

Ein unkonventionelles Katalysatorsystem auf der Basis von ZrO_2 für die Propandehydrierung: Konzept, Synthese und aktive Zentren

Tatyana Otroshchenko, Sergey Sokolov, Mariana Stoyanova, Vita A. Kondratenko, Uwe Rodemerck, David Linke und Evgenii V. Kondratenko*

Abstract: Die nichtoxidative Dehydrierung von Propan zu Propen ist ein etablierter großtechnischer Prozess. Allerdings gibt es Verbesserungsbedarf, vor allem bei den verwendeten Katalysatoren: So sind Chromverbindungen toxisch, Pt ist teuer, und die Katalysatorstabilität könnte verbessert werden. In dieser Arbeit beschreiben wir einen wissensbasierten Ansatz für die Entwicklung von unkonventionellen Katalysatoren, die auf Metalloxiden mit einer spezifischen Defektstruktur basieren; ein Beispiel dafür ist mit anderen Metalloxiden dotiertes ZrO_2 . Unsere Hypothese, dass koordinativ ungesättigte Zr-Kationen als aktive Zentren für die Propandehydrierung wirken, wurde durch umfassende Charakterisierung gestützt. Ihre Konzentration kann durch die Art des Promotors und/oder durch Aufbringen winziger Mengen an hydrieraktiven Metallen eingestellt werden. Ein nach dieser Herangehensweise entwickelter $\text{Cu}(0.05 \text{ Gew.-%})/\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ -Katalysator zeigte in einem 240 Stunden dauernden Langzeitexperiment mit 60 Dehydrier-Regenerier-Zyklen im Temperaturbereich von 550 bis 625 °C eine mit Industriekatalysatoren vergleichbare Aktivität und Stabilität.

Propan, ein Grundstoff für die Herstellung von Polymeren, Lösungsmitteln, Farbstoffen, Fasern und Medikamenten, wird hauptsächlich aus Rohöl hergestellt. Angesichts der begrenzten Ölreserven und des steigenden Propanbedarfs könnte die Produktion aus Schiefergas, das hauptsächlich aus Methan und geringeren Mengen Ethan und Propan besteht,^[1] eine ökonomisch sinnvolle Alternative werden.^[2] Einen Weg, um Propan zu Propen umzusetzen, stellt die nichtoxidative Propandehydrierung (PDH) dar. Sie ist ein erfolgreiches Beispiel für die Nutzung eines neuen Rohstoffes in der chemischen Industrie.^[3] Nach diesem Verfahren wurden 2012 5 Mio t Propan bei einer Gesamtproduktion von 80 Mio t hergestellt.^[3d] Es wird erwartet, dass sich diese Menge zukünftig noch erhöhen wird, da gegenwärtig mehrere neue Anlagen gebaut werden.^[4] Die kommerziell angebotenen Katalysatoren auf der Basis von CrO_x oder Pt-Sn auf Al_2O_3 -Trägern haben den Nachteil, entweder toxisch oder teuer zu sein. Deshalb wurde seit einigen Jahrzehnten versucht, alternative Katalysatoren auf der Basis von geträgertem V_2O_5 ,

Ga_2O_3 oder MoO_3 zu entwickeln.^[3d] Kürzlich berichteten Weckhuysen und Mitarbeiter über einen neuen Katalysator, der die zwei bekannten Dehydrierkomponenten Pt und Ga_2O_3 auf dem Träger Al_2O_3 kombiniert.^[5] Sie nehmen an, dass das Edelmetall bei der Rekombination der H-Atome hilft und so die für die Dehydrierung zuständigen Ga^{3+} -Zentren wiederherstellt. In einem Langzeittest über 150 PDH-Regenerierzyklen verlor dieser Katalysator in den ersten 20 Zyklen etwa 30 % seiner Anfangsaktivität und arbeitete danach auf stabilem Niveau. Insgesamt kann man feststellen, dass das traditionelle Konzept der aktiven Zentren in geträgerten Metallen oder Metalloxiden nur einen begrenzten Fortschritt in Hinblick auf die Entwicklung neuer Katalysatoren ergab.

