesemethoden zu einer feinen Verteilung der VO_X-Spezies auf der Oberfläche des Trägermaterials. Auf den TEM- (Abbildung 11a, Abbildung 12a) und auch auf den STEM-HAADF-Bildern (Abbildung 11b und c, Abbildung 12b, c und d) konnten keine Hinweise auf Partikelbildung gefunden werden. Durch Nutzung der EDX-Analyse konnte Vanadium auf dem Trägermaterial SBA-15 nachgewiesen werden. Das Ergebnis der Analyse ist exemplarisch für V/SBA-15 WI in Abbildung 11 dargestellt. Die Ergebnisse der TEM-Analyse reflektieren die Erkenntnisse aus der UV/Vis-Analyse (Abbildung 14). Im Vergleich mit den analogen V/MCM-41-Katalysatoren ist der Anteil an oligomeren Spezies geringer, wodurch die Abwesenheit von partikulären VO_X-Spezies erklärt werden kann. Durch die größeren Porenradien im SBA-15 wird gegenüber MCM-41 die Blockierung der Poren durch abgeschiedene bzw. in das SiO_2-Netzwerk eingebaute VO_X-Spezies verringert, so dass eine feinere Verteilung ermöglicht und die Ausbildung von Partikeln minimiert wird.

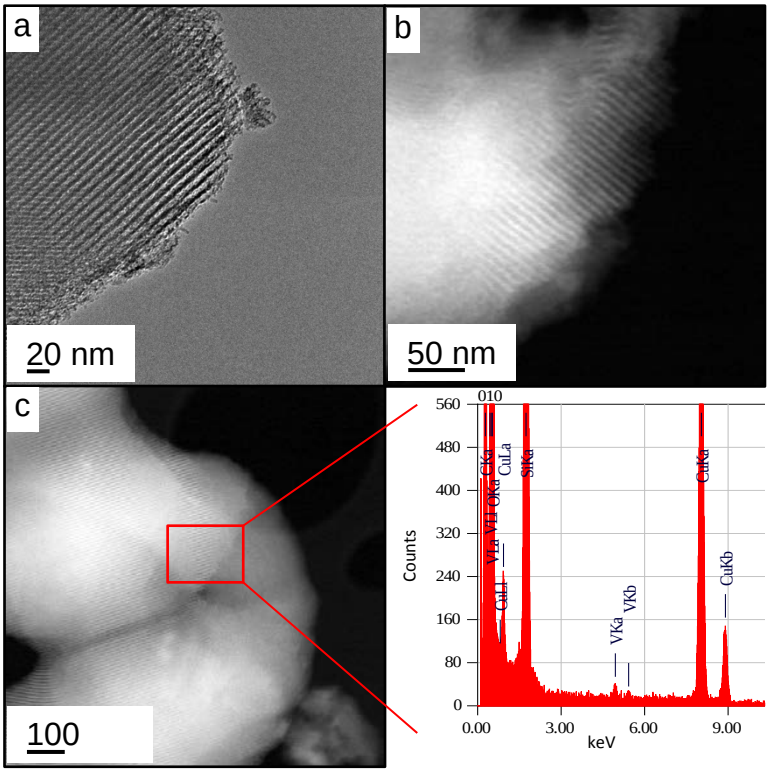


Abbildung 11: TEM- (a) und STEM-HAADF-Aufnahmen (c, d) von V/SBA-15 WI, sowie Elementanalyse mittels EDX.

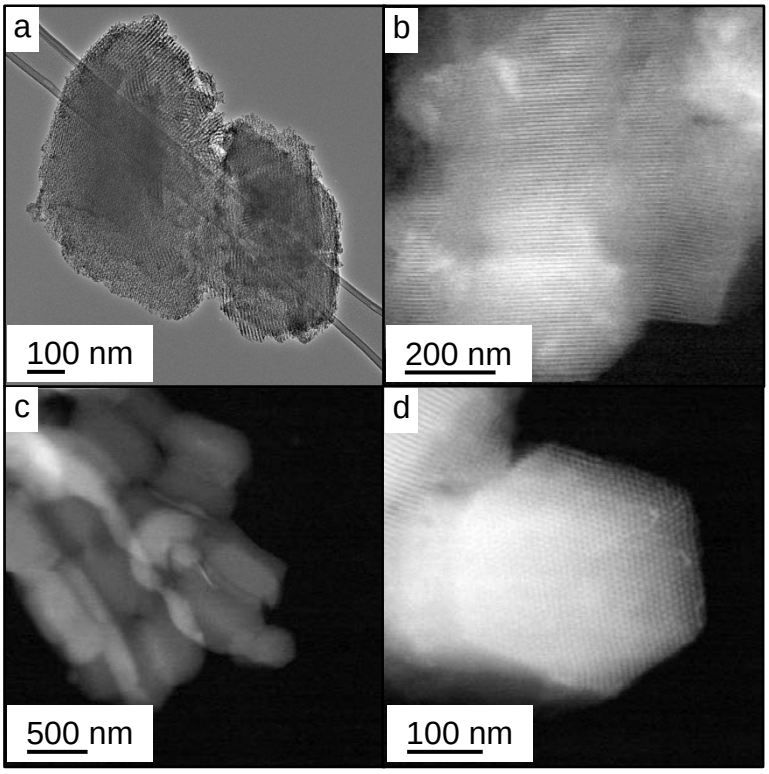


Abbildung 12: TEM- (a) und STEM-HAADF-Aufnahmen (b, c, d) von V/SBA-15 IWI.

Durch Untersuchung der Katalysatoren mit UV-Vis-DRS-Spektroskopie können zwei Absorptionsbanden nachgewiesen werden, welche bei ca. 250 bzw. 360 nm (Abbildung 13) liegen. Die erste Bande wird monomeren V-Spezies zugeschrieben. Das zweite Signal wird oligomeren V-Spezies zugeordnet.[28,58] Durch IWI kann der Anteil dieser Oligomere gegenüber WI verkleinert werden.

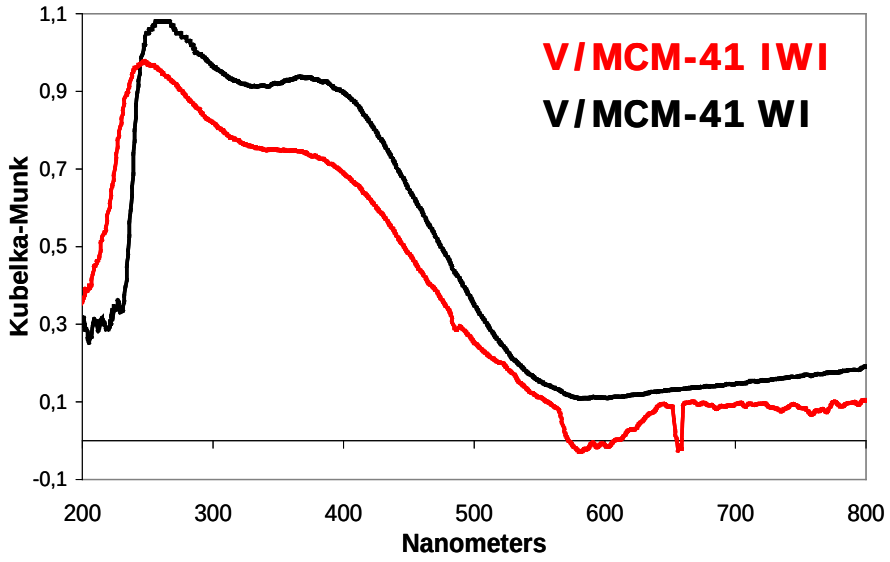


Abbildung 13: UV-Vis-DRS Spektroskopie von 2,8V/MCM-41.

Um den Einfluss des Trägermaterials und der verwendeten Synthesemethode auf die entstehenden VO_X-Spezies zu untersuchen, wurden UV/Vis-DRS-Daten mit Hilfe der Software Galactic Grams32 entfaltet. Die resultierenden Ergebnisse sind in Abbildung 14 dargestellt.

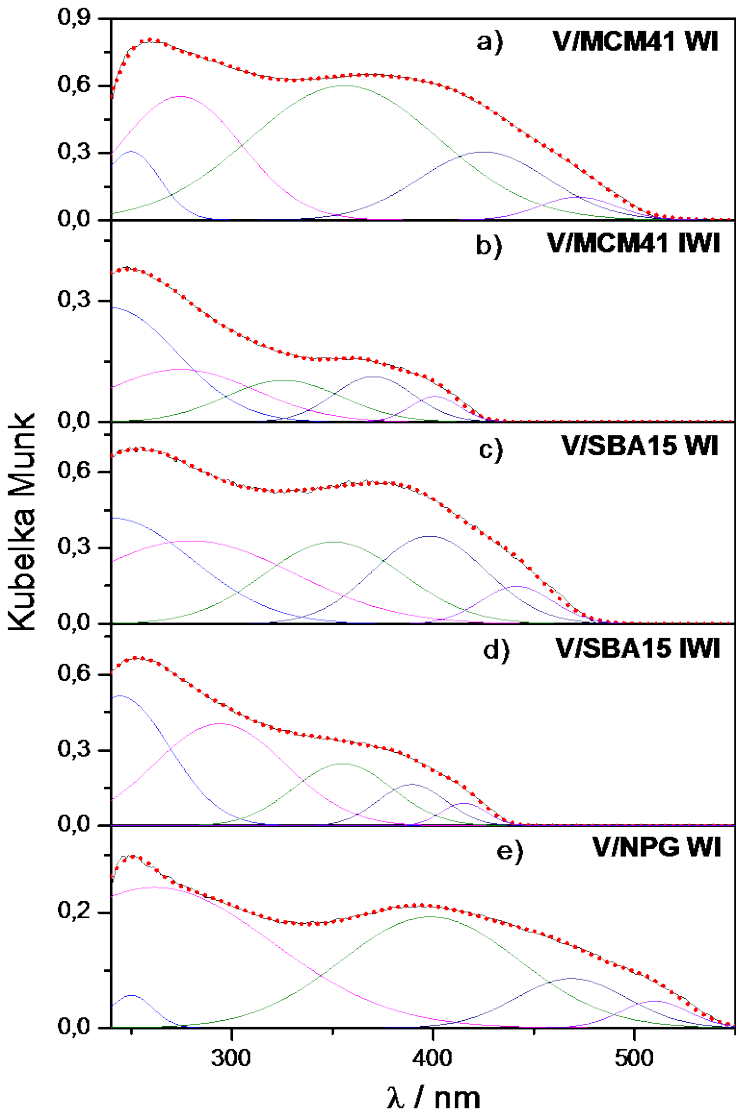


Abbildung 14: Experimentelle (gepunktet) und entfaltete UV/Vis-DR Spektren verschiedener geträgerter VO_x-Katalysatoren, Variation des Trägermaterials (MCM-41, SBA-15, NPG) und der Synthesemethode (Wet Impregnation [WI] und Incipient Wetness Impregnation [IWI]).

Die beiden Banden zwischen 240 und 300 nm (hellblau und rosa) repräsentieren monomolekulare bis niedermolekulare VO_X-Spezies, während die drei Banden zwischen 320 und 520 nm (grün, dunkelblau, violett) auf oligomere und polymere VO_X-Spezies hinweisen. Aus Abbildung 14 ist deutlich eine Abhängigkeit der gebildeten VO_X-Spezies vom verwendeten Trägermaterial und der Synthesemethode zu erkennen. Die Ausbildung von oligomeren und polymeren VO_X-Verbindungen dominiert bei Anwendung der der WI-Methode (Abb. 1: a, c, e). Besonders deutlich wird diese Tendenz bei der Verwendung von nanoporösen Glas als Trägermaterial (e) aber auch bei MCM-41 (a). Hier sind die Absorptionsbanden weit nach rechts verschoben und die Banden zwischen 320 und 520 nm stärker ausgeprägt. Auch bei Verwendung von SBA-15 (c) ist der Trend zur Entstehung

höhermolekularer VO_X-Verbindungen erkennbar. Das Aufbringen mittels der IWI-Methode (b, d) bevorzugt jedoch die Ausbildung niedermolekularer VO_X-Spezies, d.h. die aktiven Zentren liegen besser dispergiert auf der Oberfläche vor, so dass eine selektivere Umsetzung des Methans begünstigt wird.

FTIR-Spektren zur Pyridinadsorption (Pyr-FTIR) an den untersuchten Trägermaterialien MCM-41 und SBA-15, sowie den Katalysatorproben V/MCM-41 und V/SBA-15, aus den unterschiedlichen Präparationsmethoden, sind in Abbildung 15 dargestellt.

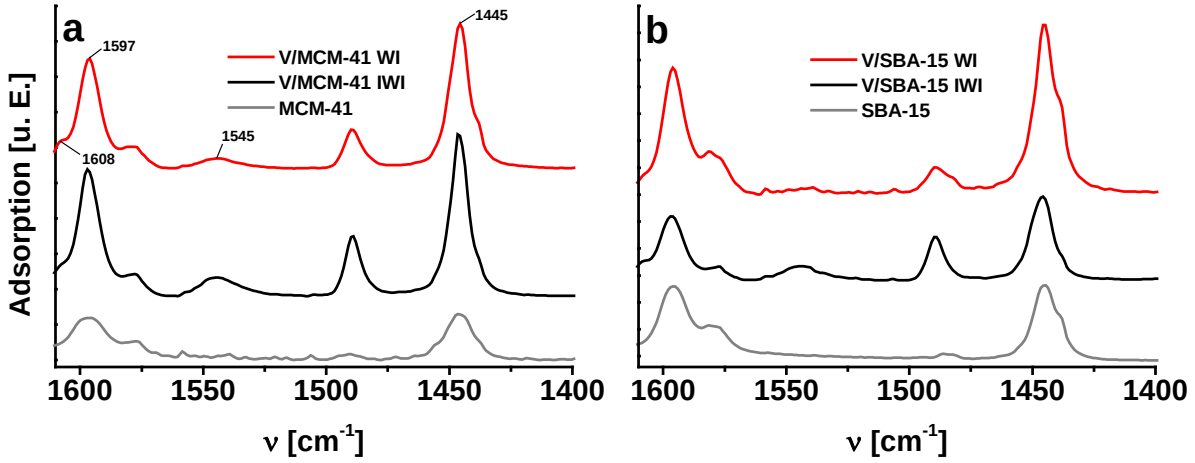


Abbildung 15: Pyridin-FTIR-Spektren von a: MCM-41, V/MCM-41 WI und V/MCM-41 IWI, b: SBA-15, V/SBA-15 WI und V/SBA-15 IWI.

Anhand der Pyr-FTIR-Spektren können Aussagen über die Oberflächenazidität der Proben getroffen werden. Für die Auswertung der unterschiedlichen Zentren konnten vier Analysebanden identifiziert werden: 1445, 1545, 1597 und 1608 cm^{-1}. Die Katalysatoren weisen abhängig von der Präparationsmethode und des verwendeten Trägermaterials Unterschiede in der Bandenintensität auf. Die Bande bei 1445 cm^{-1} kann dem koordinativ an das SiO_2-Netzwerk des Trägermaterials gebundenen Pyridin zugeordnet werden. Dabei handelt es sich sowohl um die Adsorption an schwach Lewis-azide Zentren als auch die Anbindung des Pyridins über Wasserstoffbrücken an terminale OH-Gruppen.[28,58,59] Die Bande bei 1597 cm^{-1} repräsentiert ebenfalls über Wasserstoff an das SiO_2-Gerüst gebundenes Pyridin. Die wenig ausgeprägte Bande bei 1608 cm^{-1} resultiert aus der koordinativen Wechselwirkung von Pyridin mit Lewis-aciden VO_X-Zentren. Das Aufbringen von VO_X-Spezies auf die Träger ruft eine neue Bande bei 1545 cm^{-1} hervor. Diese Bande entsteht durch die Anbindung von Pyridinium-Kationen an Brønsted-acide V-OH-Gruppen.[28,60-62] Die Bande ist sowohl in den Spektren der mit der IWI-Methode hergestellten Katalysatoren, als auch beim Katalysator V/MCM-41 WI präsent. Interessanterweise kann beim Katalysator V/SBA-15 WI keine Brønstedazidität der VO_X-Spezies nachgewiesen

werden. Diese experimentelle Beobachtung zeigt, dass mit der IWI-Methode eine größere Anzahl von Brønsted-aziden Zentren auf der Oberfläche der Träger generiert werden kann. Weiterhin ist nach der Beladung mit Vanadium mittels der WI-Methode eine allgemeine Vergrößerung der aciden Eigenschaften (1597 und 1445 cm^{-1}) der SiO_2-Träger zu beobachten. Im Fall der IWI-Methode ist für MCM-41 der gleiche Trend zu erkennen, während sich die aciden Eigenschaften von V/SBA-15 IWI nur geringfügig vergrößern. Die Analysenbande bei 1608 cm^{-1} weist hinsichtlich der Träger und der Methode ein konträres Verhalten auf. Bei den V/MCM-41-Katalysatoren verliert die Bande von V/MCM-41 IWI gegenüber V/MCM-41 WI an Intensität, woraus sich auf eine abnehmende Anzahl von Lewis-aciden VO_X-Zentren schließen lässt. Bezüglich der V/SBA-15-Katalysatoren ist die Intensitätsveränderung genau umgekehrt, d.h. durch die IWI-Methode können mehr Lewis-saure Spezies erzeugt werden. Auf der Oberfläche der nanoporösen Gläser (V/NPG) wurde keine Adsorption festgestellt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die aktiven Spezies nicht bzw. nur gering dispergiert werden konnte, und somit durch die polymere Form nicht als detektierbare Lewis- und Brønstedzentren mit dem Probenmolekül in Wechselwirkung treten. Diese Vermutung bestätigt auch die Resultate der UV/Vis-Messungen. Im Endeffekt wird anhand der Pyridin-FTIR-Spektroskopie deutlich, dass die Katalysatoren in Abhängigkeit vom Trägermaterial und der Präparationsmethode unterschiedliche acide Eigenschaften zeigen.

Zur weiteren Charakterisierung ausgewählter Katalysatoren wurden zusätzlich BET (Brunauer-Emmett-Teller)-, ICP (Inductively Coupled Plasma)- und XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)-Analysen durchgeführt. Aus den Ergebnissen der BET-Analyse (Tabelle 4) wird ersichtlich, dass das Aufbringen der VO_X-Spezies zur Verkleinerung der Oberfläche (A) und des Porenvolumens (V_{Pore}) führt. Dieser Effekt ist bei den MCM-41-basierten Katalysatoren wesentlich stärker ausgeprägt, als bei den Katalysatoren, die SBA-15 als Trägermaterial besitzen. Zudem ist die Abnahme der Oberfläche bei den mittels der IWI hergestellten Katalysatoren, gegenüber den mit der Wet Impregnation (WI) präparierten Proben, geringer. Durch die kleineren Poren des MCM-41 und durch die Partikelbildung (vor allem bei V/MCM WI) wird ein Teil der Poren durch die VO_X-Spezies verschlossen, so dass diese nicht mehr für die Oberflächenanalyse zugänglich sind, und damit die SA abnimmt.

Tabelle 4: BET-Ergebnisse: spezifische Oberfläche (A), Porenradius (r_{Pore}) und Porenvolumen (V_{Pore}) der untersuchten Katalysatoren

Katalysator	A [m^2]	r_{Pore} [nm]	V_{Pore} [cm^3/g]
MCM-41	1214	1,8	0,73
V/MCM WI	540	1,3	0,36
V/MCM IWI	633	1,5	0,31
SBA-15	833	2,3	0,97
V/SBA WI	482	2,8	0,67
V/SBA IWI	505	3	0,7

Zur Bestimmung des Vanadiumgehalts wurde die ICP-Analyse genutzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt. Bei allen Katalysatoren weicht der mittels ICP bestimmte Gehalt an Vanadium von der theoretisch zur Synthese eingesetzten Masse ab. Diese Tatsache wird auf die geringe Löslichkeit der Ausgangssubstanz (Ammoniummetavanadat) zurückgeführt. Durch Evaporation des Lösungsmittels (WI) bzw. Verringerung des Lösungsvolumen (IWI) kommt es zur Sättigung der Restlösung und es erfolgt die Abscheidung des Ammoniummetavanadates am Boden des Reaktionsgefäßes. Die Menge des abgeschiedenen Salzes ist dabei unabhängig von der Synthesemethode (WI, IWI) und vom Trägermaterial (MCM-41, SBA-15), da die Abweichung vom theoretischen Wert in allen analogen Katalysatoren nahezu identisch ist.

