

Direktsynthese von Wasserstoffperoxid im mikrostrukturierten Membranreaktor

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Manuel Selinsek

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.2020

Erstgutachter/-in: Prof. Dr.-Ing. habil. Roland Dittmeyer

Zweitgutachter/-in: Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer

Erklärung

Ich versichere, dass die hier vorliegende Dissertation mit dem eingereichten und genehmigten Prüfungsexemplar der Doktorarbeit übereinstimmen.

Vorbemerkung

Bei der vorliegenden Dissertation handelt es sich um eine zusammengefasste Darstellung der Forschungsergebnisse. Die Ergebnisse wurden bereits in den folgenden Fachzeitschriften veröffentlicht:

1. M. Selinsek, A. Pashkova, & R. Dittmeyer (2015). Numerical Analysis of Mass Transport Effects on the Performance of a Tubular Catalytic Membrane Contactor for Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide. *Catalysis Today*, 248, 101-107.
2. M. Selinsek, M. Bohrer, B.K. Vankayala, K. Haas-Santo, M. Kraut, & R. Dittmeyer (2016). Towards a New Membrane Micro Reactor System for Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide. *Catalysis Today*, 268, 85-94.
3. M. Selinsek, B.J. Deschner, D.E. Doronkin, T.L. Sheppard, J.-D. Grunwaldt, & R. Dittmeyer (2018). Revealing the Structure and Mechanism of Palladium during Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide in Continuous Flow Using Operando Spectroscopy. *ACS Catalysis*, 8(3), 2546-2557.
4. M. Selinsek, M. Kraut, & R. Dittmeyer (2018). Experimental Evaluation of a Membrane Micro Channel Reactor for Liquid Phase Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide in Continuous Flow Using Nafion[®] Membranes for Safe Utilization of Undiluted Reactants. *Catalysts*, 8(11), 556.

Die Lizenzen der geschützten Inhalte, die in dieser Arbeit kopiert und nachgedruckt wurden, wurden von ACS, Elsevier, John Wiley and Sons und Royal Society of Chemistry eingeholt. An dieser Stelle möchte ich mich bei den Verlagen und den Autoren der Quellen dafür herzlich bedanken.

Kurzfassung

Im Rahmen der hier beschriebenen Arbeiten wurde das am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)) entwickelte Grundkonzept eines mikrostrukturierten Membranreaktors für die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid umgesetzt. Das Konzept grenzt sich von der Literatur bzw. konventionellen Technik insbesondere durch die folgenden drei Eigenschaften ab. Erstens: In dem Reaktor werden die gasförmigen Edukte über eine oder mehrere Membranen einzeln dem flüssigen, kontinuierlich fließenden Reaktionsmedium zugeführt. Zweitens: Das an die Membran(en) angrenzende flüssige Reaktionsmedium fließt durch einen mikrostrukturierten Kanal. Drittens: Die Edukte werden dem flüssigen Reaktionsmedium alternierend bzw. abwechselnd zugeführt.

Im Vordergrund der Arbeit stand daher von Anfang an die Entwicklung des mikrostrukturierten Membranreaktors. Zur Beschreibung der wesentlichen Vorgänge wurde daher zunächst ein mathematisches Modell erarbeitet und in eine CFD(Computational Fluid Dynamics)-Simulation eingebettet. In dieser Arbeit wurde dafür die kommerzielle Software ANSYS® Fluent verwendet. Zur Verifikation der zur Simulation verwendeten mathematischen Modelle wurde ein bereits experimentell untersuchter Membranreaktor aus der Literatur herangezogen. Durch Simulation dieses Systems konnte das verwendete Modell bestätigt werden und ein guter Einblick in die komplexen Stofftransportvorgänge in derartigen Systemen geschaffen werden.

Im nächsten Schritt auf dem Weg zum realen Reaktor wurde das Konzept der alternierenden Dosierung und dessen theoretische Untersuchung betrachtet. Dadurch konnte für das Konzept eine passende Geometrie und geeignete Dimensionen entwickelt werden. Über zwei- und dreidimensionale Simulationen konnten die Möglichkeiten, aber auch Grenzen eines mikrostrukturierten Membran-Laborreaktors aufgezeigt werden. Der Laborreaktor wurde entwickelt, um das Konzept der alternierenden Dosierung zu untersuchen und zu validieren. Über die theoretischen Arbeiten hinaus wurde eine Anlage zum kontinuierlichen und autarken Betrieb des entwickelten Reaktors entworfen und das Reaktordesign wurde in die Realität umgesetzt.

Die experimentellen Untersuchungen mit dem mikrostrukturierten Membranreaktor mit Wasser als Lösemittel haben gezeigt, dass die Ausbeute von hauptsächlich zwei Faktoren abhängt: Stabilisatoren und das O_2/H_2 -Verhältnis. Eine Kombination aus NaBr, H_2SO_4 und H_3PO_4 ,

welche auch in der Literatur verwendet wurden, kann die Ausbeute stark erhöhen. Durch Variation des Eduktverhältnisses konnte zudem gezeigt werden, dass die Ausbeute bei einem Partialdruckverhältnis von O_2 zu H_2 von 5 bis 10 stark zunimmt.

Auch wenn Stabilisatoren verwendet wurden, konnte ohne Erhöhung des Eduktverhältnisses eine Ausbeute von 20 % nicht überschritten werden. Durch Sauerstoffüberschuss konnte hingegen die Ausbeute in einem Experiment mit dem Reaktor im Sättiger-Modus auf 80 % erhöht werden. In Experimenten mit einem Mikrokanalfestbett konnten Produktausbeuten oberhalb der Sättigungskonzentration von Wasserstoff erzielt werden. Dies bestätigte die Fähigkeit des Konzepts, die Edukte über die Länge des Mikrokanals kontinuierlich zu- und nachzuführen. Abschließend konnte gezeigt werden, dass eine lineare Abhängigkeit der Produktivität vom Druck, die Einstellbarkeit des Eduktverhältnisses, die Freiheitsgrade im Mikrokanaldesign und der Betrieb bei hohen Drücken die Eignung des Reaktorkonzepts bestätigen. Die wesentlichen Annahmen des Konzeptes konnten in dieser Arbeit gezeigt und bestätigt werden.

Die NafionTM-Membranen, welche in dieser Arbeit verwendet wurden, haben einen Stofftransportwiderstand zwischen Gas- und Flüssigphase eingefügt. Dies konnte durch Variation der Membrandicke gezeigt werden. Eine 30 μm dicke gewebeverstärkte Membran hat sich als geeignet herausgestellt. Aus der Literatur geht hervor, dass ab Drücken von ca. 100 bar keine Limitierung durch die Membran mehr vorliegen sollte, da ab diesem Punkt die Diffusion der Gase durch die Membran schneller ist als die Diffusion in der Flüssigphase. Aufgrund dessen und der ansonsten guten Eigenschaften bei der Einstellung der Phasengrenzfläche und der technischen Integration in den Reaktor wurden NafionTM-Membranen als eine geeignete Lösung für das System identifiziert.