Hier stellen wir einen alternativen Typ eines PDH-Katalysators vor, der aus unkonventionellen Elementen besteht, und in dem Gitterdefekte des Trägermaterials als aktive Zentren fungieren. Unsere Arbeitshypothese ging davon aus, dass Metalloxide, die ihren Oxidationszustand normalerweise nicht ändern, aber eine hohe Gittersauerstoffbeweglichkeit besitzen, unter PDH-Reaktionsbedingungen solche Defekte aufweisen können. Ein typischer Vertreter ist ZrO_2 , das mit anderen Metalloxiden dotiert ist.^[6] ZrO_2 ist auch bereits als Trägermaterial für die PDH-aktiven Spezies Pt, CrO_x oder Ga_2O_3 benutzt worden,^[3d] jedoch war die Beladung zu hoch, um die Aktivität des Trägermaterials selbst zu erkennen. Durch mechanistische Untersuchungen gelangten wir zu der Schlussfolgerung, dass koordinativ ungesättigte Zr-Kationen (Zr_{kus}) als aktive Zentren fungieren, die in ihrer Aktivität und Selektivität mit industriell eingesetzten CrO_x -basierten Katalysatoren vergleichbar sind. Mit dieser Arbeit wird die generelle Wichtigkeit von koordinativ ungesättigten Kationen in der Katalyse allgemein und der Alkandehydrierung im Besonderen bestätigt.^[3d,7] Außerdem erarbeiteten wir grundlegende Prinzipien für die Steuerung der Konzentration solcher Zentren. Dabei ist wichtig zu erwähnen, dass dispers auf Trägern wie SiO_2 oder $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ verteiltes ZrO_2 viel weniger aktiv ist als die Zr_{kus} -Zentren auf der Oberfläche von ungeträgertem ZrO_2 . Die gewonnenen Erkenntnisse können bei der Optimierung solcher Katalysatorsysteme helfen und dazu motivieren, auch andere Materialien mit hoher Oberflächenreduzierbarkeit auf ihre Eignung für die PDH zu untersuchen.

Zunächst wählten wir verschiedene Metalloxide, die sich in ihrer Oberflächen-Sauerstoffbeweglichkeit unterscheiden:^[8] SiO_2 , Al_2O_3 , $10\text{Si}90\text{AlO}_x$ (10 Gew.-% SiO_2 in Al_2O_3), $40\text{Si}60\text{AlO}_x$ (40 Gew.-% SiO_2 in Al_2O_3) und LaZrO_x (10 Gew.-% La_2O_3 in kubischem ZrO_2). Um ihre Reduzierbarkeit zu erhöhen, wurden sie mit Lösungen von vorgefertigten^[9]

[*] T. Otroshchenko, Dr. S. Sokolov, Dr. M. Stoyanova, Dr. V. A. Kondratenko, Dr. U. Rodemerck, Dr. D. Linke, Priv.-Doz. Dr. E. V. Kondratenko
Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29A, 18059 Rostock (Deutschland)
E-Mail: evgenii.kondratenko@catalysis.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201508731> zu finden.

Nanopartikeln (NPs) von Pt, Rh oder Ru mit Durchmessern von 1.1–1.5 nm und einer engen Größenverteilung (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen) imprägniert. Um gleiche Metalloberflächen zu erhalten (ca. $0.2 \text{ m}^2_{\text{Metall}}/\text{g}_{\text{Träger}}$, berechnet nach Lit. [10]), wurden Beladungen von 0.1 Gew.-% für Pt und 0.05 Gew.-% für Rh und Ru verwendet. Abbildung 1A zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit der Propenbildung, $r(\text{C}_3\text{H}_6)$, für geträgerte Katalysatoren und reine Trägermaterialien.