Tabelle 5: Berechneter (theo.) und experimentell bestimmter (ICP) Vanadiumgehalt ausgewählter Katalysatoren

Katalysator	Gew.-% (theo.)	Gew.-% (ICP)
V/MCM WI	2,8	2,3
V/MCM IWI	2,8	2,4
V/MCM IWI	1,0	0,9
V/MCM IWI	5,0	4,3
V/SBA WI	2,8	2,5
V/SBA IWI	2,8	2,4
V/SBA IWI	1,0	0,9
V/SBA IWI	5,0	4,3

Mit Hilfe der XPS-Analyse konnten die Oxidationsstufen des Vanadiums (Tabelle 6) innerhalb der VO_X-Spezies bestimmt werden. Aus der Differenz der Bindungsenergien des O1s- und des V2p3-Orbitals kann der Oxidationszustand des Vanadiums abgeschätzt werden. Das Vanadium liegt in den untersuchten Katalysatoren vorrangig in der Oxidationsstufe +4 vor. Daraus folgt, dass sowohl die Trägermaterialien als auch die Synthesemethode keinen signifikanten Einfluss auf den Oxidationszustand des Vanadiums haben.

Tabelle 6: Bindungsenergien der Elektronen der O1s- und V2p3-Orbitale der VO_X-Spezies

Katalysator	O1s [E in eV]	V2p3 [E in eV]	Δ
V/MCM WI	531,5	516,2	15,3
V/MCM IWI	532,0	516,8	15,2
V/SBA WI	530,6	515	15,6
V/SBA IWI	532,0	516,4	15,6

Durch Nutzung der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden die Katalysatoren vergleichend auch vor und nach der Reaktion untersucht, um Aussagen über Auswirkungen der Reaktion auf die Morphologie des Trägermaterials und eventuelle Verkokung des Katalysators zu erlangen. Die Erkenntnisse aus der TEM-Analyse dienten auch zur Aufklärung, ob sich eventuell Partikel oder auch Agglomerate aus den isolierten VO_X-Spezies unter den Reaktionsbedingungen ausbildeten und dadurch zu einer Desaktivierung führten.

In Abbildung 16 sind die TEM-Aufnahmen der unterschiedlichen V/MCM-41-Katalysatoren abgebildet.

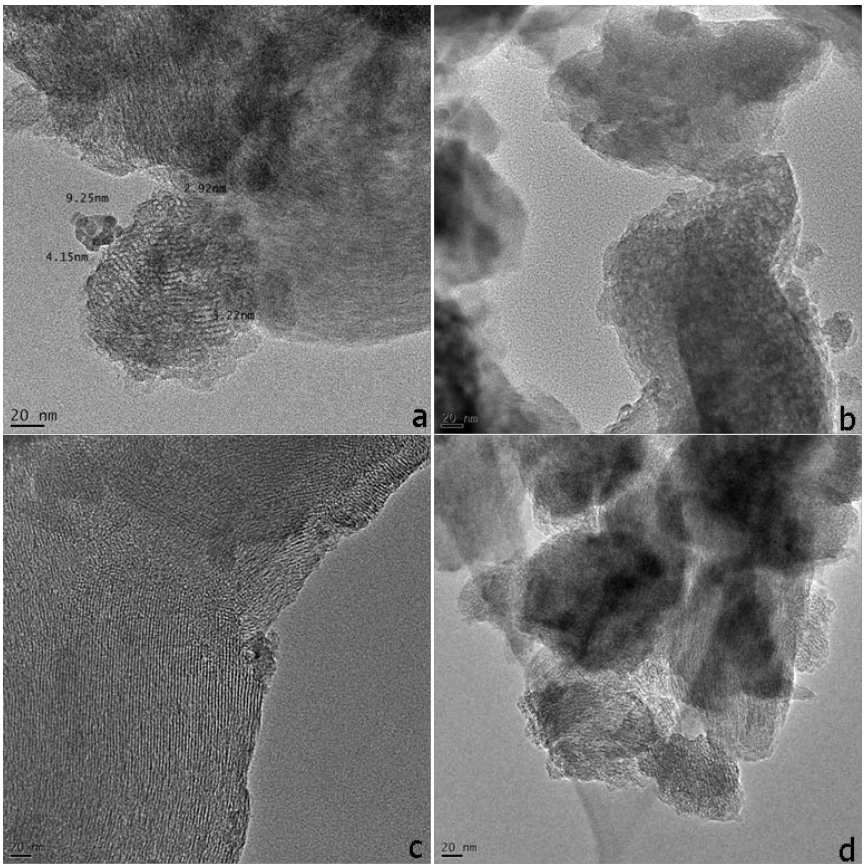


Abbildung 16: TEM-Aufnahmen von Katalysatoren (2,4 Gew.-% Vanadium auf MCM-41) a) Wet Impregnation, b) Wet Impregnation nach der Reaktion, c) Incipient Wetness Impregnation, d) Incipient Wetness Impregnation nach der Reaktion (CH_4:O_2:N_2 = 5:1:4, T = 650 °C, 2,8 wt% M; m_{Kat} = 100 mg, GHSV = 180.000 L Kg^{-1} h^{-1}, tos = 3 h).

Es ist zu erkennen, dass bei beiden Katalysatoren vor der Reaktion (a, c) die geordnete Struktur des Trägermaterials intakt ist. Durch die Reaktion (b, d) ist eindeutig ein Strukturverlust zu verzeichnen. Zwar liegen noch einige geordnete Bereiche innerhalb des Katalysators vor, jedoch hat die regelmäßige Grundstruktur des MCM-41 unter den Reaktionsbedingungen stark abgenommen. Ursächlich hierfür sind die sehr dünnen Porenwände von MCM-41, wodurch nur eine geringe thermische Stabilität vorhanden ist. Vanadiumpartikel und -agglomerate oder Koksablagerungen können mikroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Abbildung 17 zeigt die TEM-Bilder der SBA-basierten Katalysatoren. Vor der Reaktion ist die geordnete Grundstruktur des Trägers erkennbar (a, c). Auch hier nimmt die Regelmäßigkeit der Struktur durch die Reaktion ab (b, d), jedoch besitzt SBA-15 wesentlich dickere Porenwände mit höherer thermischer Stabilität, so dass der Strukturverlust wesentlich geringer ist. Auch bei diesen Katalysatoren können nach der Reaktion keine Ablagerungen und Vanadiumpartikel/-agglomerate nachgewiesen werden.

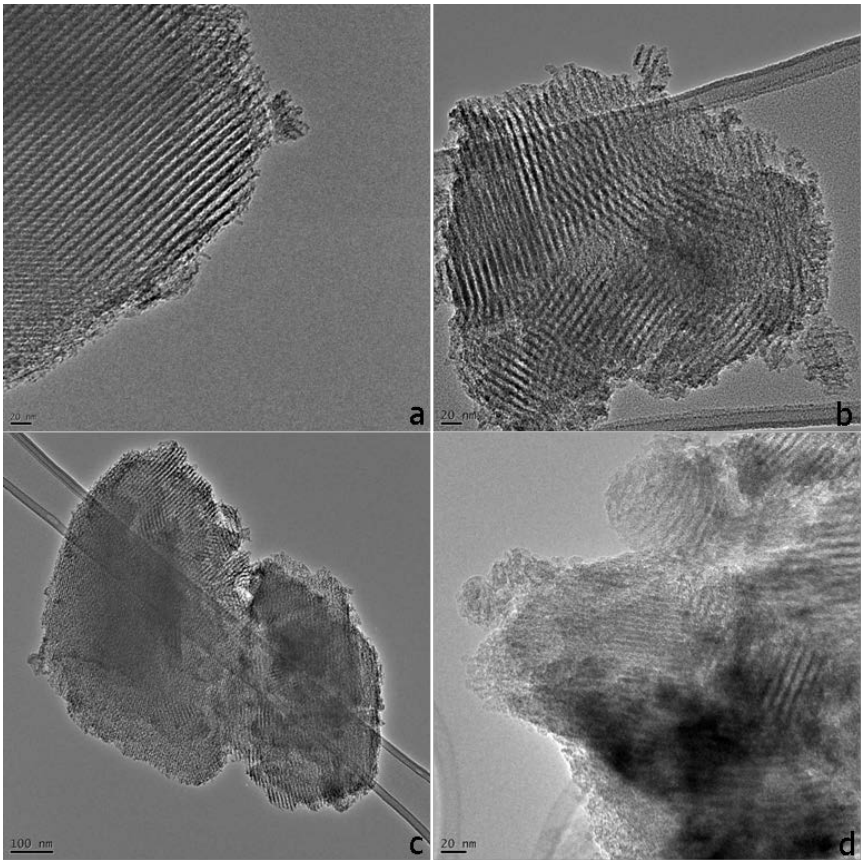


Abbildung 17: TEM-Aufnahmen von Katalysatoren (2,4 Gew.-% Vanadium auf SBA-15) a) Wet Impregnation, b) Wet Impregnation nach der Reaktion, c) Incipient Wetness Impregnation, d) Incipient Wetness Impregnation nach der Reaktion CH_4:O_2:N_2 = 5:1:4, T = 650 °C, 2,8 wt% M; m_{Kat} = 100 mg, GHSV = 180.000 L Kg^{-1} h^{-1}, tos = 3 h).

Bei allen Katalysatoren, V/SBA und V/MCM, konnte keine Verkokung festgestellt werden. Da keine Koksablagerungen auf der Oberfläche und in den Poren des Katalysators gefunden wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die VO_X-Spezies auch für weitere Umsetzungen von Methan zu Oxygenaten aktiv sind. SBA-15 ist für die benötigten Reaktionsbedingungen zur selektiven Oxidation von Methan besser geeignet als MCM-41, da dieses Trägermaterial unter thermischer Beanspruchung stabiler ist und das Strukturgerüst weitgehend erhalten bleibt.

Die Katalysatoren wurden gepresst, zerkleinert und klassiert. Aus röntgenographischen Untersuchungen konnte ein Einfluss der mechanischen Nachbehandlung auf die Struktur des Trägers bzw. des Katalysators festgestellt werden. Die Katalysatoren wurden unter Druck 4 t/cm^2 verdichtet und anschließend gesiebt, um ein feines, definiertes Granulat zu erhalten. In Abbildung 18 sind diese Ergebnisse dargestellt. Die XRD-Analyse von reinem MCM-41 (schwarze Kurve) zeigt einen intensiven Reflex bei ca. 2,4° der 2Theta-Skala, welcher typisch für die im MCM-41 vorliegende mesoskopischen Nahordnung ist. Bei Betrachtung der XRDs der gepressten und granulierten Katalysatoren (blau, rot) hat sich die Intensität dieses Reflexes stark verringert, so dass davon auszugehen ist, dass durch den Pressdruck diese Ordnung stark gestört wurde.

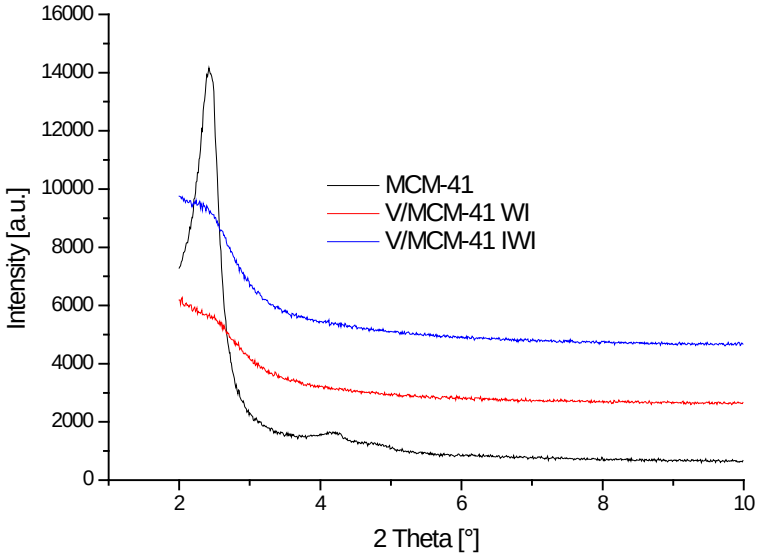


Abbildung 18: XRD von reinem Träger (MCM-41) und gepressten und granulierten Katalysatoren (V/MCM-41 WI und IWI).

Ausgehend von diesen Resultaten wurde die Abhängigkeit der Mesoporenstruktur vom Pressdruck untersucht. In Abbildung 19 sind wiederum entsprechende Diffraktogramme von so behandeltem MCM-41 dargestellt.

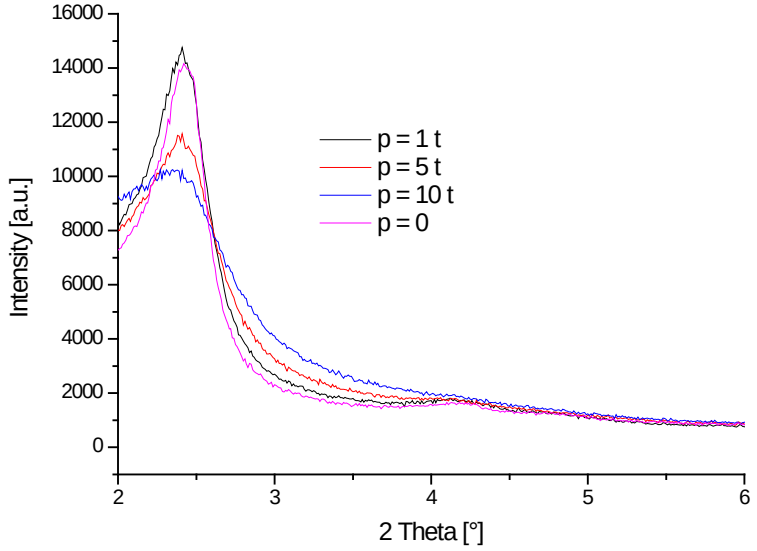


Abbildung 19: XRD von reinem Träger (MCM-41, p = 0 t/cm^2) und nach Behandlung mit unterschiedlichen Pressdruck (p = 1, 5 und 10 t/cm^2).

Aus der Abbildung lässt sich erkennen, dass die Applizierung von p = 1 t/cm^2 auf den Träger zu keinem Strukturverlust führt, d.h. die Intensität des charakteristischen Reflexes bleibt konstant. Durch Erhöhung des Druckes auf p = 5 t/cm^2 nimmt die Intensität merklich ab und bei p = 10 t/cm^2 ist das Signal des Porengerüstes kaum noch zu erkennen. Um den Strukturverlust der Träger durch die Nachbehandlung zu minimieren, wurden diese Erkenntnisse auf die Praxis übertragen.

Aufgrund der Wirkungsweise von Heterogenkatalysatoren können Messergebnisse durch Partikel(Teilchen)größen des Katalysatorsplitts beeinflusst werden. Um das auszuschließen wurden Versuche mit verschiedenen Partikelgrößen durchgeführt. Abbildung 20 zeigt das Verhalten von Methan- und Sauerstoffumsatz bei veränderten Partikelgrößen. Die Abnahme der gemessenen Katalysatoraktivität (Umsatzrückgang) für Partikelgrößen im Bereich 316-800 µm spricht für eine die Verwendung kleiner Partikel (Fraktion 316-400 µm) in zukünftigen Katalysatortests. Die Partikel im Bereich von 800-1000 µm zeigen vermutlich aufgrund einer Überhitzung wieder erhöhte Aktivität, so dass die tatsächliche Temperatur im Partikel deutlich über den eingestellten 670 °C liegen dürfte. Die unten beschriebenen Tests wurden daher mit Partikeln der Siebfraktion 316-400 µm durchgeführt.

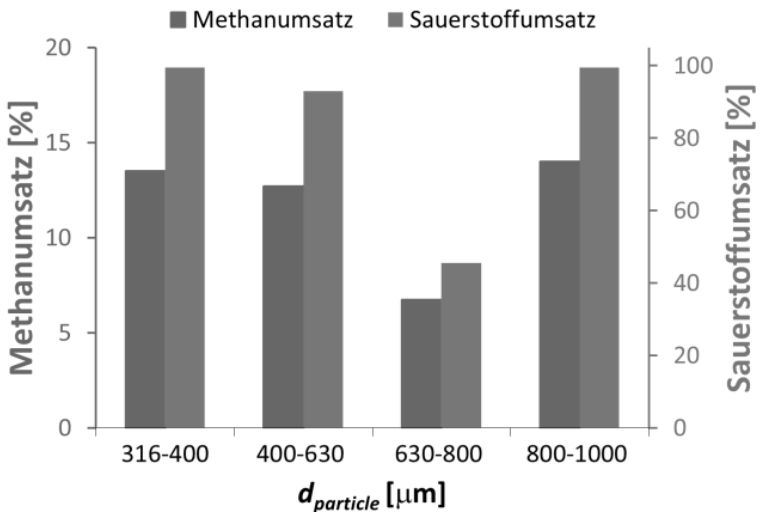


Abbildung 20: Verhalten von Methan- und Sauerstoffumsatz bei Variation der Partikelgröße (Testbedingungen: V/SBA-15, GHSV 180.000 L/kgh, Reaktortemperatur 670 °C, Katalysatormasse 100 mg, CH_4 : O_2 : N_2 : CO_2 = 7,5 : 1 : 2,5 : 9).

Orientierende Versuche mit den einzelnen Katalysatoren wurden unter folgenden konstanten Versuchsbedingungen in der Testapparatur durchgeführt:

CH_4:O_2:N_2 = 5:1:4

T = 650 °C

2,8 wt% M; m_{Kat} = 100 mg

GHSV = 180.000 L Kg^{-1} h^{-1}

tos = 3 h

Die Methanumsätze (X-CH_4) liegen bei den Vanadiumkatalysatoren bei ca. 10 % (Abbildung 21). Die Hauptprodukte der Reaktion sind CO_2 und CO, wobei die Selektivität für CO bei ca. 50-70 % liegt. Mit dem Katalysator V/SBA-15 IWI konnte die größte Formaldehydselektivität (S-H_2CO = 8,75 %) erzielt werden. Bei allen anderen Katalysatoren liegt diese bei unter 4 %. Bei den mesoporösen Trägern (MCM-41/SBA-15) wird mit der IWI die S-H_2CO gegenüber der WI gesteigert. Die Bildung ausschließlich molekularer Spezies durch die IWI ermöglicht die selektivere Umsetzung des Methans zu Formaldehyd. Weiterhin wirken sich die größeren Poren von SBA-15 gegenüber MCM-41 positiv aus, da diese kürzere Diffusionswege (Vermeidung einer Readsorption) erlauben, und daher die Oxidation zum CO_2 gemindert wird.

Die ersten Untersuchungen mit Fe/MCM-41 WI, Mo/MCM-41 WI und VFeV/MCM-41 WI zeigen sehr geringe S-H_2CO. Mit VMo/MCM-41 WI kann jedoch entgegen ersten

Vermutungen aus der Totaloxidation keine höhere Selektivität erreicht werden, als mit V/SBA15 IWI.