Für die Entwicklung und Untersuchung des mikrostrukturierten Membranreaktors ist der Mechanismus und die Kinetik der Reaktion, sowie die von den Versuchsbedingungen abhängige Aktivität und Selektivität sehr wichtig. Daher wurde im Rahmen der Arbeit ein mobiler Teststand für die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid in Festbetten für ein Experiment in Kooperation mit dem Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (ITCP, KIT) an dem Synchrotron DESY in Hamburg und eine mobile Analytik zur Detektion von Wasserstoffperoxid in der Flüssigphase aufgebaut. Die Ergebnisse haben die Interpretation der reaktionstechnischen Messungen mit dem mikrostrukturierten Membranreaktor ergänzt und damit die Grundlage für dessen Bewertung verbreitert.

Mit dem mobilen Teststand wurde in einem ersten Experiment seiner Art die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid in kontinuierlichem Fluss bei erhöhtem Druck mittels einer Studie über eine operando Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) am Synchrotron in Hamburg untersucht. Dadurch konnten bisher unbekannte Phänomene des Reaktionsmechanismus experimentell nachgewiesen werden, indem die reaktionstechnischen Messungen der mobilen Ana-

lytik mit den Röntgenmessungen verbunden werden konnten. XANES (Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie) und EXAFS (kantennahe Feinstruktur eines Röntgenspektrums, aus dem Englischen extended X-ray absorption fine structure) haben gezeigt, dass unter Reaktionsbedingungen und unter der Bildung von Wasserstoffperoxid Sauerstoff chemisorbiert an der Oberfläche vorliegt, während der Wasserstoff im Pd-Gitter gelöst gefunden wurde. Die Ergebnisse sind daher der Beweis, dass Sauerstoff von der Oberfläche mit Wasserstoff aus dem Pd-Gitter zu Wasserstoffperoxid reagiert.

Die Analytik wurde basierend auf einem System aus der Literatur aufgebaut. Durch den Einsatz von unterschiedlichen Lösungsmitteln konnte die Genauigkeit des Systems erheblich verbessert werden, indem die Interferenz von TiOSO_4 und der Probenlösung bei der Messung der Absorption im UV-Licht ausgeschaltet wurde. Neben der Erhöhung der Genauigkeit wurde auch die Messzeit für eine einzelne Messung um den Faktor fünf bis zehn reduziert, wodurch die Auflösung gestiegen ist und der Einsatz an Chemikalien reduziert wurde. Darüber hinaus wurden Methoden vorgeschlagen, um den Bereich der messbaren Konzentrationen einzustellen.

Abstract

In the frame of this work, the concept of a microstructured membrane reactor for direct synthesis of hydrogen peroxide, developed at the Institute for Micro Process Engineering (IMVT, KIT), was realized. The concept is unique because of the following three reasons. Firstly, the gaseous reactants are fed separately through one or several membranes to the continuously flowing liquid reaction medium. Secondly, the liquid reaction medium is flowing through a microchannel. Thirdly, the reactants are fed to the reaction medium separately and in an alternating fashion.

The main topic of this work was therefore the development of the microstructured membrane reactor. A mathematical model was derived and implemented into a CFD (Computational Fluid Dynamics) simulation in order to describe the prevailing phenomena in the system. For this, the commercial software ANSYS[®] Fluent was used. By simulation of a membrane reactor that was reported in the literature, the model and the simulation were verified. Furthermore, detailed information regarding the mass transfer phenomena within such systems were revealed.

In the next step towards the microstructured membrane reactor, the concept of alternating reactant dosage was elaborated theoretically. By doing this, the geometry and the dimensions of the reactor were defined. The possibilities but also the limitations of a laboratory reactor were then evaluated by applying two- and three-dimensional simulations. The laboratory reactor was designed specifically in order to study the concept of the alternating dosage. Besides the theoretical work, a test rig to perform the direct synthesis of hydrogen peroxide using the microstructured membrane reactor was designed and the reactor concept was realized.

The experimental evaluation of the microstructured membrane reactor using water as solvent has shown that the product yield is mainly dependant on two factors, stabilizers and the reactant ratio. A combination of NaBr, H₂SO₄ and H₃PO₄, which was also reported in the literature, led to the highest product yield in this work. By variation of the reactant ratio, it was found that the yield is strongly increasing at a reactant ratio of O₂ to H₂ between 5 and 10.

Without an increased O₂/H₂-ratio, the product yield did not exceed 20 %, even when stabilizers were used. However, by increasing the O₂/H₂-ratio, it was possible to achieve a yield of 80 %, when the reactor was used as a saturator and the catalyst was implemented in a fixed

bed downstream. In experiments where the catalyst was integrated into the microchannel, a yield exceeding saturation concentration was observed, which proved the ability of the system to continuously refeed reactants to the liquid reaction medium. Finally, the reactor concept was found to be validated since the productivity is linearly dependent on the system pressure, the reactant ratio can be tuned at will, the degrees of freedom regarding microchannel design were shown, and operation at elevated pressure was feasible. The main ideas of the concept were therefore successfully brought to reality.

The Nafion™ membrane used in this work did introduce a mass transfer resistance between gas and liquid phase. This was shown by applying membranes with varying thicknesses. A reinforced membrane with a thickness of 30 μm was found to be optimal. From the literature it was extracted that at pressures exceeding 100 bar the system is no longer limited by the transport through the membrane since permeability should become faster than the liquid phase diffusivity. Therefore Nafion™ was found to be a suitable membrane, especially because of the technical advantages regarding the positioning of the phase boundary and technical integration into the system.

Besides the development and the evaluation of the microstructured membrane reactor, a mobile test rig for direct synthesis of hydrogen peroxide in fixed bed reactors was built for an experiment at the synchrotron in Hamburg (DESY) in cooperation with ITCP (Institute for Chemical Technology and Polymer Chemistry, Karlsruhe Institute of Technology). Furthermore, an automated and mobile flow injection analysis for the detection of hydrogen peroxide in the liquid phase was built.

The mobile test rig for H_2O_2 synthesis was applied in a first-of-its-kind experiment, where hydrogen peroxide was synthesized continuously at elevated pressures during XAS (x-ray adsorption spectroscopy) measurements at the synchrotron in Hamburg. Thereby, it was possible to reveal yet unknown phenomena of the reaction mechanism by combination of catalytic performance measurements with operando XAS (x-ray absorption spectroscopy). XANES (x-ray absorption near edge structure) and EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) observed Pd nanoparticles with a metallic core. Under reaction conditions chemisorbed oxygen was found on the catalyst surface, while hydrogen dissolved in the Pd lattice was deduced from the formation of palladium hydride. The XAS results serve as evidence for a reaction of oxygen chemisorbed on the surface with hydrogen dissolved in the palladium lattice.

The analysis system was built based on a system reported in the literature. By using different solvent solutions, it was possible to increase the accuracy of the analysis by shutting off the interference of TiOSO_4 and the sample solution. The measurement time was reduced by a factor of 5 to 10, which led to an increase in resolution and decrease in usage of chemicals.

Furthermore, different methods were shown to adapt the detectable concentration range.