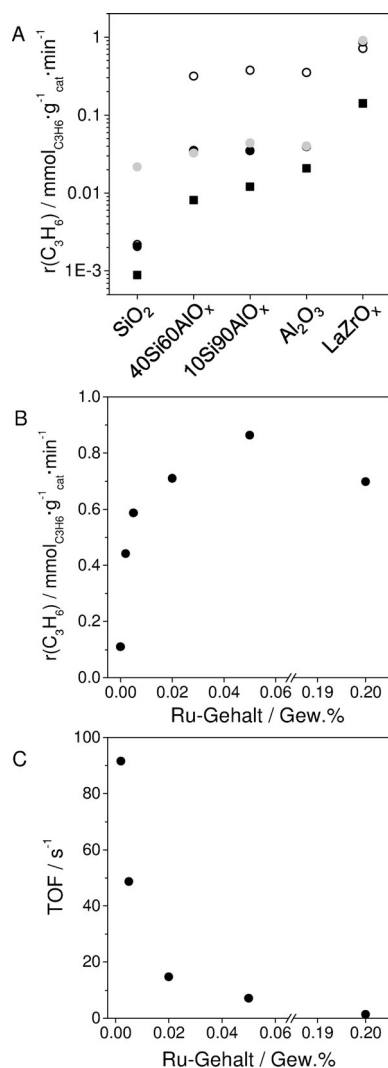


Abbildung 1. A) Propenbildungsgeschwindigkeit, $r(\text{C}_3\text{H}_6)$, an reinen Trägermaterialien (■) und an geträgerten Pt- (weißer ○), Rh- (grauer ●) und Ru-NPs (schwarzer ●). B) Bildungsgeschwindigkeit und C) TOF als Funktion des Ru-Gehaltes in Ru/LaZrO_x . Testbedingungen: 550°C , $\text{C}_3\text{H}_8:\text{N}_2 = 40:60$, $\text{WHSV} = 23.6 \text{ h}^{-1}$.

Um sicherzustellen, dass die Edelmetalle in metallischem Zustand vorliegen, wurden alle Katalysatoren und Träger vor der Reaktion bei 550°C im H_2 -Strom reduziert. Die reinen Träger zeigten eine höhere Aktivität, wenn ihre Metall-Sauerstoff-Bindungsstärke geringer war, waren aber deutlich weniger aktiv als die entsprechenden Katalysatoren mit Edelmetall-NPs. SiO_2 - Al_2O_3 -basierte Katalysatoren mit ge-

träagerten Ru- oder Rh-NPs ergaben geringere $r(\text{C}_3\text{H}_6)$ als die entsprechenden Pt-haltigen Katalysatoren. Diese Aktivitätsreihenfolge änderte sich jedoch, wenn die Metalle auf LaZrO_x geträgert wurden. Es ist bemerkenswert, dass reines LaZrO_2 mit der schwächsten Metall-O-Bindung unter den Trägermaterialien eine höhere Aktivität zeigte als SiO_2 - Al_2O_3 mit Ru- oder Rh-NPs und nur etwas weniger aktiv als Pt/SiO_2 - Al_2O_3 war. Um die Ursachen der hohen Aktivität der LaZrO_x -Katalysatoren zu ergründen, testeten wir weitere Katalysatoren mit Ru-Beladungen zwischen 0.002 und 0.2 Gew.-%. Die Propenbildungsgeschwindigkeit (Abbildung 1B) und Propenselektivität (Abbildung S2) verliefen über Maxima bei Ru-Gehalten von 0.05 und 0.005 Gew.-%.