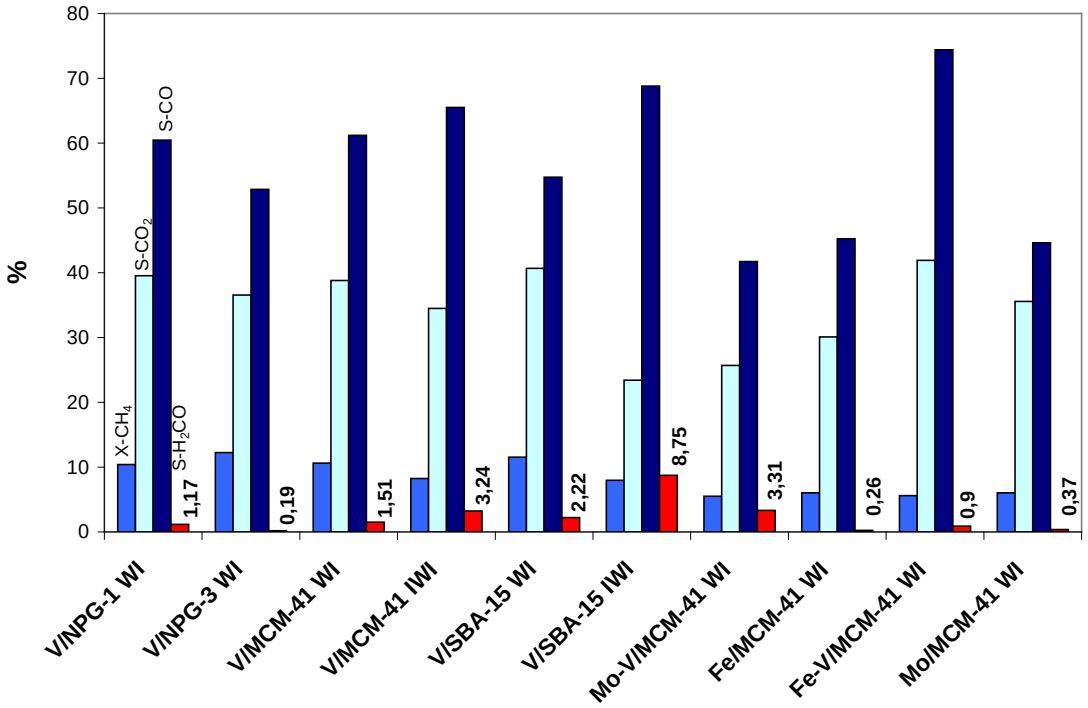


Abbildung 21: Methanumsatz X-CH_4 und Selektivitäten S-CO, S-CO_2 und S-H_2CO für die in der Selektivoxidation getesteten Katalysatorsysteme.

1.2.4 Bestimmung optimaler Reaktionsbedingungen

Zur Untersuchung der optimalen Konzentration von VO_X-Spezies auf den Trägermaterialien wurden von den beiden aktivsten Katalysatoren V/MCM-41 IWI (Abbildung 22) und V/SBA-15 IWI (Abbildung 23) Proben mit variierter Beladung (0,9 Gew.-% und 4,3 Gew.-%) hergestellt. Daraus sollen Erkenntnisse über den Einfluss der Anzahl der aktiven VO_X-Spezies auf dem Trägermaterial auf den Methanumsatz (X_{CH4}), die Selektivität (S_{HCHO}) und die Raum-Zeit-Ausbeute (STY_{HCHO}) hinsichtlich des Zielproduktes Formaldehyd (HCHO) gewonnen werden.

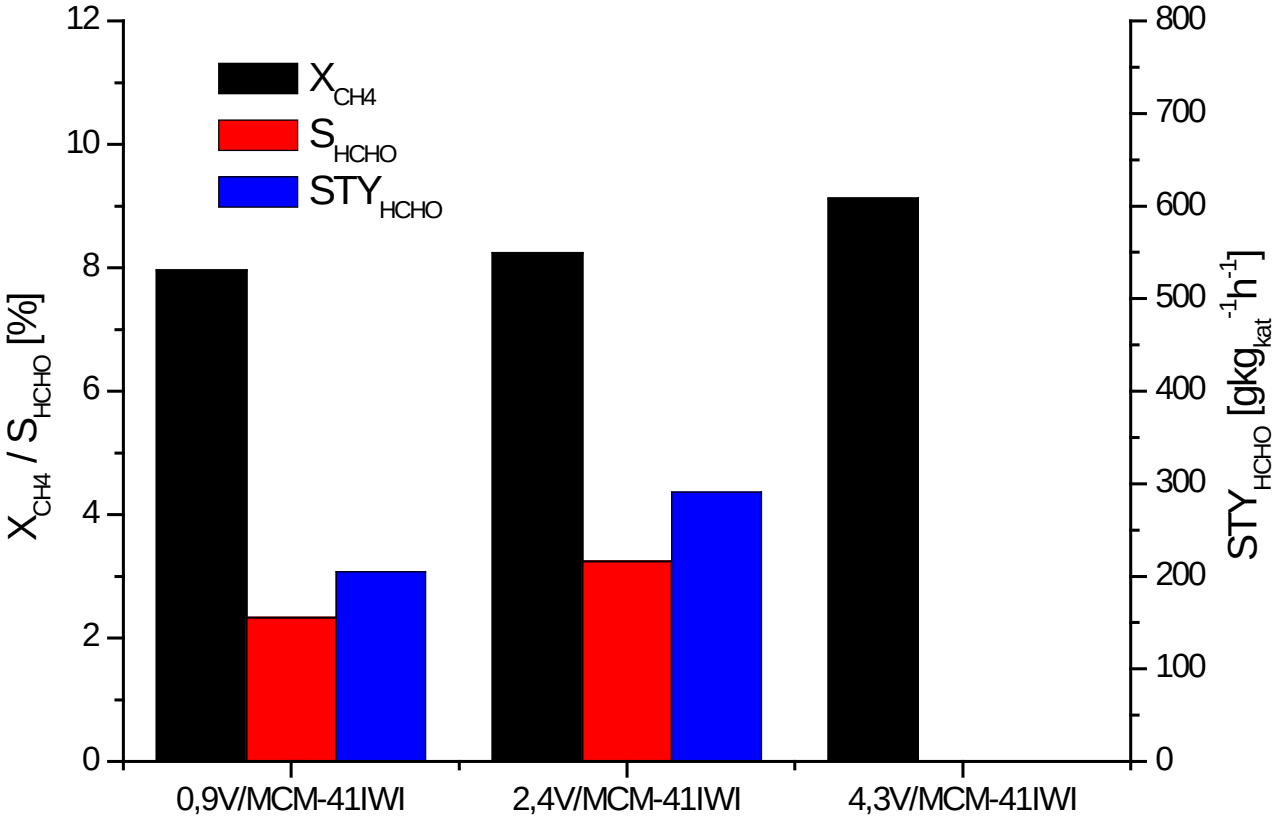


Abbildung 22: Selektivoxidation von Methan; Raum-Zeit-Ausbeute (STY_{HCHO}), Selektivität (S_{HCHO}) und Methanumsatz (X_{CH4}) an 0,9; 2,4 und 4,3 Gew.-% V auf MCM-41 (Incipient wetness Impregnation) (T = 650 °C, m_{Kat} = 0,1 g, $CH_4 : O_2 : N_2$ = 5 : 1 : 4, GHSV = 180000 h^{-1}, t = 3 h).

Bei den V/MCM-41 IWI-Katalysatoren steigt mit zunehmender Beladung auch der Methanumsatz, da mehr aktive Zentren für die Umsetzung zur Verfügung stehen. Mit 2,4 V/MCM-41 kann gegenüber 0,9 V/MCM-41 eine höhere STY erreicht werden. Der Methanumsatz ist nahezu identisch, jedoch wird das Eduktgas selektiver zum Formaldehyd umgesetzt. Bei der Reaktion mit 4,3 V/MCM-41 ist die Anzahl der VO_X-Spezies anscheinend zu hoch, so dass intermediär gebildetes HCHO an weiteren Zentren zu CO und CO_2 umgesetzt wird, und somit keine Selektivität zu HCHO analytisch nachweisbar ist. Zudem

können sich bei höherer Beladung zusätzlich Partikel und Agglomerate ausbilden, die das Methan zu CO und CO_2 direkt (parallel) umsetzen und die Reaktion zu Oxygenaten nur noch untergeordnet oder nicht mehr abläuft.

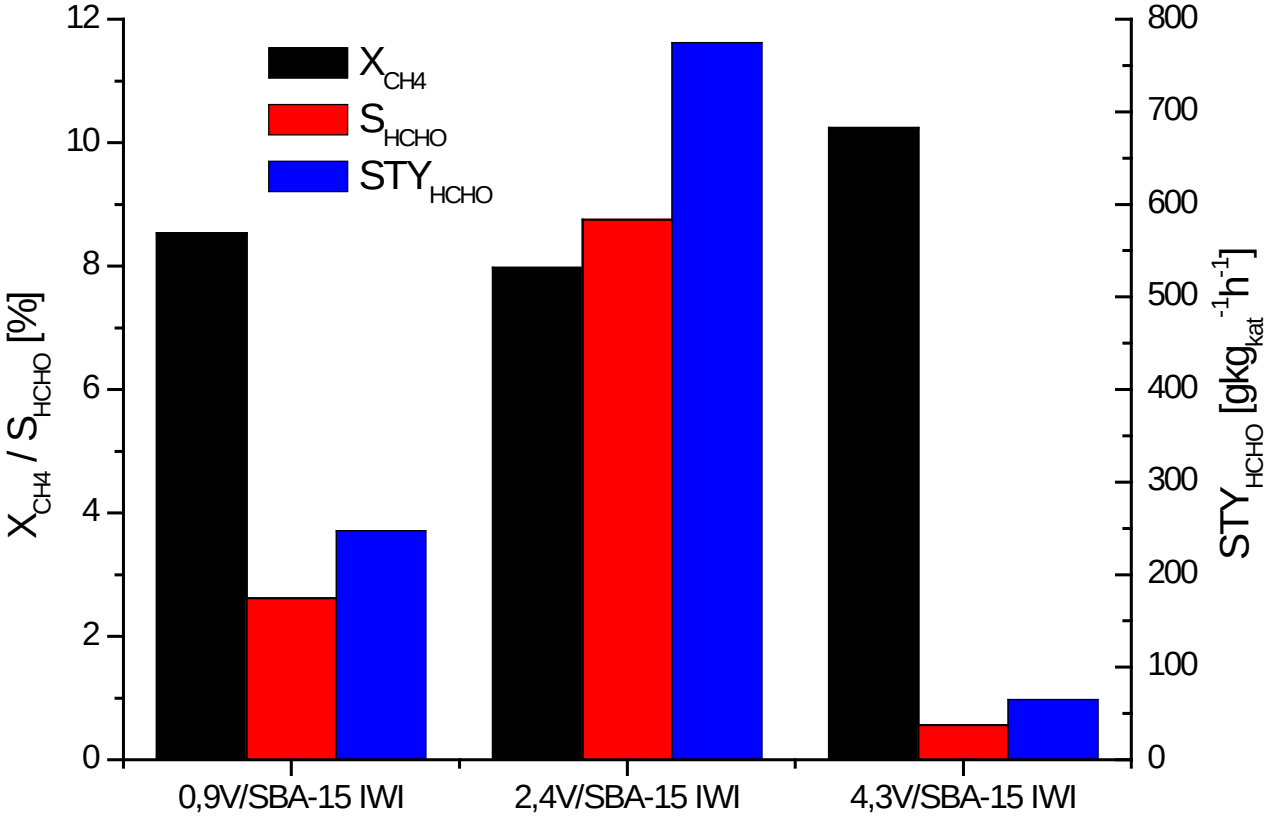


Abbildung 23: Selektivoxidation von Methan; Raum-Zeit-Ausbeute (STY_{HCHO}), Selektivität (S_{HCHO}) und Methanumsatz (X_{CH4}) an 0,9; 2,4 und 4,3 Gew.-% V auf SBA-15 (Incipient Wetness Impregnation) (T = 650 °C, m_{Kat} = 0,1 g, CH_4 : O_2 : N_2 = 5 : 1 : 4, GHSV = 180000 h^{-1}, t = 3 h).

Die Methanumsätze an den V/SBA-15 IWI-Katalysatoren durchlaufen ähnliche Werte; bei der mittleren Beladung (2,4 Gew.-%) scheint die Selektivität ein Maximum zu erreichen. Bei ähnlichen Umsätzen werden bei allen Katalysatoren höhere Selektivitäten und STY erreicht, als mit den entsprechenden MCM-41-basierten Katalysatoren. Anhand der erhaltenen Ergebnisse der Beladungsvariation kann angenommen werden, dass durch eine Beladung der Trägematerialien mit 2,4 Gew.-% V die höchste S-HCHO und STY-HCHO erzielt werden können.

Für den bislang effektivsten Katalysator 2,4V/SBA-15 IWI wurde durch Variation der Reaktionstemperatur versucht, eine Erhöhung der S-HCHO und damit der STY-HCHO zu erreichen (Abbildung 24). Dies konnte nicht beobachtet werden. Der Methanumsatz nimmt mit sinkender Reaktionstemperatur ab, aber auch die S-HCHO verringert sich und die erzielte STY-HCHO sinkt. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 700 °C kann mehr

Methan umgesetzt werden, jedoch erfolgt keine selektive Umsetzung des Methans zu Formaldehyd. Das Methan wird hierbei fast vollständig zu CO und CO_2 oxidiert und es kann nur wenig Formaldehyd isoliert werden. Für die weitere Optimierung der Reaktionsparameter wird daher die Reaktionstemperatur auf 650 °C festgelegt.

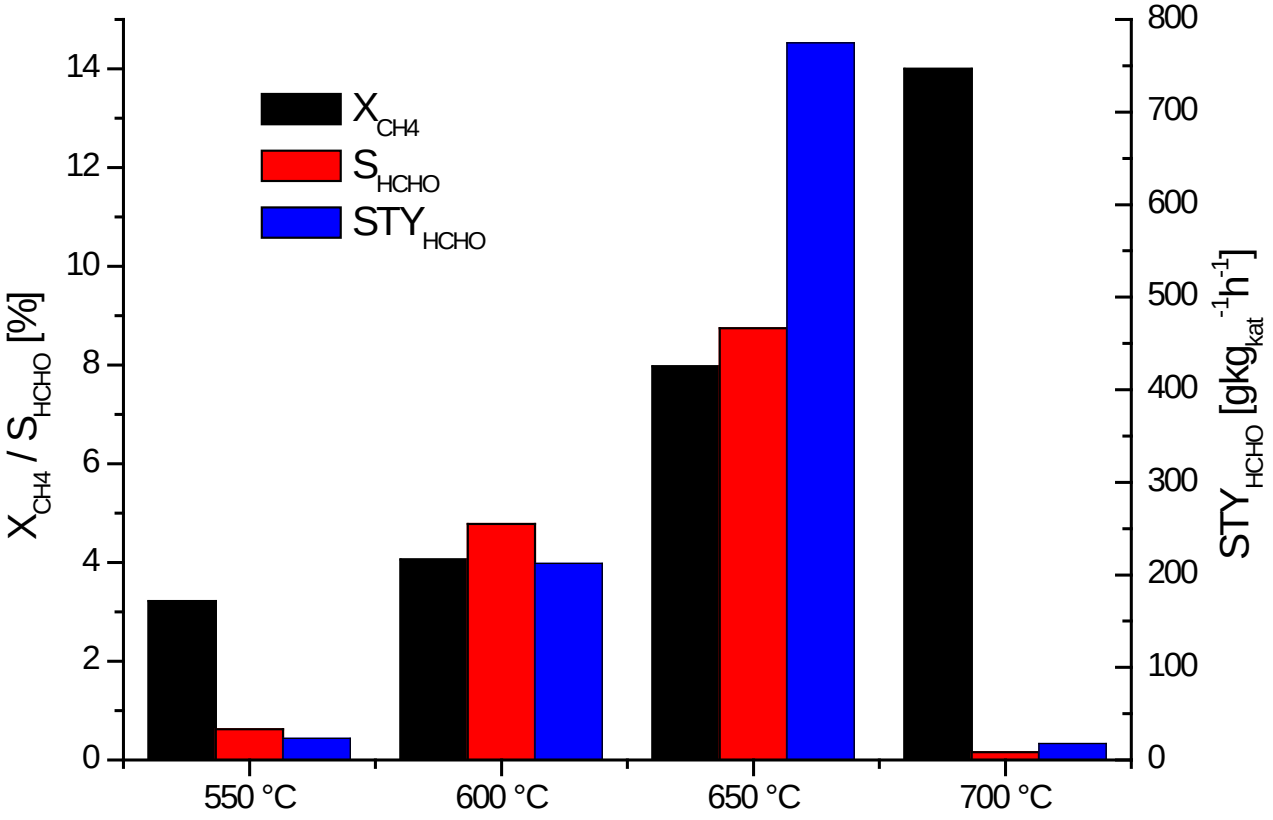


Abbildung 24: Selektivoxidation von Methan; Raum-Zeit-Ausbeute (STY_{HCHO}), Selektivität (S_{HCHO}) und Methanumsatz (X_{CH4}) an 2,4 Gew.-% V auf SBA IWI (Incipient Wetness Impregnation) bei 550, 600, 650 und 700 °C (m_{Kat} = 0,1 g, CH_4 : O_2 : N_2 = 5 : 1 : 4, GHSV = 180000 h^{-1}, t = 3 h).

Um eventuelle Folgereaktionen (Gasphase nach dem Katalysatorbett) nach der Umsetzung des Methans zum Formaldehyd zu minimieren wurde das Katalysatorbett von der Mitte des Reaktors in Richtung Reaktorausgang (sb) verschoben. Der gebildete Formaldehyd kann bei mittig angeordnetem Katalysator durch die relativ lange Verweilzeit im heißen Gasstrom (T = 500-600 °C) durch Zersetzung zu CO und H_2 ab- oder Reaktion mit den Reaktionsgasen weiterreagieren. Durch die Verschiebung des Katalysatorbettes sollte die Verweilzeit im Reaktor minimiert werden, so dass die Reaktionsprodukte möglichst schnell abkühlen und unerwünschte Folgereaktionen nicht mehr stattfinden. Im Endeffekt kann dadurch auch eine Erhöhung der S-HCHO und der STY-HCHO erreicht werden.

In Abbildung 25 sind die Ergebnisse für die V/SBA-15 WI- und V/SBA-15 IWI-Katalysatoren dargestellt. Durch die Verschiebung der Reaktionszone innerhalb des Reaktors wurde zwar für beide Katalysatoren eine Verringerung des Methanumsatzes beobachtet, die S-HCHO wurde aber entscheidend verbessert.