Danksagung

Mein Dank gilt folgenden Personen, die mich bei der experimentellen und theoretischen Durchführung und während der Erstellung der Dissertation begleitet haben:

- meinem Doktorvater Prof. Dr. Roland Dittmeyer und meinem Gruppenleiter Manfred Kraut für die Möglichkeit die Doktorarbeit durchzuführen und die Betreuung während der gesamten Arbeit
- Sabine Schweikert-Joß und der ganzen Gruppe für Mikroapparatebau für die Konstruktion und Umsetzung des mikrostrukturierten Membranreaktors
- Achim Wenka und allen Experten für CFD-Simulationen am Institut für Mikroverfahrenstechnik bei der Unterstützung bei den theoretischen Arbeiten und den CFD-Simulationen
- Cornelia Schorle und Dennis Scherhauser für die Unterstützung bei allen kleinen und großen technischen Problemen
- allen Kollegen am Institut für Mikroverfahrenstechnik für die freundschaftliche und hilfsbereite Atmosphäre und Zusammenarbeit und auch für die vielen schöne Momente neben der Arbeit
- allen meinen Studenten und Studentinnen
- Dmitry Doronkin, Thomas Sheppard und Benedikt Deschner für das spannende und fruchtbare Experiment am Synchrotron in Hamburg
- Dr. Roman Chernikov and Mathias Herrmann für die Unterstützung bei den Synchrotronexperimenten
- Herrmann Köhler und Manuel Gentzen vom Institut für Katalysatorforschung und Technologie (IKFT, KIT) für die ICP-OES Analysen
- der Helmholtz-Gemeinschaft für die Förderung im Rahmen des Forschungsprogramms Science and Technology of Nanosystems (STN) und der Karlsruhe Nano Micro Facility (KNMF) für die Unterstützung bei den TEM-Analysen

- meiner Partnerin Kristin Weinrich, sowie meiner Familie und meinen Freunden für die moralische Unterstützung

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Motivation | 1 |
| 1.2 | Zielsetzung der Arbeit | 2 |
| 2 | Stand von Forschung und Technik | 4 |
| 2.1 | Chemie von Wasserstoffperoxid | 4 |
| 2.1.1 | Anwendung und Herstellung | 4 |
| 2.1.2 | Die Direktsynthese aus Wasserstoff und Sauerstoff | 6 |
| 2.2 | Katalysatoren und Reaktionsmechanismus | 8 |
| 2.2.1 | Aktivkomponenten | 8 |
| 2.2.2 | Oxidationszustand und weitere Einflüsse auf die Aktivkomponente | 11 |
| 2.2.3 | Limitierender Reaktionsschritt | 12 |
| 2.2.4 | Kationisches Palladium | 15 |
| 2.2.5 | Einfluss des Trägermaterials | 16 |
| 2.2.6 | Vergleich von globalen Reaktionsraten | 18 |
| 2.3 | Prozessentwicklung und Reaktortechnologien für die kommerzielle Produktion von Wasserstoffperoxid | 19 |
| 2.3.1 | Kommerzialisierung der Direktsynthese | 19 |
| 2.3.2 | Dichte katalytische Palladiummembranen | 21 |
| 2.3.3 | Poröse katalytische Membranen | 22 |
| 2.3.4 | Alternative Reaktionsmedien | 24 |
| 2.3.5 | Kapillar- und Mikroreaktoren | 25 |
| 2.3.6 | Elektrokatalyse | 28 |
| 3 | Modellentwicklung und numerische Analysen von Stofftransporteffekten und deren Einfluss auf einen tubularen Membrankontaktor aus der Literatur | 30 |
| 3.1 | Hintergrund | 30 |
| 3.2 | Methoden | 31 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.2.1 | Der katalytische Membrankontaktor von Pashkova et al. | 31 |
| 3.2.2 | Zweidimensionales CFD-Modell zur Beschreibung der Stofftransport- einflüsse | 31 |
| 3.3 | Ergebnisse und Diskussion | 34 |
| 3.3.1 | Zweidimensionale Simulation des katalytischen Membrankontaktors von Pashkova et al. | 34 |
| 3.3.2 | Simulation des internem Stofftransports in Semibatch-Reaktoren | 38 |
| 3.4 | Zusammenfassung und abgeleitete Vorschläge für zukünftige Membranreaktoren | 39 |
| 4 | Entwicklung des mikrostrukturierten Membranreaktors für die Direkt- synthese von H₂O₂ | 41 |
| 4.1 | Hintergrund | 41 |
| 4.2 | Methoden | 41 |
| 4.2.1 | Suspensionskatalyse in gekrümmten mikrostrukturierten Kanälen | 41 |
| 4.2.1.1 | Reaktorsysteme und Mikrokanaldesigns für die kontinuierliche Suspensionskatalyse | 41 |
| 4.2.1.2 | Experimenteller Aufbau und Durchführung der Experimente | 42 |
| 4.2.2 | Der mikrostrukturierte Membranreaktor | 43 |
| 4.2.2.1 | Experimenteller Aufbau und Durchführung der Direktsyn- these von H ₂ O ₂ | 43 |
| 4.2.2.2 | Mehrphasen-CFD-Modell | 45 |
| 4.3 | Ergebnisse und Diskussion | 46 |
| 4.3.1 | Suspensionskatalyse in gekrümmten mikrostrukturierten Kanälen | 46 |
| 4.3.1.1 | Beobachtungen zum Verhalten strömender Suspensionen | 46 |
| 4.3.1.2 | Reaktionsexperimente | 47 |
| 4.3.2 | Entwicklung des mikrostrukturierten Membranreaktors | 47 |
| 4.3.2.1 | Konzept der alternierenden Dosierung | 47 |
| 4.3.2.2 | Validierung des Konzepts und Umsetzung in ein Design | 48 |
| 4.3.2.3 | Simultane Simulation von Gas- und Flüssigphase | 53 |
| 4.3.2.4 | „Proof of concept“-Experiment | 53 |
| 4.4 | Zusammenfassung | 56 |
| 5 | Experimentelle Untersuchung des mikrostrukturierten Membranreaktors | 58 |
| 5.1 | Hintergrund | 58 |
| 5.2 | Methoden | 58 |
| 5.2.1 | Der mikrostrukturierte Membranreaktor | 58 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5.2.2 | Membranintegration und -auswahl | 59 |
| 5.2.3 | Änderungen am experimentellen Aufbau zur Durchführung der Reaktion | 60 |
| 5.2.4 | Experimentelle Durchführung | 62 |
| 5.3 | Ergebnisse und Diskussion | 65 |
| 5.3.1 | Einfluss der Verweilzeit und des Katalysators | 65 |
| 5.3.2 | Einfluss des Systemdrucks | 68 |
| 5.3.3 | Einfluss der Mikrokanalgeometrie und der Membran | 69 |
| 5.3.4 | Einfluss von Additiven | 71 |
| 5.3.5 | Produktivität des Systems | 72 |
| 5.4 | Zusammenfassung | 73 |
| 6 | Untersuchung der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid durch Operando-Spektroskopie | 75 |
| 6.1 | Einleitung | 75 |
| 6.2 | Methoden | 75 |
| 6.2.1 | Katalysatorpräparation | 75 |
| 6.2.2 | Katalysatorcharakterisierung | 76 |
| 6.2.3 | Experimenteller Aufbau, Reaktionszelle und Versuchsdurchführung . | 76 |
| 6.2.4 | Röntgenabsorptionsspektroskopie und Datenanalyse | 80 |
| 6.3 | Ergebnisse und Diskussion | 81 |
| 6.3.1 | Katalysatorcharakterisierung | 81 |
| 6.3.2 | Experimentelle Untersuchungen zur H ₂ O ₂ -Synthese | 84 |
| 6.3.3 | Daten der Operando-XANES und -EXAFS während der Direktsynthese von H ₂ O ₂ | 86 |
| 6.3.4 | Reaktionsmechanismus | 92 |
| 6.4 | Zusammenfassung | 94 |
| 7 | Zusammenfassung | 96 |
| 8 | Ausblick | 100 |
| A | Anhang | 102 |
| A.1 | Entwicklung und Validierung einer automatisierten Analytik für die spektroskopische Quantifizierung von Wasserstoffperoxid in der Flüssigphase | 102 |
| A.1.1 | Hintergrund | 102 |
| A.1.2 | Einleitung | 103 |
| A.1.3 | Materialien und Methoden | 104 |