Die auf ein Oberflächenmetallatom bezogene effektive Aktivität (turnover frequency, TOF) der Propenbildung sank mit der Ru-Beladung (Abbildung 1C). Da alle Katalysatoren die gleichen 1.1 nm Ru-NPs enthielten, können weder Metall-Träger-Wechselwirkungen noch die Partikelgröße einen Einfluss auf die TOF haben. Deshalb folgern wir, dass Ru nicht direkt für die hohe Aktivität von Ru/LaZrO_x verantwortlich ist. Wir nehmen stattdessen an, dass Zr_{kus} , d. h. Zr-Kationen, die sich in dichter Nachbarschaft zu Sauerstoffionenfehlstellen befinden, die katalytisch aktiven Zentren sind. Weiter schlagen wir vor, dass die Ru-NPs an der Bildung von adsorbierten H-Spezies beteiligt sind, welche Sauerstoffionen aus dem Gitter des LaZrO_x in Form von H_2O entfernen und so Zr_{kus} -Zentren bilden. Diese Annahme wird indirekt dadurch bestätigt, dass die Anfangsaktivität von oxidierten Katalysatoren niedriger war als die von reduzierten Proben und dann mit der Zeit anstieg (Abbildung S3).

Die Bildung von Anionenfehlstellen im Gitter des LaZrO_x nach Reduktion in H_2 bei 550°C , die ein direkter Hinweis auf Zr_{kus} ist, wurde experimentell mittels Elektronenspinresonanz nachgewiesen (Abbildung S4). Um die Konzentration dieser Fehlstellen zu bestimmen, wurden zeitaufgelöste O_2 -Pulseexperimente im Vakuum durchgeführt (im TAP-Reaktor; temporal analysis of products).^[11] Durch die geringe Pulsgröße von 0.1 nmol ist diese Technik besonders gut dafür geeignet. Aus der Menge an aufgenommenem O_2 (Abbildung S5) wurde unter der Annahme, dass ein O_2 -Molekül zwei Fehlstellen auffüllt, die Konzentration der Anionenfehlstellen abgeschätzt. Die Werte für LaZrO_2 ohne Ru und mit Ru-Beladungen von 0.002, 0.005 und 0.05 Gew.-% betragen 2.4×10^{16} , 4.6×10^{16} , 1.2×10^{18} und 1.0×10^{19} Zentren pro Gramm. Es kann nicht völlig ausgeschlossen werden, dass auch Fehlstellen aus dem Innern des LaZrO_x bei der Titration mit erfasst wurden. Kontrollexperimente mit $\text{Ru}/40\text{Si}60\text{AlO}_x$, das die gleichen Ru-NPs auf einem nichtreduzierbaren Träger enthält, beweisen, dass der Sauerstoff nicht durch Oxidation von Ru zu RuO_2 verbraucht wurde.

Um unsere Hypothese zur Natur der aktiven Zentren zu validieren, wurde die Propenbildungsgeschwindigkeit an LaZrO_x , Ru/LaZrO_x und Rh/LaZrO_x bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Ziel war es zu überprüfen, ob die scheinbare Aktivierungsenergie (E_a) der Propenbildung von der Anwesenheit und Art des Edelmetalls abhängt. In einer ersten Serie von Experimenten wurden die Katalysatoren bei 575°C vorreduziert, bevor die PDH bei 525 bis 575°C durchgeführt wurde. Dadurch konnten Temperatureffekte

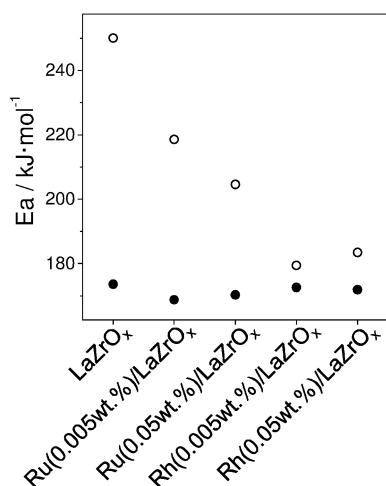


Abbildung 2. Effektive Aktivierungsenergie der Propenbildung an verschiedenen Katalysatoren. Die Katalysatoren wurden vor den Tests entweder bei der jeweiligen Reaktionstemperatur (525, 550, 575 °C) (○) oder bei 575 °C (●) reduziert.