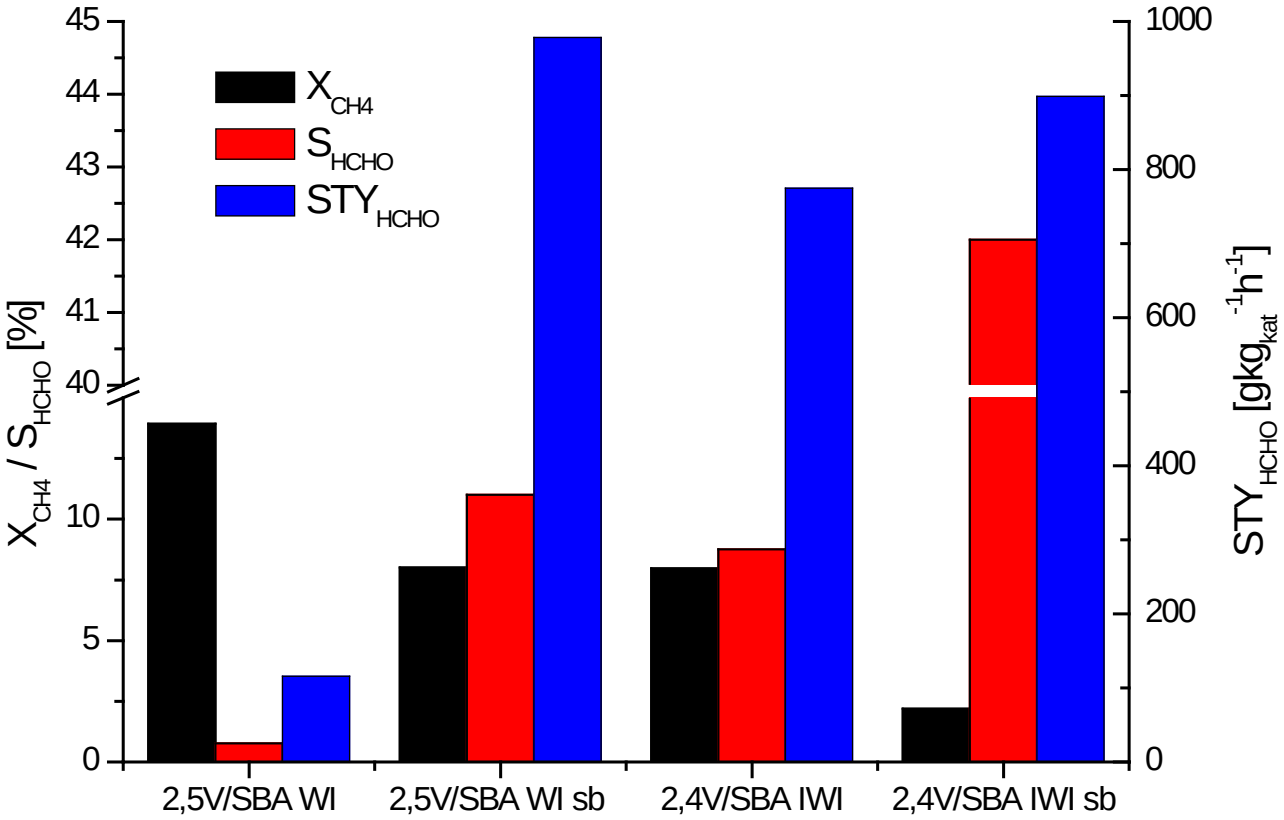


Abbildung 25: Selektivoxidation von Methan; Raum-Zeit-Ausbeute (STY_{HCHO}), Selektivität (S_{HCHO}) und Methanumsatz (X_{CH4}) an 2,4 Gew.-% V auf SBA-15 (Incipient Wetness Impregnation) vor und nach der Verschiebung des Katalysatorbettes (sb) (T = 650 °C, m_{Kat} = 0,1 g, CH_4 : O_2 : N_2 = 5 : 1 : 4, GHSV = 180000 h^{-1}, t = 3 h).

Durch die erhöhte Selektivität steigen auch die STY-HCHO. Für den V/SBA WI-Katalysator ist der Effekt wesentlich stärker ausgeprägt, als beim V/SBA IWI-Katalysator. Die STY-HCHO erhöht sich bei beiden Katalysatoren signifikant (V/SBA WI: 260→980 $gKg_{cat}^{-1}h^{-1}$; V/SBA IWI: 770→900 $gKg_{cat}^{-1}h^{-1}$). Die S-HCHO hat bei der Reaktion an V/SBA IWI durch die Verschiebung des Katalysators sehr stark zugenommen (9→42 %), aufgrund des geringeren Methanumsatzes erfolgt aber keine starke Erhöhung der STY-HCHO. Trotzdem ist dieses Ergebnis bemerkenswert, HCHO-Selektivitäten >40 % bei 2-3 % Umsatz markieren den oberen Rand des Stands der Technik.

Ausgehend von den Ergebnissen der Oxidation von Methan im Edelstahlrohrreaktor mit verschobenen Katalysatorbett (sb) wurden abschließend orientierende Versuche im

verjüngten Quarzglasreaktor durchgeführt, um die STY-HCHO weiter zu optimieren. Die Resultate sind in Abbildung 26 dargestellt.

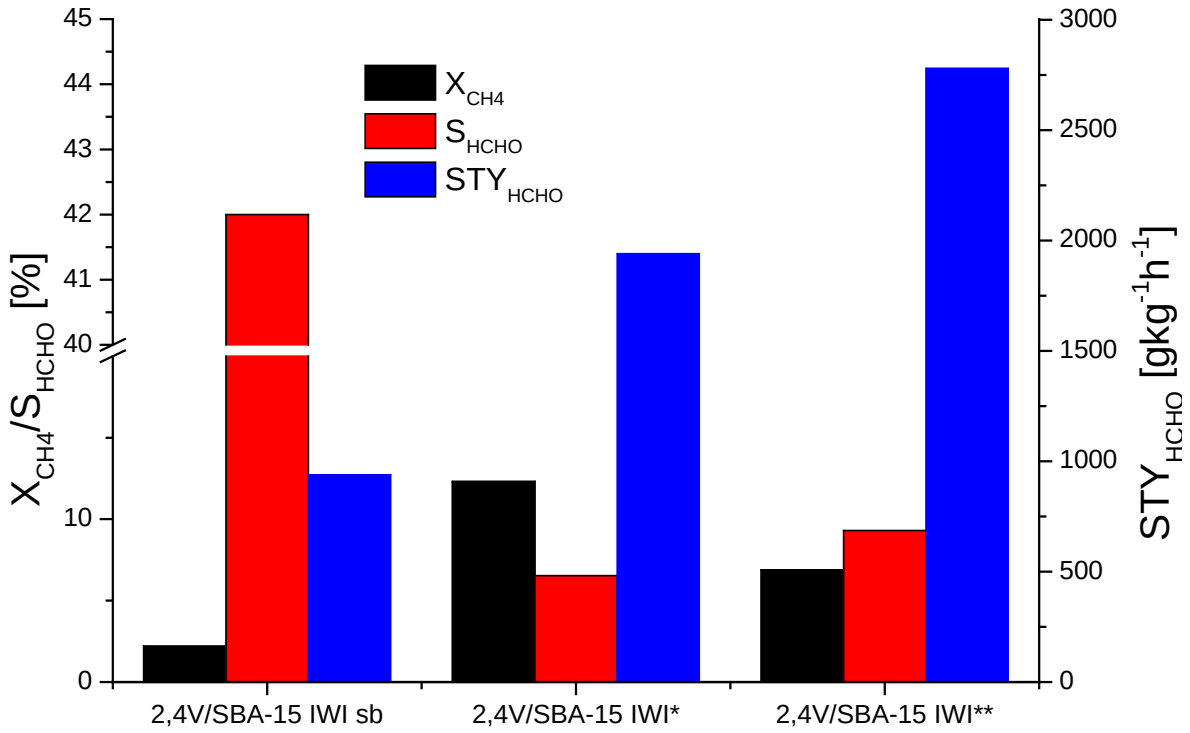


Abbildung 26: Selektivoxidation von Methan; Raum-Zeit-Ausbeute (STY_{HCHO}), Selektivität (S_{HCHO}) und Methanumsatz (X_{CH4}) an V/SBA-15 sb (Edelstahlreaktor, T = 650 °C, m_{Kat} = 0,1 g, CH_4 : O_2 : N_2 = 5 : 1 : 4, GHSV = 180000 h^{-1}, t = 3 h); V/SBA-15* (Quarzreaktor, T = 650 °C, m_{Kat} = 0,05 g, CH_4 : O_2 : N_2 = 5 : 1 : 4, GHSV = 360000 h^{-1}, t = 3 h) und V/SBA-15 (Quarzreaktor, T = 650 °C, m_{Kat} = 0,05 g, CH_4 : O_2 = 9 : 1, GHSV = 360000 h^{-1}, t = 3 h).**

Die Verlagerung der Reaktionsführung in den Quarzreaktor (2,4V/SBA-15 IWI*) führt unter ähnlichen Reaktionsbedingungen (T = 650 °C, CH_4 : O_2 : N_2 = 5 : 1 : 4) zu einem höheren Methanumsatz (2,2 → 12,3 %) bei gleichzeitiger Verringerung der S-HCHO (42 → 6,5 %). Jedoch kann durch den höheren Methanumsatz die STY-HCHO drastisch gesteigert werden (940 → 1940 $gkg^{-1}h^{-1}$). Durch die weitere Optimierung der Feedzusammensetzung (CH_4 : O_2 = 9 : 1, 2,4V/SBA-15 IWI**)) konnte der X-CH_4 deutlich gesenkt werden (12,3 → 6,9 %). Aufgrund des geringeren X-CH_4 und der Steigerung der S-HCHO (6,5 → 9,3 %) resultiert eine bemerkenswerte STY-HCHO (1940 → 2780 $gkg^{-1}h^{-1}$).

1.2.5 Selektive Oxidation von Methan in Gegenwart von CO_2

Zur Untersuchung der Umsetzung von CH_4 mit CO_2 wurden innerhalb des Berichtszeitraumes erste richtungsweisende Ergebnisse erzielt. Als Katalysator wurde V/SBA-15 IWI verwendet. Die Reaktionen erfolgten im Rohrreaktor.

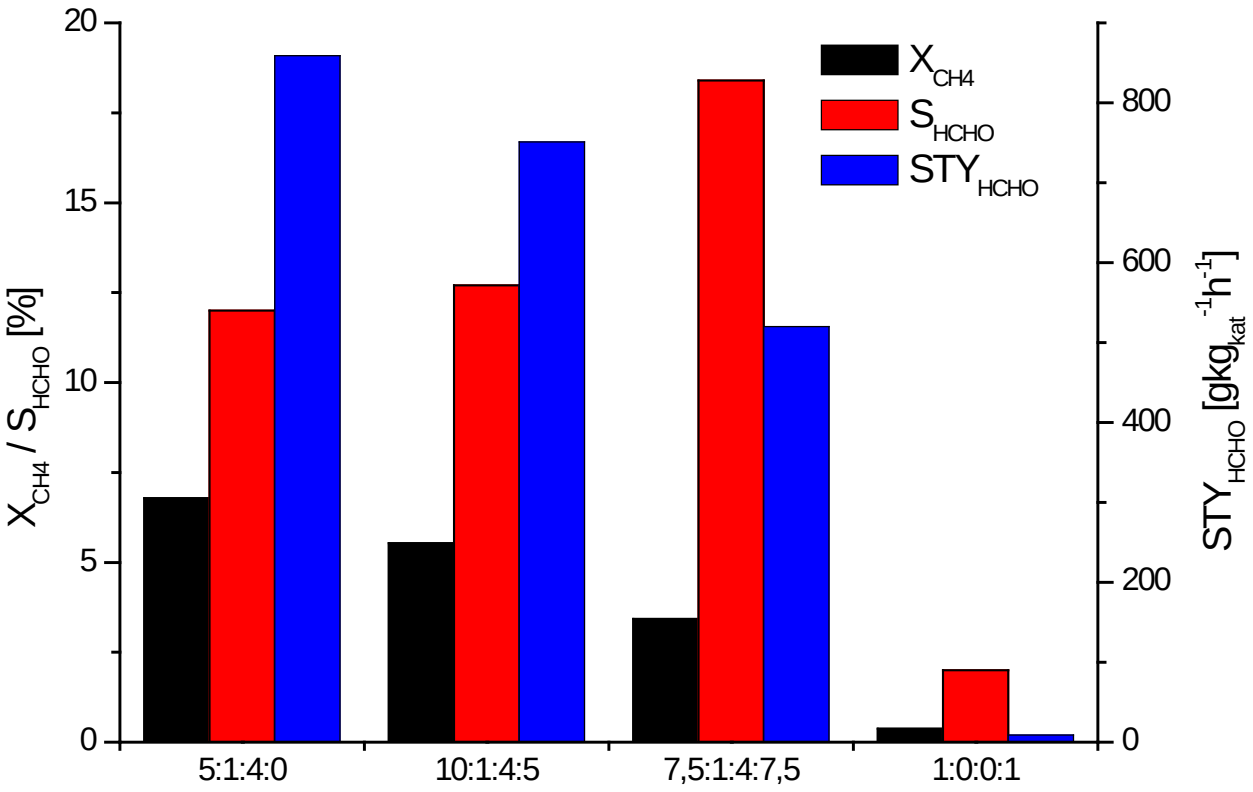


Abbildung 27: X_{CH4}, S_{HCHO} und STY_{HCHO} bei unterschiedlichen Gasmischungen (CH_4 : O_2 : N_2 : CO_2), T = 650 °C, Kat.: V/SBA-15 IWI, m_{Kat} = 100 mg, $t_{Reaktion}$ = 3 h, GHSV = 180000 h^{-1}.

In Abbildung 27 sind der Methanumsatz (X_{CH4}), die Selektivität (S_{HCHO}) und die Raum-Zeit-Ausbeute (STY_{HCHO}) dargestellt. Für die Versuche wurden zwei unterschiedliche Verhältnisse CH_4 : CO_2 (1 : 1 und 2 : 1) verwendet. Vergleichend ist ein Versuch unter den CO_2-freien Bedingungen mit aufgenommen (Verhältnis → 5 : 1 : 4 : 0). Durch die CO_2-Zugabe (CH_4 : CO_2 = 2 : 1) sinken X_{CH4} und STY_{HCHO}, jedoch erfolgt eine Erhöhung von S_{HCHO}. Mit steigendem CO_2-Anteil (CH_4 : CO_2 = 1 : 1) nimmt S_{HCHO} weiter zu und X_{CH4} und STY_{HCHO} sinken weiter. Zur Überprüfung der direkten Umsetzung von Methan mit Kohlendioxid wurde ein Versuch ohne Zugabe von synthetischer Luft (1 : 0 : 0 : 1) durchgeführt. Die Abwesenheit von Sauerstoff führt nur zu sehr geringem X_{CH4}, so dass kaum Formaldehyd produziert wird.

Die Beimischung von CO_2 bewirkte eine Abnahme des Methanumsatzes (X_{CH4}: 7 % → 4 %), jedoch konnte die Formaldehydselektivität (S_{HCHO}: 12 % → 18 %) gesteigert werden. Es wurde zudem festgestellt, dass eine direkte Umsetzung von Methan mit CO_2 ohne Luft- bzw.

Sauerstoffzufuhr offensichtlich nicht möglich ist. Zur Untersuchung des Einflusses des CO_2 auf den Katalysator und die Reaktion wurden weitere Versuche durchgeführt.

In Abbildung 28 sind die Ergebnisse dargestellt, bei der die Reaktion unter Zuführung von unterschiedlichen Gasbeimischungen zum Gesamtfluss durchgeführt wurde. Ziel des Versuches war die Untersuchung des Einflusses von CO_2-Beimischung zum Feedfluss auf den Umsatz, die Selektivität und die Ausbeute bei der selektiven Oxidation. Zwar geht durch die Beimischung der Umsatz an Methan (X_{CH4}) leicht zurück, jedoch kann die Formaldehyd-Selektivität (S_{HCHO}) erheblich gesteigert werden.

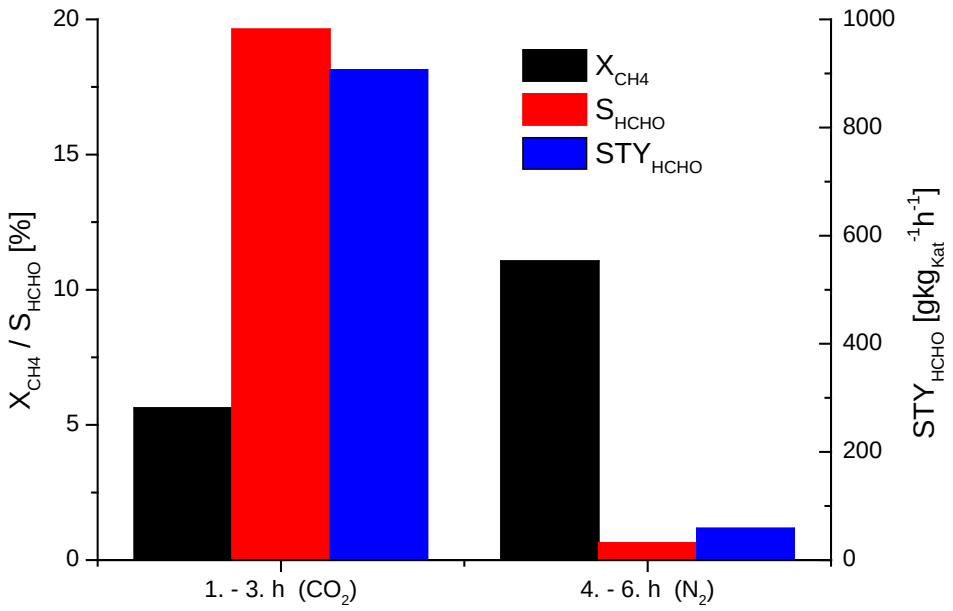


Abbildung 28: X_{CH4}, S_{HCHO} und STY_{HCHO} mit Gasbeimischung (CH_4 : O_2 : N_2 : Beimischung = 7,5 : 1 : 4 : 7,5), T = 670 °C, Kat.: V/SBA-15 IWI, m_{Kat} = 100 mg, $t_{Reaktion}$ = 3 h + 3 h, GHSV = 180000 h^{-1}.

Der Effekt der Selektivitätserhöhung kann wahrscheinlich auf eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten des intermediär gebildeten HCHO zurückgeführt werden. Nach 3 h Reaktionszeit wurde das beigemischte CO_2 durch N_2 ersetzt, um zu überprüfen, ob die erhöhte Selektivität durch das CO_2 bedingt ist. Hierbei ist eindeutig der Anstieg von X_{CH4} auf ca. 11-12 % zu verzeichnen, während die Formaldehyd-Selektivität sowie die STY_{HCHO} stark zurückgehen.

Die Ergebnisse könnten auch auf eine Desaktivierung des Katalysators durch das in den ersten 3 h beigemischte CO_2 zurückzuführen sein, so dass auch Untersuchungen zur Stabilität des Katalysators über 6 h durchgeführt wurden, ohne im Reaktionsverlauf die Art des beigemischten Gases zu verändern (Abbildung 29). Die erhaltenen Ergebnisse zeigen

jedoch, dass durch das CO_2 keine signifikante Abnahme der Selektivität bewirkt wird. Jedoch nimmt der Methanumsatz nach 6 h Reaktionszeit bei beiden Versuchen (CO_2, N_2) leicht zu. Die Umsetzung des Methans erfolgt im Verlauf der Reaktionen unselektiver, da die niedermolekularen (selektiven) VO_X-Spezies eventuell untereinander polymerisieren und an den gebildeten oligo- bzw. polymeren Zentren bevorzugt die unerwünschten Produkte CO und CO_2 gebildet werden.

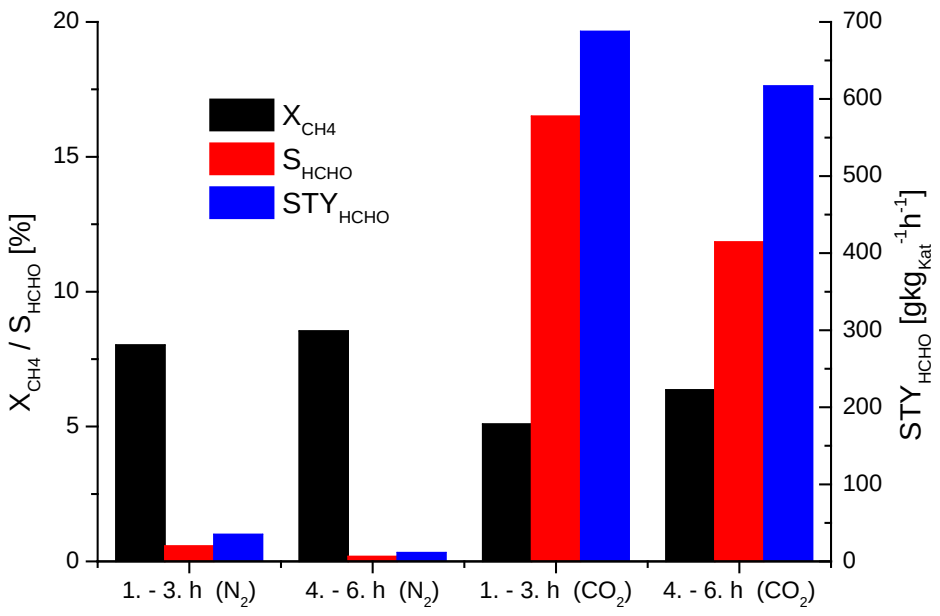


Abbildung 29: X_{CH4}, S_{HCHO} und STY_{HCHO} mit Gasbeimischung (CH_4 : O_2 : N_2 : Beimischung = 7,5 : 1 : 4 : 7,5), T = 670 °C, Kat.: V/SBA-15 IWI, m_{Kat} = 100 mg, $t_{Reaktion}$ = 6 h, GHSV = 180000 h^{-1}.