| | | |
|---------|--|-----|
| A.1.3.1 | Aufbau der Fließinjektionsanalyse | 104 |
| A.1.3.2 | Automatisierung und Signalauswertung | 105 |
| A.1.3.3 | Cerimetrische Titration | 106 |
| A.1.3.4 | Methode zur Kalibrierung der Fließinjektionsanalyse | 106 |
| A.1.4 | Ergebnisse und Diskussion | 107 |
| A.1.4.1 | Evaluierung des Systems | 107 |
| A.1.4.2 | Verifizierung des Systems | 110 |
| A.1.4.3 | Möglichkeiten zur Adaption der Detektionsgrenzen | 111 |
| A.1.5 | Zusammenfassung | 117 |
| A.2 | Größenselektierte Gold-Cluster als Katalysator in der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid | 119 |
| A.2.1 | Hintergrund | 119 |
| A.2.2 | Methoden | 119 |
| A.2.2.1 | Synthese der größenselektierten Goldcluster | 119 |
| A.2.2.2 | Katalysatorcharakterisierung | 123 |
| A.2.2.3 | Experimentelle Untersuchung in Batch-Experimenten | 124 |
| A.2.2.4 | Experimentelle Untersuchung im mikrostrukturierten Mem- branreaktor | 124 |
| A.2.3 | Ergebnisse und Diskussion | 125 |
| A.2.3.1 | Synthese der Goldcluster und Beschichtung von Aktivkohle und Mikrokanal | 125 |
| A.2.3.2 | Reaktionstechnische Untersuchungen | 126 |
| A.2.4 | Zusammenfassung | 127 |

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Formelzeichen

| | |
|---------------|--|
| ΔE | [eV], Enthalpieänderung |
| Δy | [m], halbe Zellhöhe |
| ++ | Es wurde mehr von der Komponente verwendet im Vergleich zur Referenz |
| -M- | In chemischen Darstellungen von Reaktionspezies stellt das M das Metallatom der Aktivkomponenten dar |
| c_i | [mol L ⁻¹], Konzentration der Komponente i |
| $D_{hyd.}$ | [m], hydraulischer Durchmesser |
| $D_{i,j}$ | [m ² s ⁻¹] Diffusionskoeffizient der Komponente i in j |
| De | [-], Dean-Zahl |
| Ea | [kJ mol ⁻¹] Aktivierungsenergie |
| f_i | [mol m ⁻² s ⁻¹], Flux der Komponente i |
| H_i | [bar mol mol ⁻¹], Henrykonstante der Komponente i |
| m | [kg], Masse |
| n | [mol], Stoffmenge |
| p_i | [bar], Partialdruck der Komponente i |
| R_c | [m], Krümmungsradius |
| r_i | [mol L ⁻¹ s ⁻¹], Reaktionsgeschwindigkeit zur Bildung von Komponente i |
| $r'_{H_2O_2}$ | [-], relative H ₂ O ₂ -Bildungsrate bezogen auf die Bildungsrate bei Sättigungskonzentrationen |
| Re | [-], Reynolds-Zahl |
| $S_{H_2O_2}$ | [-], Selektivität von Wasserstoffperoxid |
| x | [-], dimensionslose Membranlänge |
| x_i | [-], Molanteil der Komponente i |
| $Y_{H_2O_2}$ | [-], Ausbeute von Wasserstoffperoxid bezogen auf die Sättigungskonzentration der Edukte |

Indizes

| | |
|---------|--|
| Cat | Katalysator |
| cp | Definition der Henrykonstante mit Konzentration (c) in der flüssigen Phase in Abhängigkeit des Druckes (p) in der Gasphase |
| g | in der Gasphase |
| i | Komponente i |
| l | in der Flüssigphase |
| sat.; * | Wert berechnet mit Sättigungskonzentrationen |
| sim. | simulierter Wert |
| Zelle | Wert einer einzelnen Zelle des Rechengitters der CFD-Simulation |

Abkürzungen

| | |
|---------|--|
| AIST | National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan |
| c | Beschichtung |
| CFD | Computational Fluid Dynamics |
| DCM | Dichlormethan |
| DESY | Deutsche-Elektronen-Synchrotron |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie |
| DICP | Dalian Institute of Chemical Physics |
| EDX | Energiedispersive Röntgenspektroskopie |
| EXAFS | kantennahe Feinstruktur eines Röntgenspektrums (aus dem Englischen extended X-ray absorption fine structure) |
| fb | Festbett |
| FIA | Fließinjektionsanalyse |
| FMC | Food Machinery Corporation |
| HAADF | High-Angle Annular Dark Field |
| HPA | Heteropolysäuren |
| HPLC | High Pressure Liquid Chromatography / Hochleistungsflüssigkeitschromatographie |
| HPPO | Wasserstoffperoxid zu Propylenoxid |
| ICP-OES | optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma |
| IMM | Fraunhofer-Institut für Mikrotechnik und Mikrosysteme |
| IMVT | Institut für Mikroverfahrenstechnik |
| ITCP | Institut für Technische Chemie und Polymerchemie |
| Kat. | Katalysator |
| KIT | Karlsruher Institut für Technologie |
| LCA | Linearkombination / Linear Combination Analysis |

| | |
|-------------------|--|
| LM | flüssiges Medium |
| mfb | Mikrokanalfestbett |
| MFC | Massendurchflussregler |
| NaBH ₄ | Natriumborhydrid |
| PCA | Hauptkomponentenanalyse / Principle Component Analysis |
| PEM-Elektrolyse | Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolyse |
| PIC | Druckregler |
| PMMA | Polymethylmethacrylat |
| PO | Propylenoxid |
| PTFE | Polytetrafluorethylen |
| PVA | Polyvinylalkohol |
| PVC | Polyvinylchlorid |
| RGB | Rot, Grün, Blau |
| STEM | Rastertransmissionselektronenmikroskopie |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskopie |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TOAB | Tetraoctylammoniumbromid |
| TOF | Turnover Frequency / Umsatzrate |
| TS | Titansilicat-Zeolith |
| UOP | Universal Oil Products |
| XANES | Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie |
| XAS | Röntgenabsorptionsspektroskopie |
| XRD | Röntgendiffraktion |

1 Einleitung

1.1 Motivation

Wasserstoffperoxid, das Zielprodukt, ist eines der wichtigsten Oxidationsmittel in der chemischen Industrie mit einer Jahresproduktion von ca. 2.2 Mio. t/a (Stand 2008) [1, 2]. Da als Nebenprodukte nur Wasser und Sauerstoff freigesetzt werden, ist es zudem sehr umweltfreundlich. Insgesamt bietet es eine ökologisch interessante Alternative zu Oxidationsmitteln wie beispielsweise Chlor, die Jahresproduktion steigt daher stetig an. Anwendung findet Wasserstoffperoxid hauptsächlich als Bleichmittel in der Papier- und Textilindustrie, als Oxidationsmittel zur Abwasseraufbereitung oder zur Herstellung von Feinchemikalien durch selektive Oxidation.