auf die Konzentration der durch die Reduktion erzeugten Zr_{kus} -Zentren ausgeschlossen werden. Abbildung 2 zeigt, dass die E_a für alle Katalysatoren etwa 170 kJ mol^{-1} betrug und nicht von der Art des Edelmetalls und seiner Konzentration abhing. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass alle Katalysatoren dieselbe Art von aktiven Zentren besitzen, und zwar Zr_{kus} und nicht Ru oder Rh.

Beträchtlich höhere E_a -Werte wurden in einer zweiten Serie von Experimenten (Abbildung 2) erhalten, in der die Katalysatoren bei jeweils der Temperatur reduziert wurden, bei der auch die PDH durchgeführt wurde (525, 550 und 575 °C). Dies kann dadurch erklärt werden, dass die E_a jetzt zusätzlich die Energie für die Bildung der Zr_{kus} durch Reduktion von ZrO_2 enthält. Die Differenz der E_a zwischen den beiden Serien von Experimenten hängt von der Katalysatorzusammensetzung ab. Die größte Differenz von 80 kJ mol^{-1} wurde für reines $LaZrO_x$ bestimmt, während sie geringer wurde, wenn sich Ru oder Rh auf der Oberfläche befanden, da diese Metalle die Reduktion des Trägers beeinflussen. Auf der Grundlage der oben dargestellten Ergebnisse und mechanistischen Studien der Alkandehydrierung an CrO_x [12] und GaO_x -haltigen [7d,13] Katalysatoren postulieren wir, dass Zr_{kus} und benachbarter Gittersauerstoff an der Aktivierung der C-H-Bindung beteiligt sind, was zur Bildung von Zr_{kus} - C_3H_7 - und O-H-Oberflächenspezies führt. Nach Entfernung des β -Wasserstoffs werden Propen und H_2 gebildet. Theoretische Studien haben ergeben, dass die Überschusselektroendichte hauptsächlich in den Anionenfehlstellen lokalisiert ist. [14] Daraus folgt, dass Zr^{4+}_{kus} und nicht Zr^{3+}_{kus} an der Propanaktivierung beteiligt ist. Außerdem zeigten Kontroll-experimente mit ZrO_x/SiO_2 und $ZrO_x/SiAlO_x$, dass Zr^{4+}_{kus} in reinem $LaZrO_x$ wesentlich aktiver ist als geträgerte ZrO_2 -Spezies (Abbildung S6).

Wenn die Rolle von Rh oder Ru nur darin besteht, die Bildung von Zr_{kus} zu unterstützen, dann sollten auch andere hydrieraktive Metalle für diesen Zweck nutzbar sein. Um unser Konzept zu beweisen, stellten wir deshalb Katalysato-

ren her, die Cu, Ni oder Co auf der Oberfläche von $LaZrO_x$ enthalten. Diese Metalle sind niemals vorher als aktiv für die PDH beschrieben worden. Diese neu hergestellten Katalysatoren zeigten bis zu fünfmal höhere Propenbildungsgeschwindigkeiten als reines $LaZrO_x$, wobei $Cu(0.05 \text{ Gew.-%})/LaZrO_x$ die höchste Aktivität aufwies (Abbildung S6) und damit 50 % der Aktivität von $Ru(0.05 \text{ Gew.-%})/LaZrO_x$ erreichte. Die Unterschiede zwischen den Katalysatoren mit unterschiedlichen geträgerten Metallen lassen sich auf Unterschiede in der Fähigkeit der Metalle zur Bildung von Oberflächen-H-Spezies zur Reduktion des $LaZrO_x$ zurückführen. In einem Test über 240 h mit 60 Zyklen von PDH bei 550, 600 und 625 °C und oxidativer Regenerierung an $Cu(0.05 \text{ Gew.-%})/LaZrO_x$ wurde ihre Praxisrelevanz nachgewiesen (Abbildung 3). In diesem Experiment waren keine Reduktionsschritte notwendig, da der Katalysator im Propanstrom in situ reduziert werden kann. Bei 550 und 600 °C stieg der Propanumsatz in jedem Zyklus zu Beginn und ging dann zurück, während bei 625 °C über den gesamten Zyklus ein Rückgang gemessen wurde.