Der Einfluss von Kohlendioxidbeimischung zum Eduktgasstrom zeigt sich in gleichem Maß bereits bei 10Vol% Kohlendioxid im Feed (Abbildung 30). Er bleibt konstant bis zu der gewählten Beimischung von 70Vol%. Dies ermöglicht also auch eine 1: 1 Einspeisung von Biogas und Luft unter Nutzung des beobachteten Effekts.

Aus den erhaltenen Ergebnissen der Selektivoxidation scheint CO_2 einen positiven Einfluss auf den Katalysator auszuüben. Es wurde daher vor der Reaktion 1 h bei 140 °C CO_2 über den Katalysator geleitet (im Reaktor) und anschließend die Selektivoxidation durchgeführt (Abbildung 31). Durch die Vorbehandlung mit CO_2 (Abb. 4, rot) kann die STY_{HCHO} gegenüber einer vergleichbaren Reaktion ohne Vorbehandlung (schwarz) entscheidend erhöht werden.

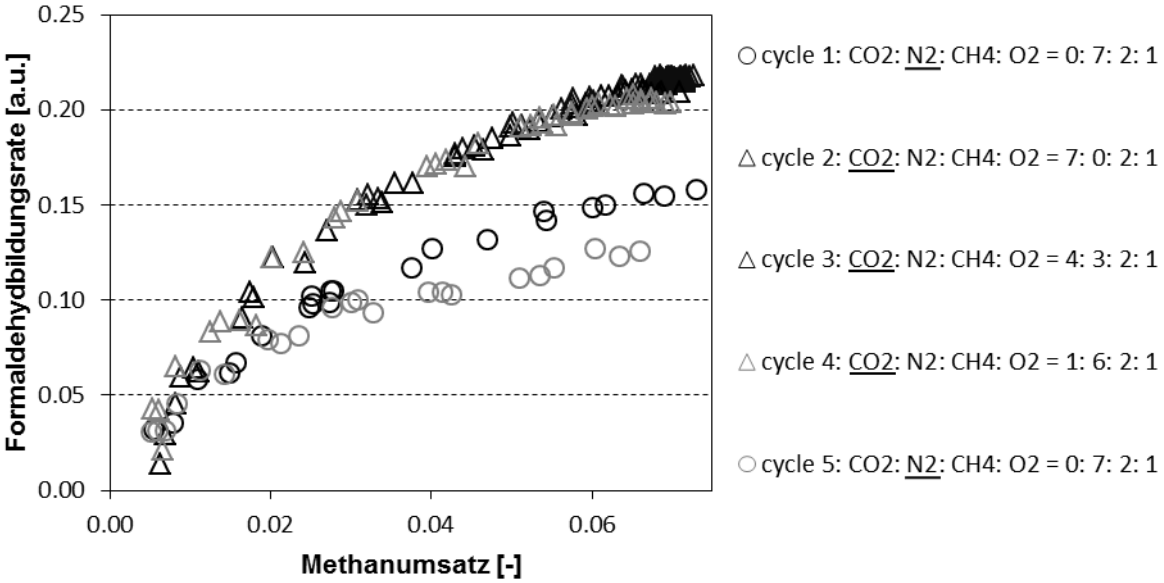


Abbildung 30: Abhängigkeit der Selektivität von Methanumsatz in zyklischen Versuchen bei Zugabe von CO_2 und N_2 in verschiedenen Mischungsverhältnissen.

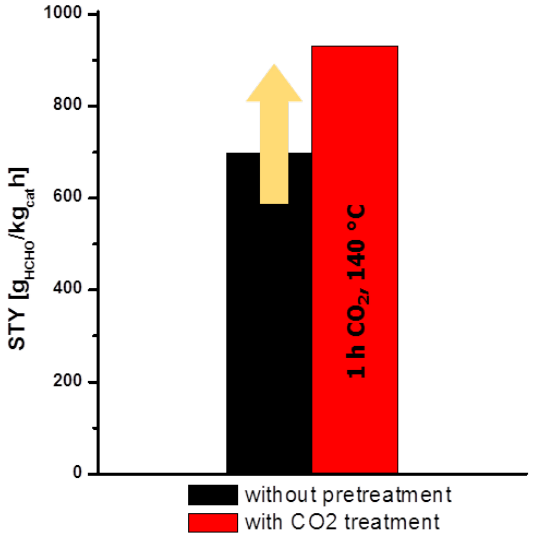


Abbildung 31: Einfluss der Vorbehandlung des Katalysators mit CO_2 auf die STY_{HCHO}, CH_4 : CO_2 : Luft = 3 : 3 : 2, $T_{Reaktor}$ = 670 °C (T_{Kat} = 615 °C), Kat.: V/SBA-15 IWI, m_{Kat} = 100 mg, $t_{Reaktion}$ = 3 h, GHSV = 180000 h^{-1}.

Um Aussagen über den Einfluss des CO_2 auf den Katalysator zu erhalten, wurde mit der UV/Vis-Spektroskopie der Katalysator vor und nach der CO_2-Behandlung untersucht (Abbildung 32). Vor der CO_2-Behandlung (schwarz) sind zwei Absorptionsbanden erkennbar, welche sich niedermolekularen (ca. 250 nm) und oligo- und polymeren VO_X-Spezies (ca. 380 nm) zuordnen lassen. Nach der Behandlung mit CO_2 unter den genannten Bedingungen verschwindet die zweite Absorptionsbande nahezu, so dass sich die Anzahl der polymeren Spezies stark verringert. Niedermolekulare Reaktionszentren sind für die selektive Oxidation

von CH_4 verantwortlich, so dass hiermit die gesteigerte S_{HCHO} bei Verwendung von CO_2 begründet werden kann.

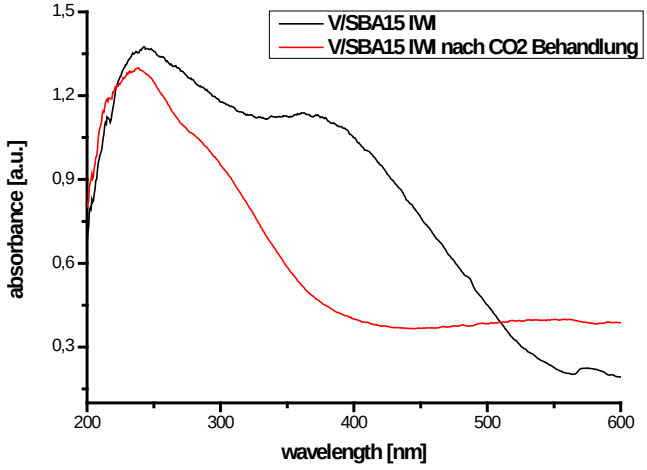


Abbildung 32: UV/Vis-DR Spektrum von V/SBA-15 IWI vor und nach CO_2-Behandlung, CO_2 : N_2 = 1 :1, 130 ml/min, 25…600 °C; 10 K/min

1.2.6 Einsatz von Membranreaktoren

Die Herstellung von SiO_2-Membranen mit Tetraethylorthosilikat (TEOS) als Siliziumquelle konnte erfolgreich durchgeführt werden. Der poröse Träger wird in eine TEOS-Lösung (TEOS : Ethanol = 1 : 1) getaucht und durch Vakuum wird Luft aus den Poren des Trägers entfernt. Anschließend wird der benetzte Träger aus der Lösung entfernt und in einem Autoklaven bei 250 °C im Ofen erhitzt. Die Kalzinierung der Membran erfolgt bei 650 °C.

Die Ergebnisse der Permporosimetrie zur Charakterisierung der Membrangüte sind in Abbildung 33 dargestellt. Der Träger (blau) weist einen sehr hohen Fluss bei Sättigung mit kondensierbaren Gas (p/p_s = 1) durch die Membran auf. Dies spricht für eine offene Porenstruktur. Die Membran mit einer Schicht SiO_2 (rot) weist einen wesentlich geringeren Ausgangsfluss auf und mit steigenden Zugabe an kondensierbaren Gas nimmt der Fluss durch die Membran stark ab, d.h. die Poren des Trägers wurden durch die SiO_2-Schicht entscheidend verkleinert. Durch zweifache Beschichtung konnte die Permeabilität der Membran für den N_2-Strom nochmals verkleinert werden. Zur Überprüfung der Trenneigenschaften wurden Messungen der Einzelgaspermeabilitäten (CH_4, O_2, CO_2, etc.) zur Bestimmung der Affinität der Membranschicht zu den einzelnen Gasphasenkomponenten durchgeführt und der Einsatz der Membranen unter Reaktionsbedingungen im Membranreaktor untersucht.

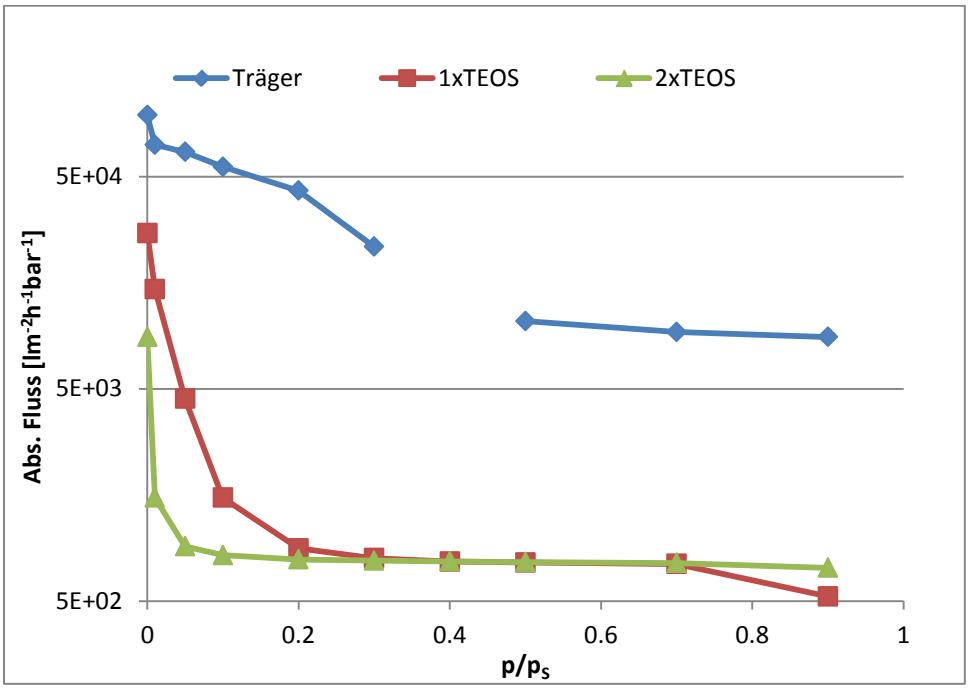


Abbildung 33: Permporosimetrie von γ-Al_2O_3-Träger und Membranen mit TEOS-Beschichtung (SiO_2-Membran), N_2-Ausgangsfluss = 1000 $mlmin^{-1}$, Sättigungsmittel: n-Hexan, $T_{Sättiger}$ = 56 °C.

Für die Umsetzung von Methan zu Oxygenaten an nanoporösen SiO_2-Membranen auf Al_2O_3-Rohren wurde eine Apparatur entsprechend Abbildung 34 aufgebaut. Damit wurden zunächst die Permeabilitäten der einzelnen Edukte und Produkte untersucht.

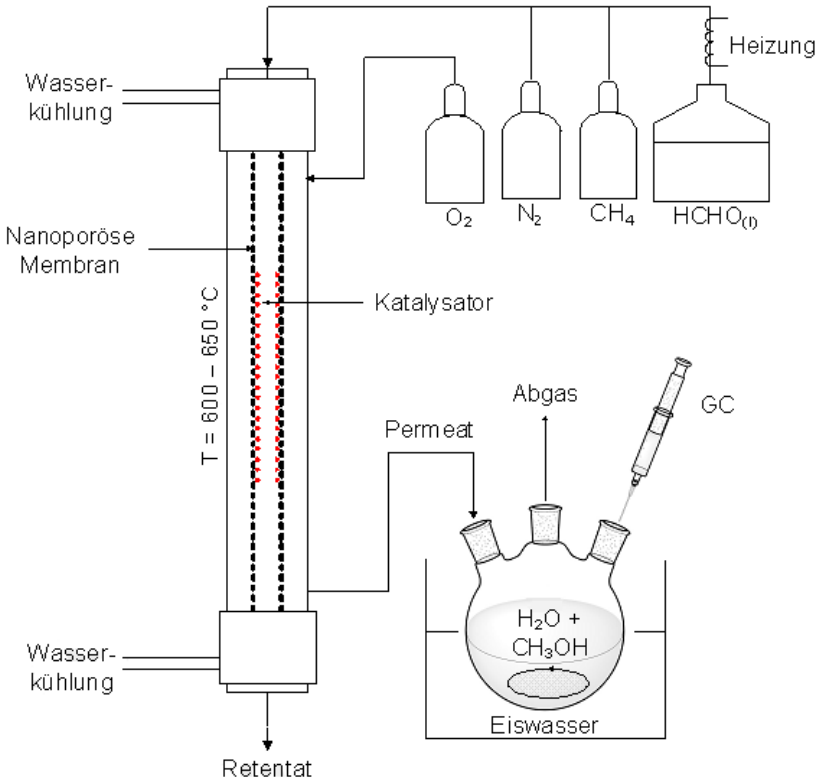


Abbildung 34: Apparatur für die selektive Oxidation von Methan zu Oxygenaten an nanoporösen Membranen.

Abbildung 35 und Abbildung 36 zeigen den Reaktoraufbau zur Durchführung der Selektivoxidation von Methan an nanoporösen Membranen.

Abbildung 35: Stahlreaktor mit Kühlung zur Austestung der nanoporösen Membranen.

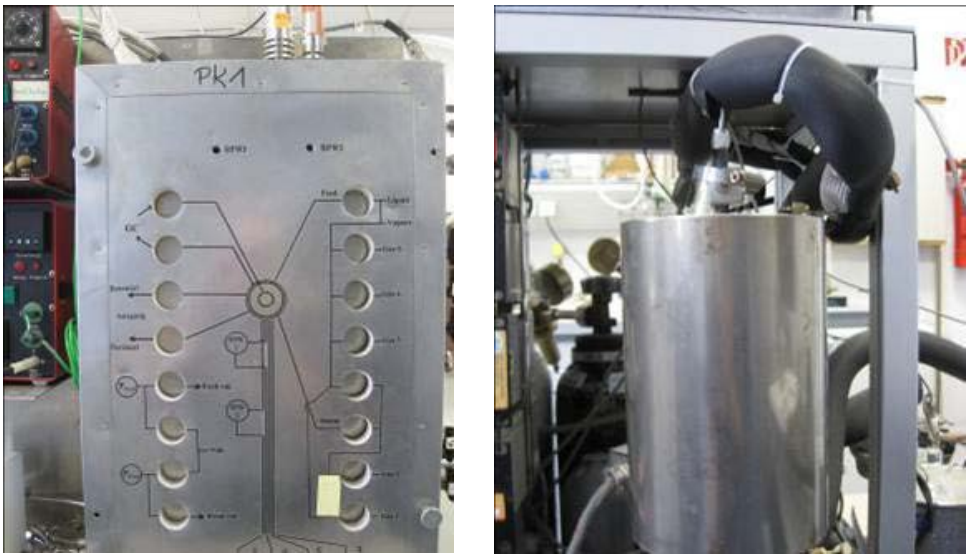


Abbildung 36: links: beheizter Schaltkasten zur Zuführung der Edukte/Produkte zum Reaktor/GC, rechts: Ofen für Reaktor mit beheizter Zuleitung für Reaktionsgase.

Es wurden Untersuchungen zum Trennvermögen der nanoporösen Membranen (SiO_2-Membran) unter Reaktionsbedingungen durchgeführt. Dazu wurde die Anlage vorerst ohne Katalysator betrieben. Der bei der realen Reaktion gebildete Formaldehyd wurde zur Simulation über eine vorgeschaltete HPLC (High Performance Liquid Chromatography)-Pumpe (ohne Abb.) zugeführt. Der Formaldehyd wurde verdampft und mit den permanenten Gasen (CH_4, N_2) vermischt. Nach dem Reaktor wurden Permeat und Retentat in Kühlfallen aufgefangen und anschließend mittels GC/MS analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 37 dargestellt.

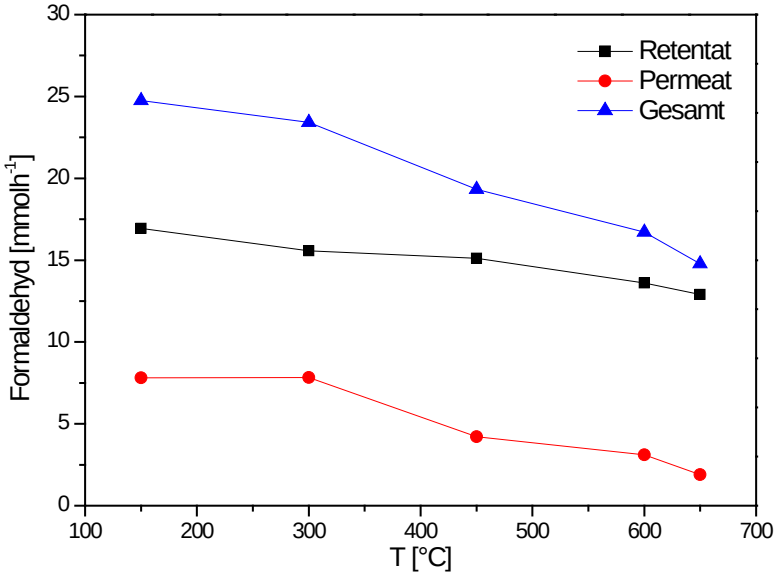


Abbildung 37: Verteilung von Formaldehyd in Retentat und Permeat bei unterschiedlichen Temperaturen, Feed: 10 ml/min HCHO und 150 ml/min CH_4, Sweep: 150 ml/ min N_2.

Auffällig ist die Abnahme der HCHO-Konzentration mit steigender Temperatur, d.h. es erfolgt eine Zersetzung des zudosierten Formaldehyds innerhalb des Reaktors. In Folge dessen konnte die Verkokung der Membran nach dem Versuch festgestellt werden, wodurch keine Aussage über das Trennvermögen bzw. Formaldehydselektivität unter den realen Bedingungen getroffen werden konnte.

Der Membranreaktor wurde zur Überprüfung der Übertragbarkeit der Ergebnisse aus dem Rohrreaktor (RR) unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit Katalysator befüllt und für die Selektivoxidation von Methan genutzt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 38 dargestellt.