Das einzige derzeit großtechnisch durchgeführte Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid ist das Anthrachinon-Verfahren. Das Verfahren ist energieintensiv und benötigt Lösungsmittel. Es ist erst ab einer Anlagengröße von mehr als 40 kt/a lohnenswert [2] und durch die resultierende stark zentralisierte Produktion entstehen zudem hohe Transportkosten. Insgesamt ist das Verfahren wenig umweltfreundlich und führt zu hohen Wasserstoffperoxidpreisen. Die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid aus den Elementen stellt eine attraktive Alternative dar. Die erhoffte starke Prozessvereinfachung gegenüber dem konventionellen Prozess würde außerdem eine dezentrale kommerzielle Produktion ermöglichen. Dafür wäre es nötig, dass am Ort der Anwendung eine gebrauchsfertige Wasserstoffperoxid-Lösung hergestellt werden kann. Die Hauptanwendung als Bleichmittel erfordert eine Lösung mit einer Konzentration von ca. 10 Gew.-% [3]. Im Gegensatz dazu wird bei dem konventionellen Verfahren auf 50 bis 70 Gew.-% aufkonzentriert [4].

Die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid wurde intensiv in den letzten Jahrzehnten beforscht. Das Grundprinzip des Verfahrens wurde 1914 von Henkel und Weber patentiert [5]. 1985 wurde dann von DuPont ein Verfahren vorgeschlagen, welches einen Direktsyntheseprozess zur Produktion von konzentrierten Lösungen bei Raumtemperatur und Drücken bis 170 bar an einem Palladium-Katalysator in einer wässrigen Lösung mit Stabilisatoren beschreibt [6]. Dieses Verfahren bildet die Grundlage des Großteils der heutigen Forschung auf diesem Gebiet, diese Arbeit mit eingeschlossen. Die Fähigkeit von Wasserstoff und Sauerstoff in der Gasphase über große Konzentrationsbereiche explosive Gemische zu bilden, ist

ein Hauptgrund woran das Verfahren bisher gescheitert ist. Ein sicherer Betrieb ist nur möglich, wenn mit einem Inertgas verdünnt wird, dadurch nimmt jedoch die Raumzeitausbeute ab. Neben der Sicherheit stellen die Selektivität und die Produktivität ebenfalls wesentliche Herausforderungen dar. Dies resultiert aus dem komplexen dreiphasigen Prozess und offenen Fragen zum Reaktionsmechanismus bzw. der Katalysatorwechselwirkung.

In den vergangenen Jahren wurden am Institut für Mikroverfahrenstechnik verschiedene modulare mikrostrukturierte Reaktoren entwickelt, um Limitierungen in anspruchsvollen chemischen Reaktionen zu verringern. Forschungsgegenstand sind vor allem konzentrations- bzw. mischungsabhängige Reaktionen mit großer Wärmetönung. Ermöglicht wird dies durch das hohe Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, welches aus Kanalquerschnitten mit Abmessungen im Submillimeter-Bereich resultiert. Die Kernströmung ist somit immer nahe der Kanalwand, was zu einem hohen Wärme- und Stoffaustausch quer zur Strömungsrichtung führt. Die heterogen katalysierte Direktsynthese von Wasserstoffperoxid aus den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff stellt in diesem Zusammenhang eine interessante Reaktion dar. Kern des Prozesses ist der komplexe dreiphasige Zusammenhang aus gasförmigen Reaktanden, flüssigen Produkten bzw. Reaktionsmedien und dem festen Katalysator. Die Herausforderung ist gleichzeitig die Ausbeute des sehr reaktiven und instabilen Produktes zu maximieren und den Sicherheitsaspekt in Bezug auf die über weite Konzentrationsbereiche explosionsfähigen Reaktanden nicht aus den Augen zu verlieren.

Die Entwicklung eines geeigneten technischen Reaktors zur sicheren und exakten Kontrolle der Reaktion auf Basis der Mikroverfahrenstechnik bietet daher großes Innovationspotential.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Im Vorfeld der hier beschriebenen Arbeiten wurde am IMVT das Grundkonzept eines mikrostrukturierten Membranreaktors für die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid geboren. Das Konzept ist schematisch in Abbildung 1.1 dargestellt. Der Reaktor grenzt sich von der Literatur bzw. konventionellen Technik insbesondere durch die folgenden drei Eigenschaften ab.

Erstens: In dem Reaktor werden die gasförmigen Edukte über eine oder mehrere Membranen einzeln dem flüssigen, kontinuierlich fließenden Reaktionsmedium zugeführt. Zweitens: Das an die Membranen angrenzende flüssige Reaktionsmedium fließt durch einen mikrostrukturierten Kanal. Drittens: Die Edukte werden dem flüssigen Reaktionsmedium alternierend bzw. abwechselnd zugeführt.

Die wesentliche Innovation bzw. Abgrenzung zur Literatur stellt die alternierende Dosierung der gasförmigen Edukte in einen Mikrokanal über eine Membran dar. Dadurch soll das flüssige Reaktionsmedium über die Länge des Mikrokanals kontinuierlich mit den Reaktanden auf-

und nachgesättigt werden. Da Wasserstoff und Sauerstoff in der Gasphase nicht gemischt werden, erlaubt es die alternierende Dosierung mit unverdünnten Gasen und hohen Drücken zu arbeiten. Durch die resultierende Partialdruckerhöhung steigt die entsprechende Sättigungskonzentration in dem Lösemittel an. Die kleinen Dimensionen eines Mikrokanals verkürzen zudem die Diffusionswege, wodurch der Stofftransportwiderstand in der flüssigen Phase deutlich verringert wird.

Eine Möglichkeit zur Integration des Katalysators ist es, diesen suspendiert in dem Lösemittel dem Reaktionssystem zuzuführen. In einem ersten Versuch zur Realisierung des Systems würde man dadurch einer komplexen Katalysatorintegration, etwa durch Aufbringen einer Beschichtung, und möglicherweise auch einer nachlassenden Katalysatoraktivität durch dessen Deaktivierung aus dem Weg gehen. Insgesamt verspricht man sich durch die Kombination aus Membran- und Mikroreakorttechnologie ein für die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid optimiertes kontinuierliches Reaktionssystem mit noch unerreichter Effizienz.

Ziel der Arbeit war es, diese Idee sowohl theoretisch als auch praktisch zu evaluieren und auszuformulieren. Insbesondere sollten die limitierenden Stofftransportverhältnisse in derartigen Systemen aufgeklärt und verstanden werden.