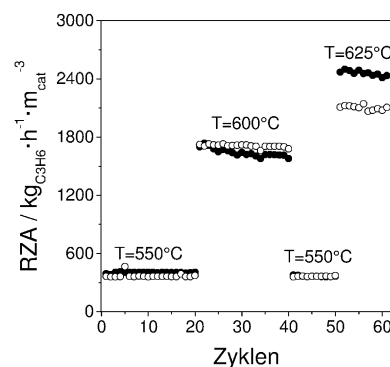


Abbildung 3. Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) von Propen an $Cu(0.05 \text{ Gew.-%})/LaZrO_x$ (gefüllte Symbole) und an $Cr(19.6 \text{ Gew.-%})-K(0.9 \text{ Gew.-%})/Al_2O_3$ (offene Symbole) in einer Serie von 60 PDH/Regenerierung-Zyklen bei 550, 600 und 625 °C mit Raumgeschwindigkeiten (WHSV) von 1.57, 6.26 und 9.42 h^{-1} .

Abbildung 3 zeigt die höchsten in jedem Zyklus an $Cu(0.05 \text{ Gew.-%})/LaZrO_x$ und $Cr(19.6 \text{ Gew.-%})-K(0.9 \text{ Gew.-%})/Al_2O_3$ bei 550 bis 625 °C gemessenen Raum-Zeit-Ausbeuten (RZA) von Propen. Es ist offensichtlich, dass an $Cu(0.05 \text{ Gew.-%})/LaZrO_x$ ähnliche oder sogar höhere RZA erreicht wurden als am industriell relevanten Katalysator. Die Katalysatorleistung von $Cu(0.05 \text{ Gew.-%})/LaZrO_x$ änderte sich von Zyklus zu Zyklus kaum (Abbildung 3), und es wurde eine Propenselektivität von über 90 % erzielt (Abbildung S7). Die Hauptnebenprodukte waren niedere Kohlenwasserstoffe und Koks, der innerhalb von nur 5 min durch Behandlung im Luftstrom bei der jeweiligen PDH-Temperatur entfernt werden konnte.

Abschließend soll gezeigt werden, wie die gewonnenen Erkenntnisse über die Natur der aktiven Zentren genutzt werden können, um aktive ZrO_2 -Katalysatoren auch ohne geträgerte Metalle herzustellen. Es ist bekannt, dass die Konzentration von Anionenfehlstellen und damit auch von

Zr_{kus} in ZrO_2 durch Dotieren mit niederwertigen Metallkationen erhöht werden kann.^[6] Diese Dotierung erzeugt Verzerrungen in der ZrO_2 -Struktur und kann durch die erhöhte Reduzierbarkeit die Konzentration von Zr_{kus} nach einer reduktiven Vorbehandlung erhöhen. Nach dieser Idee stellten wir Katalysatoren her, die mit TiO_2 ($TiZrO_x$), CeO_2 ($CeZrO_x$) oder Y_2O_3 ($YZrO_x$) dotiert waren und testeten sie in der PDH. Abbildung 4 zeigt, dass $YZrO_x$, $TiZrO_x$ und

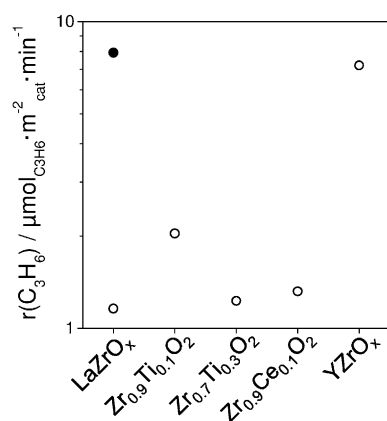


Abbildung 4. Propenbildungsgeschwindigkeiten $r(C_3H_6)$ an reinen Trägermaterialien (○) und an Ru (0.05 Gew. %)/ $LaZrO_x$ (●).