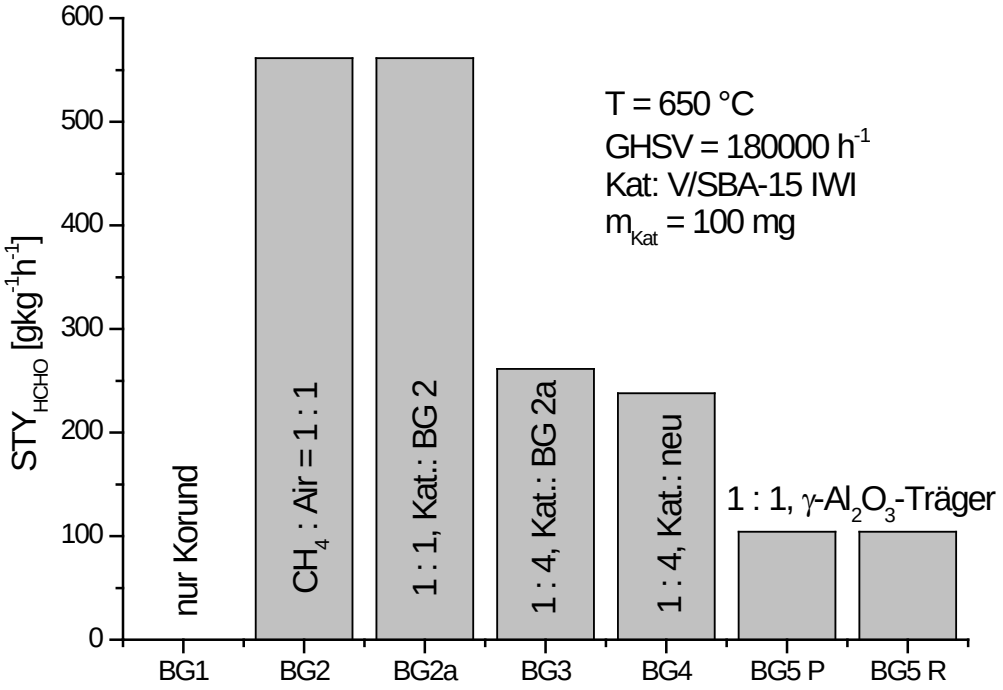


Abbildung 38: Selektivoxidation von Methan im MR ohne (BG1) und mit Katalysator (BG2 – BG4) und Trennvermögen von Membranträger (BG5)

Der Versuch BG1 wurde ohne Katalysator durchgeführt, um zu überprüfen, ob eine Oxidation des CH_4 durch den Stahl des Reaktors oder das Füllmaterial Korund abläuft. Es konnte keine Bildung von HCHO nachgewiesen werden, so dass die mit Katalysator erzielten STY_{HCHO} einen verlässlichen Aufschluss über die Selektivoxidation geben. Die STY_{HCHO} in BG2 wurde unter den gleichen Bedingungen wie im RR erreicht. Die STY_{HCHO} ist zwar etwas geringer, jedoch ist das Ergebnis mit den erhaltenen Ausbeuten aus dem RR vergleichbar und durch den Einsatz von Membranen, sowie Optimierungen an den Reaktionsbedingungen eine höhere STY_{HCHO} zu erwarten. Der Katalysator aus BG2 wurde für BG2a und BG3 für weitere Reaktionen verwendet und die resultierenden STY_{HCHO} sind nahezu identisch, d.h. der Katalysator besitzt auch nach mehreren Reaktionen und

Temperaturschwankungen (25 °C → 650 °C → 25 °C → etc.) noch die gleiche Aktivität. Dies zeigt sich in BG4, bei welchem mit neuem Katalysator unter den Bedingungen von BG3 gearbeitet wurde und keine höhere STY_{HCHO} erreicht worden ist. Bei BG5 wurde der für die Membranen verwendete γ-Al_2O_3-Träger in den MR eingebaut und mit Korund und Katalysator befüllt und unter Standardbedingungen (CH_4 : Luft = 1 : 1) für die Oxidation verwendet.

Zum einen wird ersichtlich, dass der reine Träger keine Trennung des HCHO in Permeat und Retentat ermöglicht. Daher wird durch den Einsatz von SiO_2-Membranen versucht die Anreicherung von HCHO im Permeatstrom zu erreichen. Zum anderen liegt die STY_{HCHO} (ca. 200 $gkg^{-1}h^{-1}$) unter den erreichten Werten der Versuche ohne Träger. Durch die Verengung des MR-durchmessers durch das Trägerrohr erhöht sich die Schichtdicke des durchströmten Katalysatorbettes und die konzentrierte Reaktion auf kleinerem Raum bewirkt eine starke Temperaturerhöhung ($T_{Kat.}$ > 670 °C), wodurch der gebildete HCHO zu den unerwünschten Produkten CO und CO_2 weiteroxidiert wird.

Zur Bestätigung der Koksbildung auf der feinen Membranschicht wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und der angeschlossenen EDX (energy dispersive x-ray spectroscopy) eine Analyse der benutzten Membran durchgeführt. In Abbildung 39,links ist die Membran nach der Benutzung im Reaktor unter Zudosierung von Formaldehyd dargestellt. Durch EDX-Analyse (Abbildung 39, rechts) konnte neben den im Träger und in der Membran vorhandenen Elementen (O, Al, Si) auch der als feine Schicht abgeschiedene Kohlenstoff nachgewiesen werden. Der Einsatz einer porösen Membran ist somit nicht angezeigt.

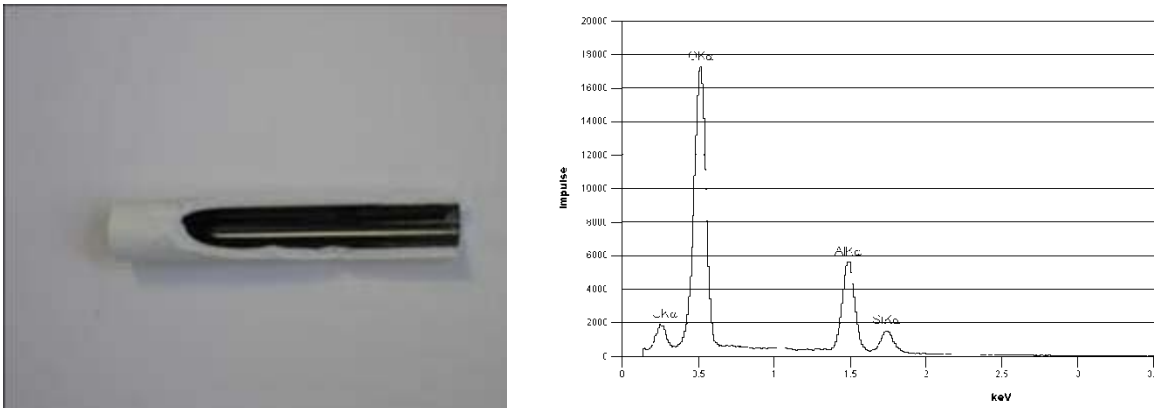


Abbildung 39: links: Membran mit schwarzer Kohleschicht auf der SiO_2-Beschichtung, rechts: EDX mit Signalen für Sauerstoff, Aluminium, Silizium und Kohlenstoff.

1.2.7 Messstand Perowskitmembranen

Die Herstellung der Perowskitmembranen (nachfolgend ein Beispiel) erfolgt in Analogie zu der Festkörperreaktion:

$$0.4\ La_2O_3 + 0.2\ SrCO_3 + 0.3\ Ga_2O_3 + 0.2\ Fe_2O_3 \rightarrow La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_3$$

Zur Synthese werden die Edukte gründlich in einem Mörser gemahlen und vermischt. Anschließend wird das Gemisch für 6 h bei 1100 °C unter Luft im Ofen temperiert. Nach dem Abkühlen wird die erhaltene Mischung erneut gemörsert und in die benötigte Form (dünne Scheibe, d = 2mm) zur Anwendung im Reaktor gepresst. Die erhaltenen Rohlinge werden bei 1500 °C (Heiz-/Kühlrate: 1-2 K/min) unter Luft durch Reaktivsintern (high temperature reactive sintering) zum finalen Produkt weiterverarbeitet (Abbildung 40).

Abbildung 40: Perowskitmembran nach Reaktivsintern (d = 2 cm).

In Abbildung 41 ist das Diffraktogramm der hergestellten Perowskitmembran dargestellt. Die auftretenden Reflexe wurden mit vorhandenen Literaturdaten zu dieser Verbindung verglichen. Die Daten aus der Literatur und das experimentell erhaltene Diffraktogramm sind identisch. Neben dieser Verbindung wurden weitere Perowskitstrukturen in Pulverform dargestellt.

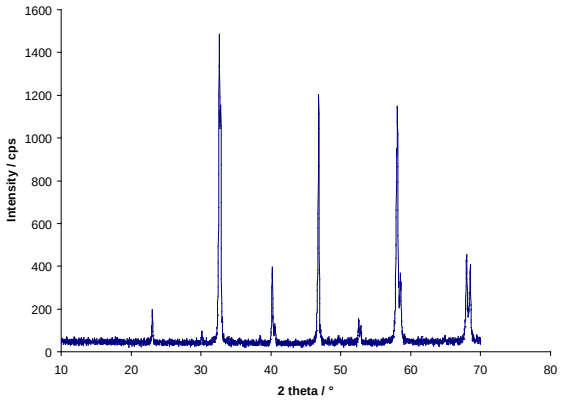


Abbildung 41: XRD von $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_3$.

Abbildung 42 und Abbildung 43 zeigen den realisierten Reaktoraufbau zur Austestung der Perowskitmembranen. Der im Projekt angefertigte Stahlreaktor hat eine Länge von 70 cm und kann mit dem zur Verfügung stehenden Ofen bis auf 850 °C beheizt werden. Zur Abdichtung des Reaktors werden Graphitdichtungen verwendet. Die Reaktionsgase können über einen 4-Kanal-Regler eingestellt werden, welcher Massendurchflussregler steuert. Die Zu-, Ableitung der Edukte und Produkte erfolgt über Stahlkapillaren, die die gebildeten Produkte direkt zur entsprechenden Analytik (GC) transferieren. Von der einen Seite wird der Sauerstoff zur Membran dosiert und von der anderen Seite erfolgt die Zuführung des Methans, welches an der Membran mit dem bereitgestellten Sauerstoff zu den Produkten reagieren kann.

Abbildung 42: Apparativer Aufbau für die Selektivoxidation von Methan an Perowskitmembranen.

Abbildung 43: Membranreaktor mit Graphitdichtungen und Perowskitmembran (Schale).

Für die Analyse der Sauerstoffpermeabilität der verwendeten Membranen wurde ein Sauerstoffspurenanalysator (Teledyne 3000TA-XL-EU Trace Oxygen Analyzer) verwendet

(Abbildung 44). Die Detektion des permeierten Sauerstoffs erfolgt elektrochemisch über die kathodische Halbreaktion ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$).

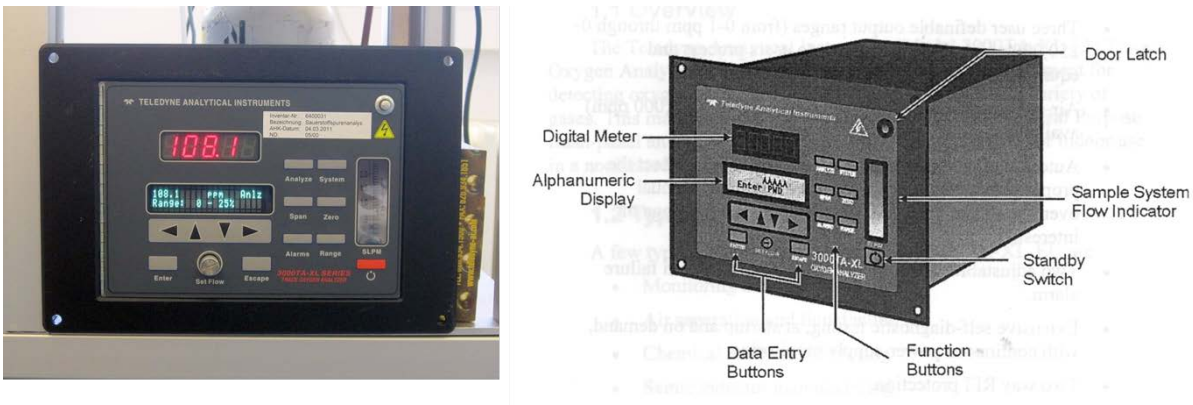


Abbildung 44: Sauerstoffspurenanalysator für die Detektion des permeierten Sauerstoffs durch die Perowskitmembran.

Bei der Austestung im Reaktor wurde festgestellt, dass die zunächst hergestellten 2 mm dicken Membranen eine sehr geringe Sauerstoffpermeabilität aufweisen. Der gemessene Sauerstoffgehalt im Permeatstrom beträgt nur wenige ppm und liegt an der Messgrenze des Analysators. Zudem liegen Membranen mit einer Dicke von 2 mm wahrscheinlich außerhalb des Gültigkeitsbereiches der Wagnergleichung,

$$jO_2 = -\frac{RT}{16F^2 L_{Membran}} \cdot \int_{lnp''_{O2}}^{lnp'_{O2}} \frac{\sigma_{ion} \cdot \sigma_{el}}{\sigma_{ion} + \sigma_{el}} dlnp_{O2}$$

mit welcher der Einfluss der Membrandicke auf den Fluss durch eine Membran beschrieben wird. Für die Durchführung der Reaktionen wurde daher eine Membrandicke von 0,5 mm angestrebt und realisiert. In Abbildung 45 ist exemplarisch eine Membran mit 0,7 mm Dicke abgebildet.

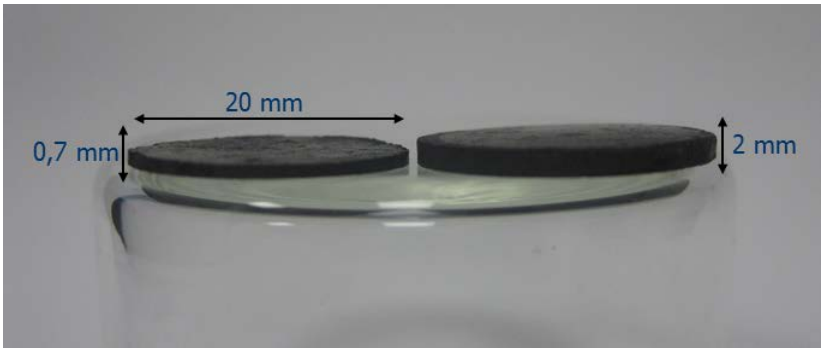


Abbildung 45: Synthetisierte Perowskitmembranen.

Die Überprüfung der Membranen auf Homogänität erfolgte mittels Rasterelektronenmiskroskopie (REM). Es konnte für die Perowskitverbindung $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ gezeigt werden, dass keinerlei Kavitäten bzw. Risse in der Membran zu finden sind (Abbildung 46).

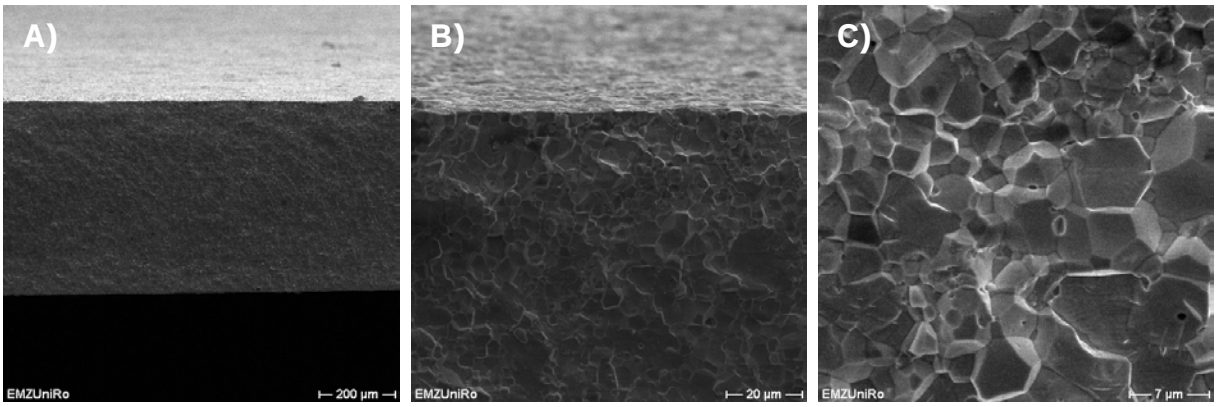


Abbildung 46: REM-Querschnittsaufnahmen einer gesinterten Peowskitmembran ($La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_3$) bei verschiedenen Vergrößerungen (A: 100x, B: 1000x, C: 3000x).

Elementaranalytische Untersuchungen zur Zusammensetzung und zur Detektion von eventuell vorhandenen Verunreinigungen der gesinterten Perwoskitmembranen erfolgten mittels Kopplung von Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX). Die reaktiv gesinterten Perowskitmembranen zeigten keinerlei Verunreinigungen mit Fremdatomen (Abbildung 47).

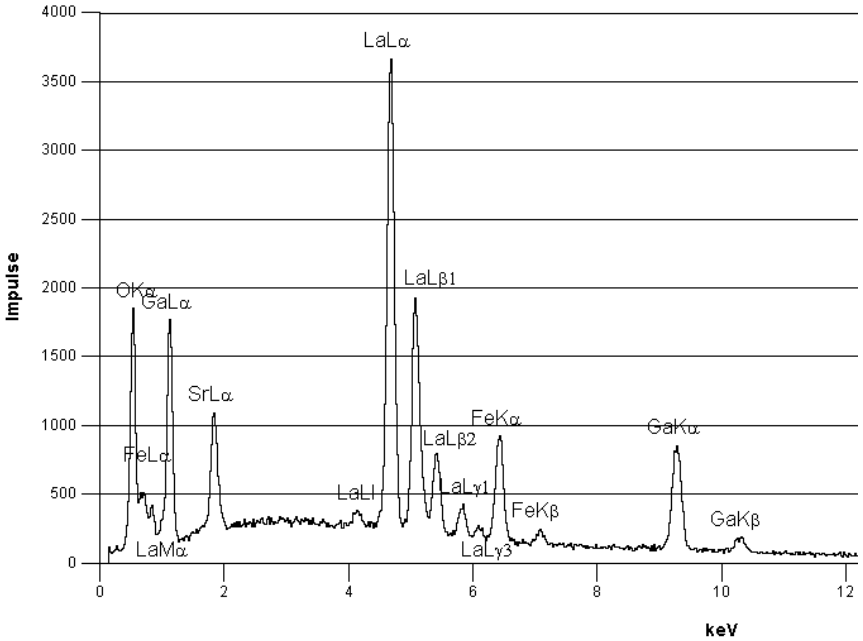


Abbildung 47: EDX-Spektrum einer gesinterten Perowskitmembran ($La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_3$).

Ein neuer, verbesserter Reaktor der Fa. Dudek konnte die stets vorhandene Druckempfindlichkeit der Membranen unter thermischer Belastung nicht lösen. Bei Reaktionsbedingungen war stets ein Bypass an Feed-Sauerstoff zu verzeichnen, so dass die Eignung dichter Perowskitmembranen für die Selektivoxidation nicht nachgewiesen werden konnte.

1.2.8 Realbiogasproben

Zur katalytischen Umsetzung von Real-Biogasproben wurde eine *Laboport Pumpe (KNF Neuberger)* angeschafft. Saugseitig wurden Gasbeutel angeschlossen, druckseitig wird der Volumenstrom über ein Nadelventil geregelt. Der Übergang zu Stahlrohren erfolgt über Schlaucholiven auf der Druckseite. Erste Vorversuche wurden anhand von Realgasproben der Nawaro AG (Güstrow) durchgeführt. Die begrenzte Menge von 40 L im Gasbeutel gestattete jedoch nur eine einmalige Versuchsdurchführung. Diese lieferte Anhaltspunkte für einen positiven Einfluss des im Eduktgas enthaltenen Wassers auf die Formaldehydbildung. Sobald Biogasproben vom Fraunhofer IGB zur Verfügung standen konnten weitere Austestungen durchgeführt werden.