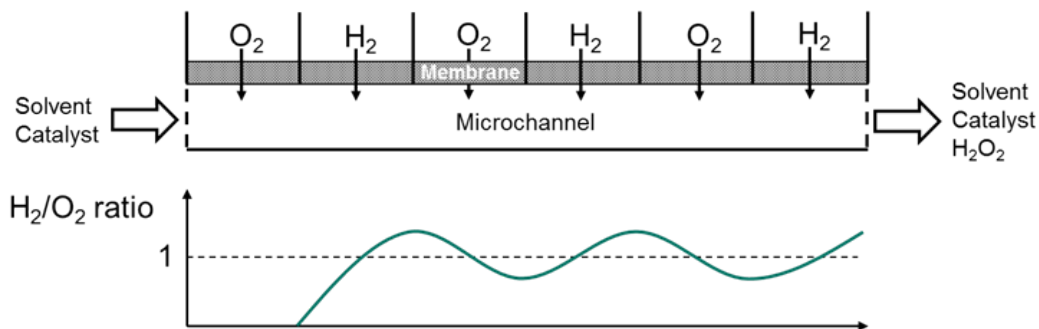


Abbildung 1.1: Konzept der alternierenden Dosierung über eine Membran in einen Mikrokanal (Abbildung aus [7] übernommen).

2 Stand von Forschung und Technik

2.1 Chemie von Wasserstoffperoxid

2.1.1 Anwendung und Herstellung

Vom chemischen Standpunkt her gesehen, in relevanten Quellen erwähnt, z.B. [2, 8, 9], ist Wasserstoffperoxid (H_2O_2) ein starkes Oxidationsmittel und der beste Donor für atomaren Sauerstoff neben molekularem Sauerstoff selbst. Dieser wird dabei sauber transferiert und das einzige Nebenprodukt ist Wasser. Im Hinblick auf Aktivität und Selektivität ist es molekularem Sauerstoff bei niedrigen Konzentrationen sogar überlegen. Eine Übersicht über industrielle Oxidationsmittel und deren Eigenschaften ist in Tabelle 2.1 gegeben.

Tabelle 2.1: Industrielle Oxidationsmittel (Tabelle wurde übernommen aus [9]).

| Oxidationsmittel | Aktiver Sauerstoff (% w/w) | Nebenprodukt |
|--------------------------------|----------------------------|---|
| H_2O_2 | 47,1 | H_2O |
| tBuOOH | 17,8 | tBuOH |
| HNO_3 | 25 | $\text{NO}_x, \text{N}_2\text{O}, \text{N}_2$ |
| N_2O | 36,4 | N_2 |
| NaClO | 21,6 | NaCl |
| NaClO ₂ | 35,6 | NaCl |
| NaBrO | 13,4 | NaBr |
| KHSO ₅ ^a | 10,5 | KHSO ₄ |
| NaIO ₄ | 29,9 ^b | NaI |
| PhIO | 7,3 | PhI |

^a Stabilisiert und vermarktet als $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ (Oxone).

^b Annahme: alle vier Sauerstoffatome werden verbraucht.

Aktuell wird H_2O_2 kommerziell hauptsächlich als Bleichmittel in der Papier- und Zellstoffindustrie, als Desinfektionsmittel in der Kosmetik- und pharmazeutischen Industrie und als Oxidationsmittel in der Abwasseraufbereitung und Spezialchemie verwendet [4, 10]. In hoch-

reiner Form wird es auch zum Ätzen oder zur Reinigung in der Elektroindustrie eingesetzt. In den vergangenen Jahren sind große Propylenoxid(PO)-Anlagen in Betrieb gegangen, z.B. in China (Evonik-Uhde), Belgien (BASF-DOW) und Thailand (SCG-DOW) mit Kapazitäten von 230.000 bis 390.000 t/a [11]. Die Anlagen nutzen H_2O_2 für die katalytische Oxidation von Propen zu PO (HPPO). Aufgrund der Größe der Anlagen zur PO-Produktion hat die Inbetriebnahme einer neuen HPPO-Anlage einen erheblichen Einfluss auf die Größe des globalen H_2O_2 -Marktes.

Das H_2O_2 , welches von den HPPO-Anlagen verwendet wird, wird nach wie vor durch das Anthrachinon-Verfahren via Anthrachinon-Autooxidation hergestellt [12]. Der 70 Jahre alte Prozess ist der einzige der kommerziell Anwendung findet, um H_2O_2 zu produzieren. Das Anthrachinon-Verfahren ist ein mehrstufiger Prozess, in dem das Anthrachinon als Trägermolekül dient. An einem Katalysator wird das Anthrachinon zu Anthrahydrochinon hydriert. In einem weiteren Prozessschritt wird das Anthrahydrochinon mit Sauerstoff unter Bildung von Wasserstoffperoxid oxidiert. Das Wasserstoffperoxid wird dann durch Extraktion mit Wasser entfernt und über fraktionierte Destillation aufkonzentriert. Die Reaktionsschritte des Anthrachinon-Verfahrens sind in Abbildung 2.1 dargestellt.

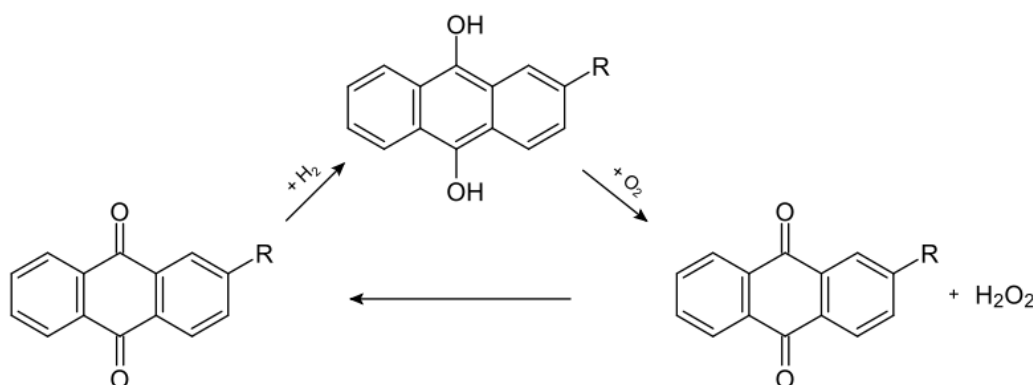


Abbildung 2.1: Reaktionsschritte im Anthrachinon-Verfahren (Lizenzfreie Abbildung von wikipedia.org).

Aufgrund seiner Komplexität bestimmt der Skaleneffekt die Größe der Produktionsanlagen, d.h. je größer die Kapazität der Anlage desto billiger kann produziert werden. Die Grundoperationen des Verfahrens sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Dadurch ist es notwendig das H_2O_2 in konzentrierter Form über große Distanzen hinweg zu den Verbrauchern zu transportieren. Daher ist H_2O_2 , obwohl es signifikante Vorteile als sauberes Oxidationsmittel bietet, bisher ökonomisch nicht konkurrenzfähig für die Produktion von Basischemikalien oder für einen großflächigen Einsatz in der Abwasseraufbereitung [11]. Für die meisten Anwendungen sind verdünnte Lösungen von H_2O_2 adäquat und eine dezentrale Produktion direkt am Anwen-

dungsort wäre wünschenswert, da dies den Aufwand für den Umgang, die Lagerung und den Transport von konzentrierten Lösungen eliminieren würde.