$CeZrO_x$ aktiver sind als $LaZrO_x$. Dabei war die Propenbildungsgeschwindigkeit an $YZrO_x$ ohne jede Metallbeladung ähnlich hoch wie an dem bisher aktivsten Katalysator Ru(0.05 Gew. %)/ $LaZrO_x$. Diese Ergebnisse bestätigen ein weiteres Mal unsere Schlussfolgerung zur Rolle von Zr_{kus} als aktive Zentren in der PDH und zeigen somit die Allgemeingültigkeit des hier vorgestellten Konzepts zur Entwicklung von neuen Katalysatoren. Zusätzliche Experimente mit Isobutan oder *n*-Butan zeigten, dass solche Katalysatoren auch für die Dehydrierung dieser Alkane eingesetzt werden können, um die entsprechenden für die chemische Industrie wertvollen Olefine bzw. Diene zu erzeugen.

In dieser Arbeit gingen wir die Entwicklung von Katalysatoren für die nichtoxidative Dehydrierung von Alkanen zu Olefinen von Grund auf neu an, in dem wir veränderte Grundannahmen zum aktiven Zentrum trafen. Im Vergleich zu den üblichen geträgerten PDH-Katalysatoren entwickelten wir als Alternative ungeträgerte Metalloxide, die auf ihrer Oberfläche Gitterdefekte aufweisen, welche als aktive Zentren fungieren. Dieses Konzept wurde anhand der PDH an ZrO_2 -basierten Katalysatoren überprüft, in denen Zr_{kus} -Kationen als aktive Zentren identifiziert wurden. Solche Zentren können durch Promotierung von ZrO_2 mit Metalloxiden erzeugt werden, wodurch die Reduzierbarkeit des ZrO_2 erhöht wird und Anionenfehlstellen in der Struktur gebildet werden. Ihre Konzentration kann außerdem durch geringe Mengen von hydrieraktiven Metallen erhöht werden, die während einer reduktiven Vorbehandlung oder in situ unter Dehydrierbedingungen die Reduktion des ZrO_2 katalysieren.

Experimentelles

Ru-, Rh- und Pt-Nanopartikel (NPs) wurden mit einer modifizierten Ethylenglykollmethode synthetisiert. Die geträgerten Katalysatoren wurden durch tropfenweise Zugabe einer ethanolischen Lösung der NPs zu einer Suspension des Trägermaterials in Ethanol bei Raumtemperatur hergestellt. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung der NPs, der Trägermaterialien, der Katalysatoren und ihrer Charakterisierung findet sich in Abschnitt A1 der Hintergrundinformationen.

Die katalytischen Messungen wurden in einem selbstentwickelten Parallelreaktor mit 15 Festbettreaktoren durchgeführt. Edukt- und Produktkomponenten wurden mit einem on-line gekoppelten Gaschromatographen (Agilent 7890). Eine genaue Beschreibung der katalytischen Messungen findet sich in Abschnitt A2 der Hintergrundinformationen.

Danksagung

Wir danken Anja Simmula für die ICP-OES-Messungen, Dr. Matthias Schneider für die XRD-Messungen, Jacqueline Priebe und Ulrich Marx für die Aufnahme von ESR-Spektren und Dr. Marga-Martina Pohl für die TEM-Aufnahmen. T.O. dankt dem DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst) und dem Ministerium für Bildung und Wissenschaft der Russischen Föderation für finanzielle Unterstützung.