Es wurden mehrere Tests mit realem Biogas durchgeführt (Abbildung 48). Mit zwei Proben wurden am Referenzkatalysator 2,8 Gew.-% V/SBA-15 (50 mg) bei 600 °C und einer GHSV von 360.000 L/kg_{cat}h katalytische Tests zur Selektivoxidation von Methan durchgeführt. Das Molverhältnis von CO_2:CH_4:O_2 im Eduktgas wurde durch Beimischung von CO_2 und O_2 auf 7:2:1 eingestellt, um eine Vergleichbarkeit mit früheren Versuchen der CO_2 Beimischung zu gewährleisten. Beide Gasproben enthielten zudem ca. 1 Vol% H_2O. Eine der Proben enthielt H_2S (200 ppm). Zur Einschätzung einer evtl. durch H_2S und/oder Wasserdampf verursachten Katalysatordesaktivierung wurde bei beiden Versuchen im Anschluss ein Test mit einem Modellbiogas (CO_2:CH_4:O_2 = 7:2:1), das über MFC gemischt wurde, durchgeführt und die Ergebnisse verglichen.

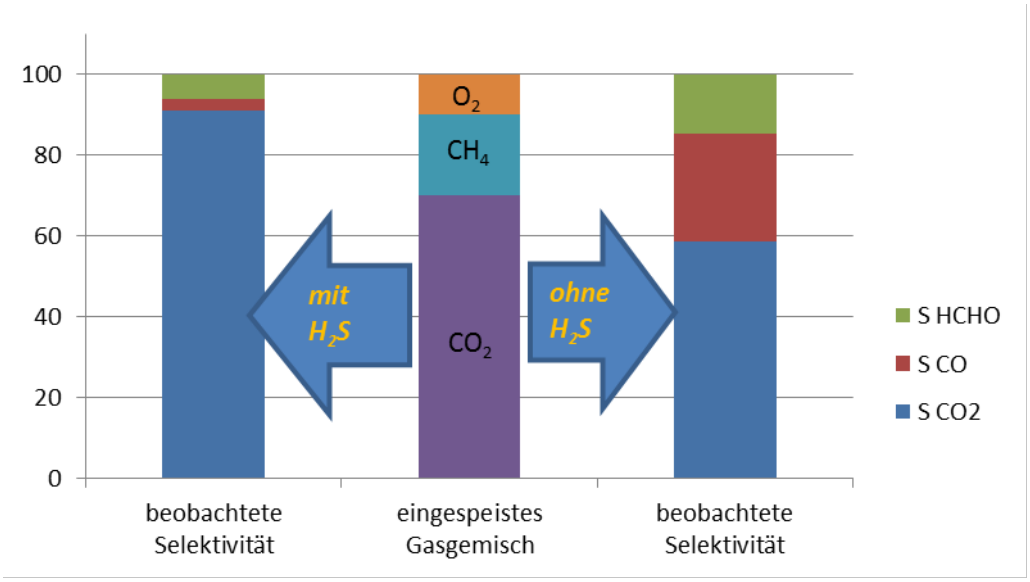


Abbildung 48: Umsetzung von Realgasproben (Zusammensetzung CO_2:CH_4:O_2 = 7:2:1) mit und ohne 200 ppm H_2S; Darstellung der Produktselektivitäten (bezogen auf umgesetztes Methan).

Für die H_2S-haltige Probe wurde ein Methanumsatz von 9% gefunden. Über 90% des umgesetzten Methans reagierten zu CO_2. Die Formaldehydselektivität lag zwischen 5 und 10% (X_{CH4} 9%, S_{HCHO} 5-10%, Y_{HCHO} 0,7%). Die anschließende Messung unter Nutzung des Modellbiogases ergab einen deutlich geringeren Methanumsatz von nur 1%.

Die analog durchgeführte Messung des Biogases ohne H_2S, das ebenfalls durch CO_2-Beimischung auf ein Molverhältnis von CO_2:CH_4:O_2 = 7:2:1 gebracht wurde, ergab einen signifikant niedrigeren Umsatz von nur 3%. 50-60% des umgesetzten Methans reagierten zu CO_2, 25% zu CO. Die Formaldehydbildung war selektiver, ca. 15% Selektivität wurden erreicht. Die Aktivität des Katalysators war im anschließenden Test mit Modellbiogas nahezu unverändert (X_{CH4} 3%, S_{HCHO} 14%, Y_{HCHO} 0,4%).

Der Einfluss von Schwefelwasserstoff als potentielles Katalysatorgift in Beisein von Wasser wurde anhand weiterer Realbiogasproben intensiver untersucht. Eine enthielt 200 ppm Schwefelwasserstoff, eine war frei von Schwefelwasserstoff. Zur Vergleichbarkeit wurden die Proben über MFCs mit Kohlendioxid und Sauerstoff auf das Verhältnis 7: 2: 1 (Kohlendioxid: Methan: Sauerstoff) verdünnt und am V/SBA-15-Katalysator bei 550-690 °C und 360,000 L/kg_{cat}h zur Reaktion gebracht. Das enthaltene Wasser von etwa 1,5 Vol% war in beiden Fällen identisch. Im Ergebnis zeigt sich anhand Abbildung 49 und Abbildung 50 eine deutliche Verringerung der Formaldehydbildung bei Vorhandensein von Schwefelwasserstoff im Eduktgas. Es wurde zudem eine Erhöhung der Gesamtaktivität für die H2S-haltige Probe ermittelt. Zusammenfassend wird deutlich: eine Entschwefelung vor Reaktion ist nötig.

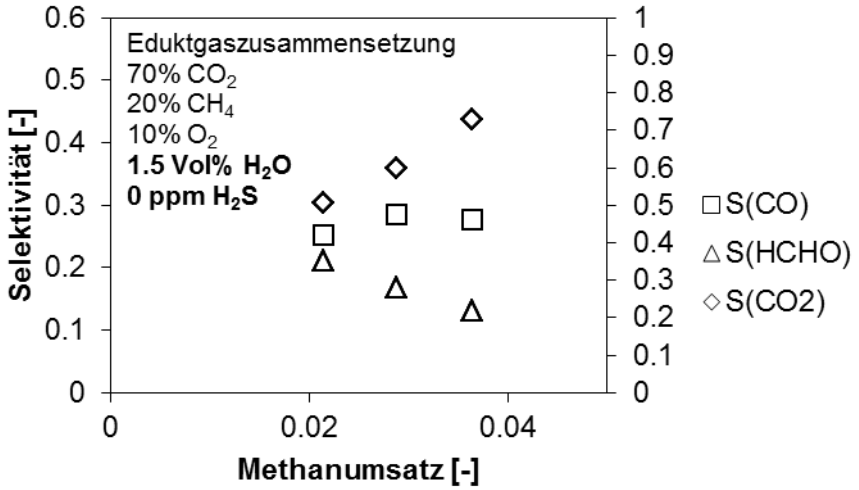


Abbildung 49: Abhängigkeit der Selektivität von Methanumsatz im Beisein von Wasser ohne H_2S.

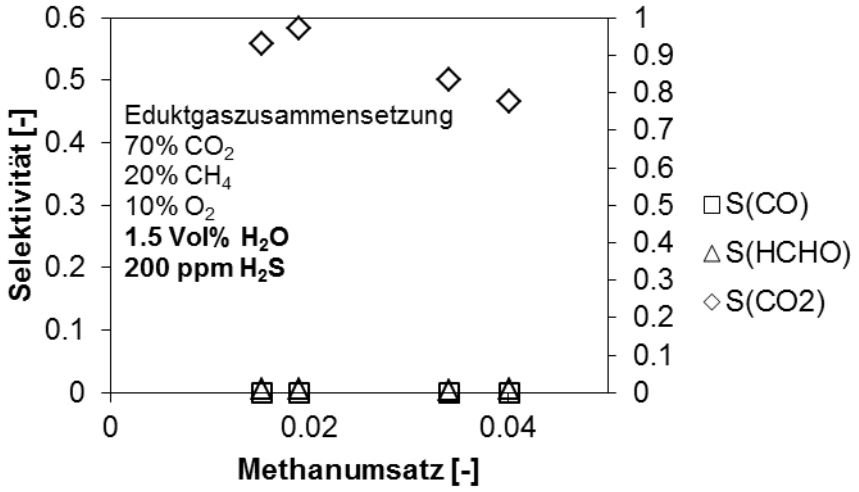


Abbildung 50: Abhängigkeit der Selektivität von Methanumsatz im Beisein von Wasser und H_2S.

Weitere Untersuchung hinsichtlich des Wassereinflusses auf die Reaktion wurden durchgeführt (Abbildung 51). Hierzu wurde der Eduktgasstrom (aus MFC) über einen Sättiger mit Wasser bei Raumtemperatur beladen. Die so erreichten 2.8 Vol% führten zu einer geringfügigen Erhöhung der Formaldehydselektivität. Das Eduktgas muss folglich vor Einsatz in der Reaktion nicht getrocknet werden. Der Test höherer Wassergehalte bleibt von wissenschaftlichem Interesse, ist jedoch aufgrund der geringen zu erwartenden Wasseranteile in Biogasen (Sättigung) für die angedachte Biogasumsetzung nicht relevant. Dies wurde bei der Versuchsplanung berücksichtigt.

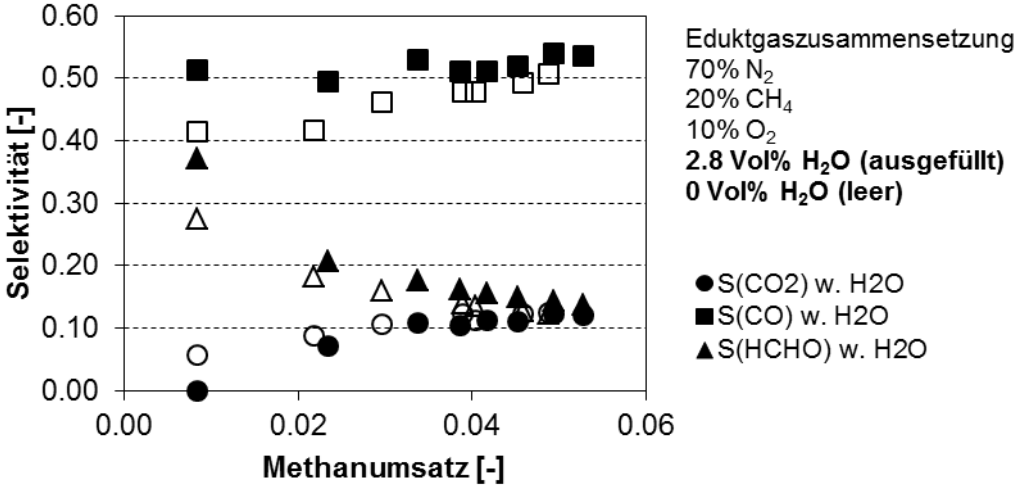


Abbildung 51: Abhängigkeit der Selektivität von Methanumsatz im Beisein von Wasser.

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

In Abbildung 52 sind die Anteile der verschiedenen Positionen des zahlenmäßigen Nachweises dargestellt. Dabei wird in geplante und tatsächliche Ausgaben unterschieden. Insgesamt ist der deutlich größte Anteil der Mittel durch Personalkosten entstanden. Es gab leichte Verschiebungen hinsichtlich der Finanzierung wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Personals zugunsten erstgenannter Personengruppe. Des Weiteren sind etwas höhere Verbrauchsmittelkosten als geplant entstanden.

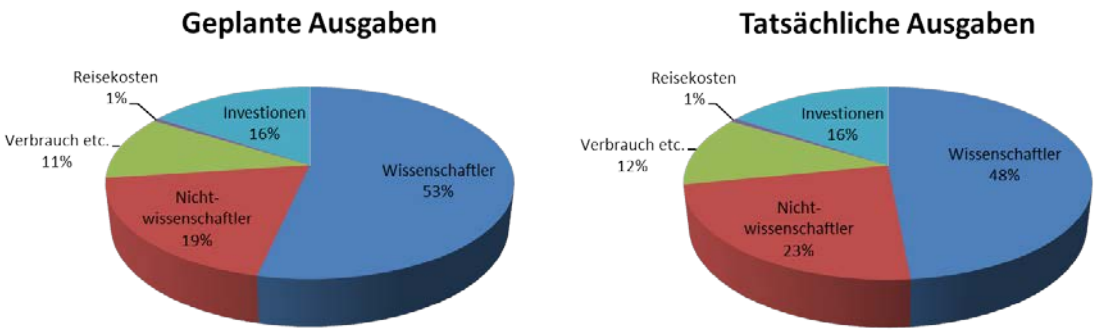


Abbildung 52: Anteile verschiedener Positionen an den Gesamtausgaben.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Alle Arbeitspunkte wurden entsprechend des Projektantrages vollständig abgearbeitet. Die geplanten Arbeiten entsprachen auch den tatsächlich durchgeführten Tätigkeiten. Daher ist die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit gegeben.

Während des Projektes aufgetretene Probleme hinsichtlich der Produktanalytik wurden durch eigene Mittel behoben, indem ein FTIR-Analysator des Typs *Gasmet CX4000* durch eigene Finanzierung beschafft wurde und im Rahmen des Projektes ausnahmslos zum Einsatz kam.

4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse im Hinblick auf den Verwertungsplan

Eine direkte Verwertung der Projektergebnisse durch die Industriepartner war neben der Generierung neuer Erkenntnisse Ziel des Verbundvorhabens. Die im LIKAT erarbeiteten *wissenschaftlich-technischen* Ergebnisse erbrachten eine Reihe neuer Resultate in Bezug auf die Eigenschaften von übergangsmetallhaltigen Katalysatoren in der selektiven Oxidation von Methan. Diese finden sich in zahlreichen Veröffentlichungen wieder sowie wurden auf Fachtagungen der Öffentlichkeit vorgestellt. Ein weiterer Erfolg war die Etablierung der Produktanalytik mittels einer speziellen FTIR-Analytik, die auch über das Projekt hinaus für den weiteren Einsatz schwierigerer Fragestellungen ähnlich gelagerter Art zur Verfügung steht. Aus *wirtschaftlicher* Sicht zeigte sich, dass die Ergebnisse zur Erreichung bestimmter Raum-Zeit-Ausbeuten so erfolgreich waren, dass sie Eingang in die Planungen eines der Projektpartner (Hüttenes-Albertus AG) zur Ergebnisumsetzung finden. Auf Basis der erzielten Ergebnisse wird derzeit von Seiten des Projektpartners Hüttenes-Albertus AG geprüft, ob eine Formaldehydproduktion an einer Biogasanlage neben einer Ligningewinnung installiert werden kann. Gewonnenes Lignin und aus Biogasanteilen erzeugtes Formaldehyd sind die Bestandteile, die die Firma gern in ihre Produktpalette einbringen und im Bereich der Formsande vermarkten möchte.

5. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Geträgerte Vanadiumoxide sind Gegenstand aktueller Untersuchungen zur gezielten Aufklärung von Struktur-Wirkungs-Beziehungen. So konnten Smith et al. Den Einfluss der Oberflächenrauhigkeit des Siliziumoxidträgers mit der Aktivität der Vanadiumzentren korrelieren.[63] Eine gute Übersicht über den aktuellen Stand der Katalysatoren gibt ein Reviewartikel von I. Wachs.[64]

Hinsichtlich der direkten Erzeugung von Methanol aus Methan sind zahlreiche Materialien identifiziert, die stöchiometrisch aber nicht katalytisch agieren. Hinsichtlich eines geschlossenen katalytischen Zyklus´ kann eine aktuelle Arbeit der Gruppe um G. Hutchings als richtungsweisend angesehen werden. Dabei wird allerdings Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel genutzt.[65]

6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Die im LIKAT erarbeiteten Ergebnisse des Projekts wurden in Fachzeitschriften und –tagungen publiziert bzw. als Vortrag oder Poster vorgestellt:

Publikationen:

C. Pirovano, E. Schönborn, V.N. Kalevaru, S. Wohlrab, B. Lücke, A. Martin, “Catalytic partial oxidation of methane over porous silica supported VOx catalysts”, DGMK-Tagungsbericht 2011-2, Proceedings of the DGMK-Conference ‘Catalysis – Innovative Applications in Petrochemistry and Refining”, October 4 - 6, 2011, Dresden, p. 189, ISBN 978-3-941721-17-3.

C. Pirovano, E. Schönborn, S. Wohlrab, N. Kalevaru, A. Martin, “On the performance of porous silica supported VOx catalysts in the selective oxidation of methane”, Catal. Today, 192 (2012) 20-27.

Vorträge und Poster:

E. Schönborn, S. Wohlrab, N. Kalevaru, A. Martin, B. Lücke, On the performance of porous silica supported VOx catalysts in the partial oxidation of methane (Poster), VII International Symposium on group five elements, Riccione, Italy, May 8-11, 2011.

E. Schönborn, S. Wohlrab, V.N. Kalevaru, A. Martin, B. Lücke, „Porous Glass Supported VO_X catalysts - Influence of Pore Sizes on the Oxidation of Methane”, Poster, 2nd Indo-German Catalysis Conference, Rostock, Germany, June 19-22, 2011.

E. Schönborn, S. Wohlrab, V.N. Kalevaru, A. Martin, B. Lücke, “MCM-41 supported catalysts in the partial oxidation of methane” (Poster), EuropaCat X, Glasgow, Scotland, 28 Aug. - 2 Sep. 2011.

C. Pirovano, E. Schönborn, N. Kalevaru, S. Wohlrab, B. Lücke, A. Martin, “Catalytic Partial Oxidation of Methane over Porous Silica Supported VO_X catalysts”, Poster, DGMK Conference “Catalysis – Innovative Applications in Petrochemistry and Refining, Dresden, Germany, October 4-6, 2011.

German-Polish Co-operation Meetings at the BMBF-Stand during POLEKO 2011, “Networks for the Environmental – Innovative Projects for the Future” (Messebeitrag), Biogas for Sustainable Manufacture of Syngas and Oxygenates, November 22-25, 2011, Poznan, Poland

E. Schönborn, P. Wallis, N. Kalevaru, A. Martin, S. Wohlrab, „Selective Oxidation of Methane over VOX Catalysts: Effect of CO_2 admixtures on formaldehyde selectivity" (Poster + highlight-talk), 15. JungChemikerForum 2013, Berlin, 06.-09.03.2012.

E. Schönborn, C. Pirovano, S. Wohlrab, N. Kalevaru, A. Martin, B. Lücke, „Effect of CO2 Admixtures on the Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde over VOX/SBA-15 Catalysts" (Poster), 15th Nordic Symposium on Catalysis, Mariehamn, Aland Islands, Finland, June 10-12, 2012.

E. Schönborn, C. Pirovano, V.N. Kalevaru, S. Wohlrab, A. Martin, „VOX on mesoporous silicas: Influence of Preparation Method and Support on the Oxygenate Selectivity during methane Oxidation" (Poster), 15th Intl. Congress on Catalysis, München, 01.-06. Juli 2012.

A. Martin, "LIKAT at a glance – Research at "Heterogeneously Catalyzed Processes" Department" (Vortrag),King Fahd University of Petroleum & Minerals, Dahran, KSA, Nov 14th, 2012.

E. Schönborn, G. Georgi, N. V. Kalevaru, S. Wohlrab, A. Martin, "VO_x Catalysts Supported on Ti-Functionalized SBA-15 in the Selective Oxidation of Methane" (Poster), 47. Jahrestagung Deutscher Katalytiker (Weimar 03/2014).