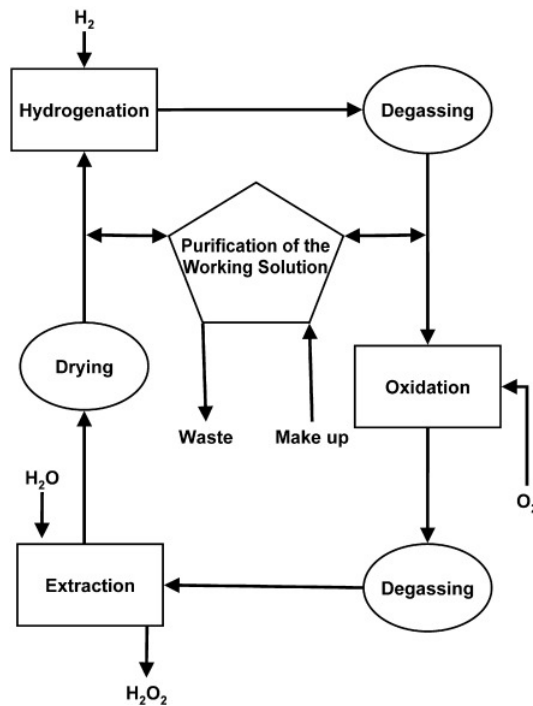


Abbildung 2.2: Produktion von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinon-Verfahren (Abbildung übernommen aus [9]).

2.1.2 Die Direktsynthese aus Wasserstoff und Sauerstoff

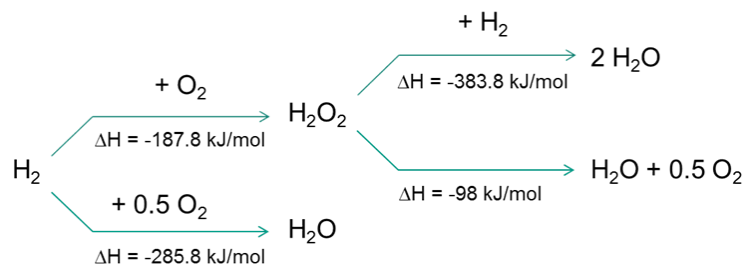


Abbildung 2.3: Reaktionsnetzwerk und -enthalpien der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid (Abbildung übernommen aus [7]).

Die Direktsynthese von H_2O_2 aus Wasserstoff und Sauerstoff ist vom Konzept her gesehen ein geradliniger Ansatz (Reaktionsnetzwerk siehe Abbildung 2.3), da in der Vision die Reaktion in einer Synthesestufe an einem heterogenen Katalysator durchgeführt wird und anwendungsabhängig die gewünschte Konzentration im gewünschten Lösemittel erzeugt. Obwohl

durch mehrere Forschungseinrichtungen und von großen Industrie-Unternehmen erhebliche Anstrengungen unternommen wurden, konnte der Prozess der Direktsynthese bisher nicht auf kommerzieller Skala demonstriert werden. Hauptgründe dafür sind die schlechte Wirtschaftlichkeit, bedingt durch niedrige Selektivitäten kombiniert mit nur moderaten Einsparungen auf das Investment im Vergleich zum Anthrachinon-Verfahren, sowie Herausforderungen der Skalierung und der Sicherheit des Prozesses aufgrund der Fähigkeit von H_2/O_2 -Mischungen über weite Konzentrationsbereiche explosive Gasgemische zu bilden (z.B. 4-75 Vol.-% H_2 in Luft und 4-94 Vol.-% H_2 in O_2 bei atmosphärischen Bedingungen [13]). Da H_2O_2 unter Reaktionsbedingungen instabil ist, wird die Reaktion in einem geeigneten Lösemittel durchgeführt. Anwendung finden dafür fast ausschließlich Wasser und kurzkettige Alkohole. Von einem ökologischen und sicherheitstechnischen Standpunkt her betrachtet ist Wasser in Bezug auf die Verwendung als Bleichmittel, zur Abwasseraufbereitung und für nicht-chemische Prozesse zu bevorzugen, wohingegen sich Alkohole, z.B. Methanol, bei der Anwendung in chemischen Synthesen besonders eignen. In der Regel wird dem Lösemittel eine anorganische Säure hinzugefügt, um den pH-Wert herabzusetzen, da die Zersetzung von H_2O_2 in basischem Milieu begünstigt wird. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Edukte, H_2 und O_2 , in den genannten Lösemitteln wird der Druck auf bis zu 170 bar erhöht [6], um die Produktivität zu steigern. Allerdings steigert der hohe Druck, aufgrund der weiten Explosionsgrenzen in der Gasphase, das Risikopotential zusätzlich. Die Reaktionstemperatur wird üblicherweise kleiner $50\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten, um die temperaturbedingte Zersetzung von H_2O_2 zu vermeiden.

Die niedrige Selektivität der Direktsynthese entsteht dadurch, dass H_2O_2 ein Zwischenprodukt im Reaktionsnetzwerk darstellt und daher im Vergleich zu Wasser, welches sowohl parallel als auch durch zwei konsekutive Reaktionen aus H_2O_2 gebildet werden kann, thermodynamisch nicht bevorzugt ist. Eine hohe Selektivität kann nur erreicht werden, wenn ein Katalysator eingesetzt wird, der die nötigen Sauerstoffspezies zur Bildung von H_2O_2 erzeugen kann und zusätzlich die Zersetzung und Hydrierung des Produktes so wenig wie möglich fördert. Umso niedriger die Aktivität für die konsekutive Zersetzung von H_2O_2 ist, desto höher ist die maximale H_2O_2 -Konzentration, die gebildet werden kann. Daher ist eine niedrige Zersetzungsaktivität für die Erzeugung von konzentrierten Lösungen von praktischer Relevanz. Da der Zustand auf der Katalysatoroberfläche durch die Reaktionsbedingungen beeinflusst wird, ist zudem eine gute Kontrolle der Reaktionsbedingungen im gesamten Reaktor essenziell. Außerdem sollten, von einem praktischen Standpunkt her gesehen, alle Metalloberflächen, welche mit dem Produkt in Kontakt kommen können, z.B. Verrohrungen, Behälter und Ventile, durch Behandlung mit Salpetersäure passiviert werden, um die Zersetzung zu unterdrücken (siehe z.B. das Verfahren zur Passivierung von Edelstahl von Solvay Chemicals [14]).

2.2 Katalysatoren und Reaktionsmechanismus

2.2.1 Aktivkomponenten

Von den Edelmetallen wurde insbesondere Palladium, Platin und Gold, oder Kombinationen aus diesen, als Katalysatoren für die Direktsynthese von H_2O_2 studiert. Dabei wurde eine Reihe verschiedener Trägermaterialien verwendet, meistens konventionelle anorganische Träger wie Alumina, Silica, Titania und Kohlenstoff [9]. Palladium ist aktuell aufgrund seiner hohen Aktivität die am meisten verwendete Aktivkomponente. Durch Legieren des Pd mit anderen Edelmetallen konnten bessere Ergebnisse im Vergleich zum reinen Pd erzielt werden. Insbesondere Legierungen aus Palladium und Gold haben große Aufmerksamkeit erfahren [15–20], während Pd-Pt-Systeme eher weniger betrachtet wurden [21], obwohl Patente für Pd-Pt-Systeme existieren [22–28]. Das Pd-Au-System wurde in unterschiedlichen Zusammensetzungen auf diversen Trägermaterialien getestet. Ein massebasiertes Verhältnis für Pd: Au von ca. 1:1 hat die besten Ergebnisse geliefert [15]. Auch wurde herausgefunden, dass besonders selektive Katalysatoren auf oxidischen Trägermaterialien entstanden. Es wurden Nanopartikel identifiziert, die eine Hülle-Kern-Struktur mit Au-Kern und Pd-reicher Hülle aufweisen (Siehe Abbildung 2.4) [15, 16]. Allerdings ist noch unbekannt, inwiefern die hohe Aktivität und Selektivität auf diese Strukturierung zurückzuführen sind [15, 16].