Stichwörter: Aktive Zentren · Heterogene Katalyse · Propandehydrierung · Propen · Zirkoniumdioxid

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15880–15883
Angew. Chem. **2015**, *127*, 16107–16111

- [1] a) E. McFarland, *Science* **2012**, *338*, 340–342; b) U.S. Energy Information Administration, Annual Energy Outlook, **2013**; c) BP Energy Outlook 2015, **2014**.
- [2] a) E. V. Kondratenko, M. Baerns in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 6 (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 3010–3023; b) P. Tang, Q. Zhu, Z. Wu, D. Ma, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2580–2591.
- [3] a) K. J. Caspary, H. Gehrke, M. Heinritz-Adrian, M. Schwefer in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 7 (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 3206–3228; b) J. C. Bricker, *Top. Catal.* **2012**, *55*, 1309–1314; c) B. V. Vora, *Top. Catal.* **2012**, *55*, 1297–1308; d) J. J. H. B. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10613–10653.
- [4] C. Boswell, ICIS Chemical Business, April 16, 2012.
- [5] J. J. H. B. Sattler, I. D. Gonzalez-Jimenez, L. Luo, B. A. Stears, A. Malek, D. G. Barton, B. A. Kilos, M. P. Kaminsky, T. W. G. M. Verhoeven, E. J. Koers, M. Baldus, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9251–9256; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9405–9410.
- [6] R. J. D. Tilley, *Defects in Solids*, Wiley, Hoboken, **2008**.
- [7] a) Y. K. Hwang, D. Y. Hong, J. S. Chang, S. H. Jung, Y. K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Ferey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4144–4148; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4212–4216; b) P. D. C. Dietzel, V. Besikiotis, R. Blom, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7362–7370; c) J. H. Kwak, J. Z. Hu, D. Mei, C. W. Yi, D. H. Kim, C. H. F. Peden, L. F. Allard, J. Szanyi, *Science* **2009**, *325*, 1670–1673; d) C. Coperet, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 656–680; e) D. Teschner, G. Novell-Leruth, A. K.-G. Ramzi Farra, R. Schlögl, L. Szentmiklosi, M. Gonzalez Hevia, H. Soerijanto, R. Schomäcker, J. Pérez-Ramírez, N. Lopez, *Nat. Chem.* **2012**, *4*,

- 739–745; f) D. J. Xiao, E. D. Bloch, J. A. Mason, W. L. Queen, M. R. Hudson, N. Planas, J. Borycz, A. L. Dzubak, P. Verma, K. Lee, F. Bonino, V. Crocella, J. Yano, S. Bordiga, D. G. Truhlar, L. Gagliardi, C. M. Brown, J. R. Long, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 590–595.
- [8] D. Martin, D. Duprez, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9429–9438.
- [9] Materialien, Methoden und weitere Details befinden sich in den Hintergrundinformationen.
- [10] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 315–321.
- [11] a) J. Pérez-Ramírez, E. V. Kondratenko, *Catal. Today* **2007**, *121*, 160–169; b) J. T. Gleaves, G. Yablonsky, X. L. Zheng, R. Fushimi, P. L. Mills, *J. Mol. Catal. A* **2010**, *315*, 108–134.
- [12] a) S. Lillehaug, K. J. Børve, M. Sierka, J. Sauer, *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, *17*, 990–1006; b) S. Lillehaug, V. R. Jensen, K. J. Børve, *J. Phys. Org. Chem.* **2006**, *19*, 25–33.
- [13] B. Zheng, W. Hua, Y. Yue, Z. Gao, *J. Catal.* **2005**, *232*, 143–151.
- [14] M. V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer, *Surf. Sci. Rep.* **2007**, *62*, 219–270.

Eingegangen am 17. September 2015,
veränderte Fassung am 13. Oktober 2015
Online veröffentlicht am 13. November 2015