P. Wallis, V.N. Kalevaru, E. Schönborn, S. Wohlrab, A. Martin, "Biogas use: Impact of CO_2-admixture on the performance of VOx/SBA-15 catalysts in the selective oxidation of CH_4 to HCHO" (Poster), 47. Jahrestagung Deutscher Katalytiker (Weimar 03/2014).

Im Rahmen des Projektes wurden zwei Dissertationen angefertigt. Die Ergebnisse werden im Rahmen der Dissertationsschriften veröffentlicht.

7. Literaturverzeichnis

[1] S. H. Taylor, J. S. J. Hargreaves, G. J. Hutchings, R. W. Joyner, C. W. Lembacher, The partial oxidation of methane to methanol: An approach to catalyst design, Catal. Today, 42 (1998) 217-224.

[2] R. Palkovits, M. Antonietti, P. Kuhn, A Thomas, F. Schüth, Feste Katalysatoren für die selektive Niedertemperaturoxidation von Methan zu Methanol, Angew. Chem., 121 (2009) 7042-7045.

[3] N.R. Foster, Direct catalytic oxidation of methane to methanol — a review, Appl. Catal., 19 (1985) 1-11.

[4] G.A. Olah, A. Goeppert, G.K. Surya Prakash, Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy, Wiley-VCH 2009 Weinheim.

[5] S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor, H.L. Miller, Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change in, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.

[6] A.P.V. Soares, M.F. Portela, Methanol selective oxidation to formaldehyde over iron-molybdate catalysts, Catalysis Reviews-Science and Engineering, 47 (2005) 125-174.

[7] H.W. Vohr, Toxikologie: Band 2 - Toxikologie der Stoffe, Wiley, 2012.

[8] A. Holmen, Direct conversion of methane to fuels and chemicals, Catal. Today, 142 (2009) 2-8.

[9] M.C. Alvarez-Galvan, N. Mota, M. Ojeda, S. Rojas, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, Direct methane conversion routes to chemicals and fuels, Catal. Today, 171 (2011) 15-23.

[10] R. Pitchai, K. Klier, Partial Oxidation of Methane, Catalysis Reviews, 28 (1986) 13-88.

[11] A.V. de Vekki, S. Marakaev, Catalytic partial oxidation of methane to formaldehyde, Russ. J. Appl. Chem., 82 (2009) 521-536.

[12] J.C. Mackie, Partial Oxidation of Methane: The Role of the Gas Phase Reactions, Catalysis Reviews, 33 (1991) 169-240.

[13] R. Becerra, I.W. Carpenter, R. Walsh, Time-Resolved Studies of the Kinetics of the Reactions of CHO with HI and HBr: Thermochemistry of the CHO Radical and the C−H Bond Strengths in CH2O and CHO, The Journal of Physical Chemistry A, 101 (1997) 4185-4190.

[14] G.A. Foulds, B.F. Gray, Homogeneous gas-phase partial oxidation of methane to methanol and formaldehyde, Fuel Process. Technol., 42 (1995) 129-150.

[15] V. Arutyunov, V. Basevich, V. Vedeneev, Direct high-pressure gas-phase oxidation of natural gas to methanol and other oxygenates, Russ. Chem. Rev., 65 (1996) 197.

[16] H.D. Gesser, N.R. Hunter, A review of C-1 conversion chemistry, Catal. Today, 42 (1998) 183-189.

[17] W. Feng, F.C. Knopf, K.M. Dooley, Effects of pressure, third bodies, and temperature profiling on the noncatalytic partial oxidation of methane, Energy Fuels, 8 (1994) 815-822.

[18] M.M. Koranne, J.G. Goodwin, G. Marcelin, Partial Oxidation of Methane over Silica- and Alumina-Supported Vanadia Catalysts, J. Catal., 148 (1994) 388-391.

[19] G.N. Kastanas, G.A. Tsigdinos, J. Schwank, Selective oxidation of methane over vycor glass, quartz glass and various silica, magnesia and alumina surfaces, Applied Catalysis, 44 (1988) 33-51.

[20] A. Parmaliana, F. Arena, F. Frusteri, A. Martínez-Arias, M. López Granados, J.L.G. Fierro, Effect of Fe-addition on the catalytic activity of silicas in the partial oxidation of methane to formaldehyde, Applied Catalysis A: General, 226 (2002) 163-174.

[21] T. Kobayashi, K. Nakagawa, K. Tabata, M. Haruta, Partial oxidation of methane over silica catalysts promoted by 3d transition metal ions, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1994) 1609-1610.

[22] T. Ono, M. Nakamura, K. Unno, A. Oyun, J. Ohnishi, M. Kataoka, K. Fujio, Partial oxidation of CH4 over Al/silica catalysts using molecular oxygen, J. Mol. Catal. A: Chem., 285 (2008) 169-175.

[23] F. Arena, G. Gatti, G. Martra, S. Coluccia, L. Stievano, L. Spadaro, P. Famulari, A. Parmaliana, Structure and reactivity in the selective oxidation of methane to formaldehyde of low-loaded FeOx/SiO2 catalysts, J. Catal., 231 (2005) 365-380.

[24] N.D. Spencer, C.J. Pereira, V2O5□SiO2-catalyzed methane partial oxidation with molecular oxygen, J. Catal., 116 (1989) 399-406.

[25] F. Martín-Jiménez, J.M. Blasco, L.J. Alemany, M.A. Bañares, M. Faraldos, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, A highly active silica(silicon)-supported vanadia catalyst for C1 oxygenates and hydrocarbon production from partial oxidation of methane, Catal. Lett., 33 (1995) 279-289.

[26] G. Du, S. Lim, Y. Yang, C. Wang, L. Pfefferle, G.L. Haller, Catalytic performance of vanadium incorporated MCM-41 catalysts for the partial oxidation of methane to formaldehyde, Applied Catalysis A: General, 302 (2006) 48-61.

[27] V. Fornés, C. López, H.H. López, A. Martínez, Catalytic performance of mesoporous VOx/SBA-15 catalysts for the partial oxidation of methane to formaldehyde, Applied Catalysis A: General, 249 (2003) 345-354.

[28] H. Berndt, A. Martin, A. Brückner, E. Schreier, D. Müller, H. Kosslick, G.U. Wolf, B. Lücke, Structure and Catalytic Properties of VOx/MCM Materials for the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde, J. Catal., 191 (2000) 384-400.

[29] L.D. Nguyen, S. Loridant, H. Launay, A. Pigamo, J.L. Dubois, J.M.M. Millet, 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, J. Catal., 237 (2006) 38-48.

[30] N.D. Spencer, Partial oxidation of methane to formaldehyde by means of molecular oxygen, J. Catal., 109 (1988) 187-197.

[31] T. Sugino, A. Kido, N. Azuma, A. Ueno, Y. Udagawa, Partial oxidation of methane on silica-supported silicomolybdic acid catalysts in an excess amount of water vapor, J. Catal., 190 (2000) 118-127.

[32] F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana, N. Giordano, Temperature-programmed reaction: A powerful and reliable method for catalyst testing in the partial oxidation of methane to formaldehyde, Applied Catalysis A: General, 125 (1995) 39-59.

[33] Y. Yamada, A. Ueda, H. Shioyama, T. Kobayashi, High throughput experiments on methane partial oxidation using molecular oxygen over silica doped with various elements, Applied Catalysis A: General, 254 (2003) 45-58.

[34] M.A. Bañares, L.J. Alemany, M. López Granados, M. Faraldos, J.L.G. Fierro, Partial oxidation of methane to formaldehyde on silica-supported transition metal oxide catalysts, Catal. Today, 33 (1997) 73-83.

[35] A. Parmaliana, F. Arena, Working Mechanism of Oxide Catalysts in the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde. I. Catalytic Behaviour of SiO2, MoO3/SiO2, V2O5/SiO2, TiO2, and V2O5/TiO2Systems, J. Catal., 167 (1997) 57-65.

[36] N. Ohler, A.T. Bell, Study of the elementary processes involved in the selective oxidation of methane over MoOx/SiO2, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 2700-2709.

[37] P.J. Wiezevich, P.K. Frolich, Direct Oxidation of Saturated Hydrocarbons at High Pressures, Industrial & Engineering Chemistry, 26 (1934) 268-276.

[38] G.O. Alptekin, A.M. Herring, D.L. Williamson, T.R. Ohno, R.L. McCormick, Methane partial oxidation by unsupported and silica supported iron phosphate catalysts - Influence of reaction conditions and co-feeding of water on activity and selectivity, J. Catal., 181 (1999) 104-112.

[39] K.J. Zhen, C.W. Teng, Y.L. Bi, Partial oxidation of methane over phosphate, React. Kinet. Catal. Lett., 34 (1987) 295-301.

[40] K. Otsuka, Y. Wang, PARTIAL OXIDATION OF METHANE WITH N2O OVER FE2(MOO4)3 CATALYST, Catal. Lett., 24 (1994) 85-94.

[41] K. Otsuka, Y. Wang, I. Yamanaka, A. Morikawa, KINETIC-STUDY OF THE PARTIAL OXIDATION OF METHANE OVER FE2(MOO4)3 CATALYST, Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 89 (1993) 4225-4230.

[42] A.S. Chellappa, D.S. Viswanath, Partial Oxidation of Methane Using Ferric Molybdate Catalyst, Ind. Eng. Chem. Res., 34 (1995) 1933-1940.

[43] J.D. Del Rio, G.A. Duran, A.O. Londono, F.J. Sanchez, C.A.G. Fajardo, Partial oxidation of methane to formaldehyde on MoO3, Fe2O3 and ferromolybdenum catalysts, Ing. Invest., 27 (2007) 19-24.

[44] N. Ohler, A.T. Bell, Selective oxidation of methane over MoOx/SiO2: isolation of the kinetics of reactions occurring in the gas phase and on the surfaces of SiO2 and MoOx, J. Catal., 231 (2005) 115-130.

[45] F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana, Modelling the partial oxidation of methane to formaldehyde on silica catalyst, Applied Catalysis A: General, 197 (2000) 239-246.

[46] J. Łojewska, B. Źrałka, W. Makowski, R. Dziembaj, Promoting methane partial oxidation: homogenous additives impact on formaldehyde yield on vanadia catalyst, Catal. Today, 101 (2005) 73-80.

[47] J. Zhang, V. Burklé-Vitzthum, P.M. Marquaire, NO2-promoted oxidation of methane to formaldehyde at very short residence time. Part I: Experimental results, Chem. Eng. J. (Lausanne), 189–190 (2012) 393-403.

[48] T. Takemoto, K. Tabata, Y. Teng, L.-X. Dai, E. Suzuki, Selective oxidation of methane in CH4–O2–NO2 over MoO3, Catal. Today, 71 (2001) 47-53.

[49] H.J.F. Stroud, Improvements in or relating to the oxidation of gases which consist principally of hydrocarbons, in, British Gas Corporation, United Kingdom, 1971.

[50] H.F. Liu, R.S. Liu, K.Y. Liew, R.E. Johnson, J.H. Lunsford, Partial oxidation of methane by nitrous oxide over molybdenum on silica, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 4117-4121.

[51] N.D. Spencer, C.J. Pereira, R.K. Grasselli, The effect of sodium on the MoO3□SiO2-catalyzed partial oxidation of methane, J. Catal., 126 (1990) 546-554.

[52] S. Chempath, A.T. Bell, A DFT study of the mechanism and kinetics of methane oxidation to formaldehyde occurring on silica-supported molybdena, J. Catal., 247 (2007) 119-126.

[53] N.D. Spencer, C.J. Pereira, Partial oxidation of CH4 to HCHO over a MoO3-SiO2 catalyst: A kinetic study, AIChE J., 33 (1987) 1808-1812.

[54] M.D. Amiridis, J.E. Rekoske, J.A. Dumesic, D.F. Rudd, N.D. Spencer, C.J. Pereira, Simulation of methane partial oxidation over silica-supported MoO3 and V2O5, AIChE J., 37 (1991) 87-97.

[55] P. Mars, D.W. van Krevelen, Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts, Chem. Eng. Sci., 3, Supplement 1 (1954) 41-59.

[56] M.A. Banares, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, J.L.G. Fierro, Mechanistic Aspects of The Selective Oxidation of Methane to C1-Oxygenates Over MoO3/SiO2 Catalysts in A Single Catalytic Step, in: F.S. L. Guczi, T. P (Eds.) Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier, 1993, pp. 1131-1144.

[57] Daniel A. Ruddy, Nicholas L. Ohler, Alexis T. Bell, T. Don Tilley, Thermolytic molecular precursor route to site-isolated vanadia–silica materials and their catalytic performance in methane selective oxidation, Journal of Catalysis 238 (2006) 277–285

[58] C. Hess, I. Drake, J. Hoefelmeyer, T. Tilley, A. Bell, Partial Oxidation of Methanol Over Highly Dispersed Vanadia Supported on Silica SBA-15, Catalysis Letters, 105 (2005) 1-8.

[59] C. Hess, J.D. Hoefelmeyer, T.D. Tilley, Spectroscopic Characterization of Highly Dispersed Vanadia Supported on SBA-15, The Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 9703-9709.

[60] G. Busca, The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods. An attempt at systematization, Phys. Chem. Chem. Phys., 1 (1999) 723-736.

[61] G. Busca, Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts, Catalysis Today, 41 (1998) 191-206.

[62] M. Lion, M. Maache, J.C. Lavalley, G. Ramis, G. Busca, P.F. Rossi, V. Lorenzelli, FT-IR study of the brønsted acidity of phosphated and sulphated silica catalysts, Journal of Molecular Structure, 218 (1990) 417-422.

[63] M. A. Smith, A. Zoelle, Y. Yang, R. M. Rioux, N. G. Hamilton, K. Amakawa, P. K. Nielsen, A. Trunschke, Surface roughness effects in the catalytic behavior of vanadia supported on SBA-15, J. Catal., 312 (2014), 170-178.

[64] I. E. Wachs, Catalysis science of supported vanadium oxide catalysts, Dalton Transactions,42 (2013), 11762-11769.

[65] M. H. AbuRahim, M. M. Forde, R. L. Jenkins, C. Hammond, Q. He, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, A. F. Carley, S. H. Taylor, D. J. Willock, D. M. Murphy, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, Oxidation of Methane to Methanol with Hydrogen Peroxide Using Supported Gold–Palladium Alloy Nanoparticles, Angew. Chem., 125 (2013), 1318-1322.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN **geplant**	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) **Schlussbericht**
3. Titel **Verbundvorhaben NAWAROs: Energetisch-stoffliche Verwertung von Kulturpflanzen; Ligninabtrennung, Fermentation und partielle Oxidation** **Teilvorhaben: Oxidation von Methan und Methan/Kohlendioxid-Gemischen zu Oxygenaten**	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] **Martin, Andreas** **Wohlrab, Sebastian**	5. Abschlussdatum des Vorhabens **31.12.2013** 6. Veröffentlichungsdatum 7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) **Leibniz-Institut für Katalyse e.V.** **Albert-Einstein-Str. 29a** **18059 Rostock** **Deutschland**	9. Ber. Nr. Durchführende Institution **keine Angaben** 10. Förderkennzeichen **03SF0362E** 11. Seitenzahl **73**
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben **65** 14. Tabellen **6** 15. Abbildungen **52**
16. Zusätzliche Angaben **keine Angaben**	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) **keine Angaben**	
18. Kurzfassung **Das übergeordnete Ziel des Vorhabens war, die Gesamteffizienz (Rohstoff- und Energieeffizienz) und die Wirtschaftlichkeit der Biogasproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen (NaWaRos) durch zusätzliche Wertschöpfungsmöglichkeiten zu verbessern, insbesondere unter dem Gesichtspunkt der kombinierten, integrierten stofflich-energetischen Nutzung der Kulturpflanzen sowie der Produktverwertung. Das Teilvorhaben zielte deshalb auf die stoffliche Verwertung von Biogasanteilen durch katalytische Oxidation von Methan bzw. Methan/CO2-Gemischen zu Oxygenaten wie Formaldehyd und/oder Methanol, die im Falle der Gewinnung von Methanol als flüssiger Energieträger leichter transportiert werden oder vor Ort zum Betanken einer entsprechend ausgerüsteten Fahrzeugflotte dienen könnten. Die vom LIKAT zu bearbeitenden Aufgaben konzentrierten sich im Rahmen des Gesamtprojekts auf die Synthese geeigneter Katalysatoren, deren intensive Charakterisierung, die Erarbeitung einer tragfähigen Analytik sowie die oxidative Umsetzung von Methan in Gegenwart von Sauerstoff und/oder Kohlendioxid zu Formaldehyd und/oder Methanol in Durchfluss- bzw. Membranreaktoren. Neben Katalysetests mit Modellgasen (CH4, CO2, O2, Inertgas) wurden mehrere Tests mit realem Biogas durchgeführt. Ein deutlicher Einfluss von Schwefelwasserstoff als potentielles Katalysatorgift wurde gefunden, es zeigte sich eine deutliche Verringerung der Formaldehydbildung bei Vorhandensein von Schwefelwasserstoff im Eduktgas. Mit schwefelfreien Rohbiogas (CO2+CH4) wurden dagegen die die effektivsten Ergebnisse erzielt. Mit einer Raum-Zeit-Ausbeute von ca. 3 kg Formaldehyd pro Stunde und kg Katalysator wurde das Projektziel erreicht. Mit der Möglichkeit der industriellen Umsetzung kann der Einsatz von erneuerbaren Rohstoffen ausgebaut werden.**	
19. Schlagwörter **nachwachsende Rohstoffe, Biogas, Methan, Formaldehyd, Selektivoxidation, Membrantechnologie**	
20. Verlag **keine Angaben**	21. Preis **keine Angaben**

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN **planned**	2. type of document (e.g. report, publication) **final report**
3. title **Joint research project NAWAROs: Energy-recycling of crop plants; separation of lignin, fermentation and partial oxidation** **Sub-project: Oxidation of methane and methane / carbon dioxide mixtures to oxygenates**	
4. author(s) (family name, first name(s)) **Martin, Andreas** **Wohlrab, Sebastian**	5. end of project **31st Dec 2013** 6. publication date 7. form of publication
8. performing organization(s) (name, address) **Leibniz Institute for Catalysis** **Albert-Einstein-Str. 29a** **18059 Rostock** **Germany**	9. originator's report no. **not specified** 10. reference no. **03SF0362E** 11. no. of pages **73**
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references **65** 14. no. of tables **6** 15. no. of figures **52**
16. supplementary notes **not specified**	
17. presented at (title, place, date) **not specified**	
18. abstract **The main objective of the project was to increase the overall efficiency (raw materials and energy efficiency) and the economics of biogas production from renewable resources. This should be reached by additional valorization of intermediate products like lignin and raw biogas. The sub-project aimed therefore to the utilization of biogas proportions by catalytic oxidation of methane or methane / CO2 mixtures to oxygenates such as formaldehyde and / or methanol, which are transported more easily in the case of recovery of methanol as a liquid energy carrier or on-site usage for fueling a relevant vehicle fleet. The tasks to be processed by LIKAT focused in the context of the overall project on the synthesis of suitable catalysts whose intense characterization, the preparation of a suitable analytics, and the oxidative conversion of methane in the presence of oxygen and / or carbon dioxide to formaldehyde and / or methanol in flow and membrane reactors. In addition to catalysis tests with model gases (CH4, CO2, O2, inert gas), several tests were conducted with real biogas. A clear influence of hydrogen sulfide as a potential catalyst poison was found; it showed a significant reduction in the formation of formaldehyde in the presence of hydrogen sulfide in the feed gas. With sulfur-free crude biogas (CO2 + CH4), however, best results with respect to space-time-yields of formaldehyde were obtained. With a space-time yield of about 3 kg of formaldehyde per hour and kg catalyst, the project goal was achieved. With the possibility of industrial implementation, the use of renewable raw materials can be developed.**	
19. keywords **renewable resources, biogas, methane, formaldehyde, selective oxidation, membrane technology**	
20. publisher **not specified**	21. price **not specified**