Neuere Studien haben gezeigt, dass binäre Legierungen von Palladium und Nickel, Zinn, Zink, Quecksilber oder Tellur ebenfalls zu besseren Selektivitäten führen, auch hier wird davon ausgegangen, dass ein Zusammenhang mit der Geometrie der Nanopartikel und deren elektronische Natur existiert [30–35].

Weiterhin wurde herausgefunden, dass das Verhältnis von Pd(II) zu Pd(0) einen Einfluss auf die Reaktion hat [36]. Im Gegensatz zu anderen Reaktionen von Pd in der Flüssigphase [37, 38] wurde allerdings keine der Studien in situ bzw. operando durchgeführt. Dies wäre essentiell, um das Vorhandensein der Legierung bzw. unterschiedlicher Oxidationsstufen während der Reaktion zu zeigen. Jedoch wurden anstelle einer Legierung auf Kohlenstoff als Trägermaterial homogen zusammengesetzte Nanopartikel gefunden [19]. Das Trägermaterial hat möglicherweise noch weitere Einflüsse, welche in Abschnitt 2.2.5 erläutert werden.

Im Pd-Pt-System wurde die beste Leistung mit $\text{Pd}_{16}\text{Pt}_1$ erreicht [21]. Es wurde beobachtet, dass sich bei Legierungen aus den beiden Metallen das Pt an der Oberfläche der Partikel anreichert und dass ein Überschuss an Pt die katalytische Leistung eher verschlechtert [21]. Es wird weiterhin von den Autoren spekuliert, dass durch kleine Mengen von Pt die elektronische Struktur von Pd verändert wird und dadurch Sauerstoffspezies an der Pd-Oberfläche stabilisiert werden. Es wird allgemein davon ausgegangen, dass adsorbierter Disauerstoff die

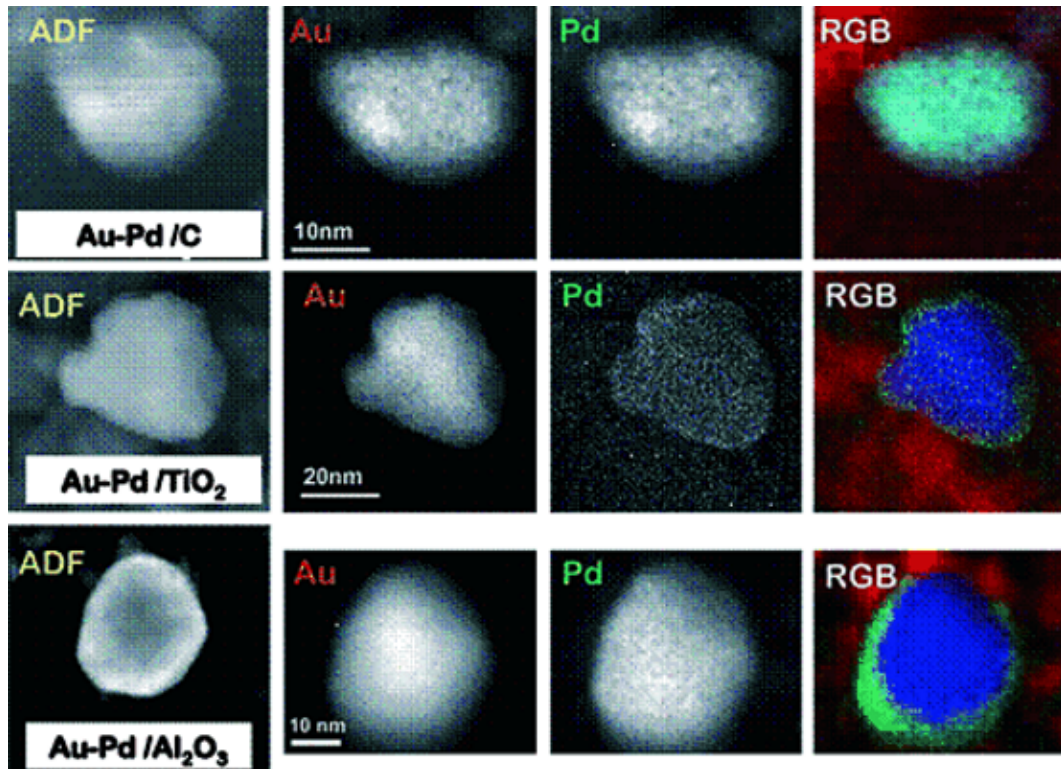


Abbildung 2.4: Montage von HAADF (High-Angle Annular Dark Field) Aufnahmen von Edwards et al. (Spalte 1), Au-Kartierung (Spalte 2), Pd-Kartierung (Spalte 3) und rekonstruierte RGB-Überlagerung (Spalte 4; Au blau; Pd grün) für kalziniertes AuPd/C (Reihe 1), kalziniertes AuPd/TiO₂ (Reihe 2) und kalziniertes AuPd/Al₂O₃ (Reihe 3) (Abbildung übernommen aus [29]).

Vorstufe zur Bildung von OOH^{*}-Radikalen ist, welche dann mit atomaren oder molekularem Wasserstoff weiter zu H₂O₂ reagieren können. Der Mechanismus wird im Abschnitt 2.2.3 genauer beleuchtet.

Gold wurde etwa um die Jahrtausendwende als Aktivkomponente identifiziert und wurde anschließend in Verbindung mit verschiedenen Trägermaterialien getestet [39]. Basierend auf theoretischen Rechnungen ergibt sich, dass Hydroperoxid-Spezies (*OOH) auf der Goldoberfläche vergleichsweise stabil sind [40]. Potentiell ist Au damit das selektivste Metall in Bezug auf die Direktsynthese von H₂O₂ unter den Edelmetallen Pd, Pt, Au und Ag. Das katalytische Verhalten von Gold wurde theoretisch eingehend untersucht. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass Nanopartikel bestehend aus Au-Clustern (z.B. mit bis zu 13 Atomen) als Katalysator für die Direktsynthese von H₂O₂ dienen können [41–45]. Weiterhin wurde gefunden, dass die Reaktionsrate bzw. die Aktivität der H₂O₂-Bildung mit wachsendem Durchmesser der Au-Nanopartikel abnimmt. Dies konnte auch experimentell mittels Au/SiO₂-Katalysatoren gezeigt werden, wobei ab einem Nanopartikeldurchmesser von 30 nm nur H₂O und kein H₂O₂ mehr gebildet wurde [9].

Durch Zugabe von Pd zum Au wird dessen Aktivität deutlich erhöht. In Pd-Au-Legierungen isolieren Au-Atome einzelne Pd-Atome, dadurch soll die Bildung von kritischen Oberflächenspezies beschleunigt und gleichzeitig Nebenreaktionen unterdrückt werden [46]. In einer Studie über DFT (Dichtefunktionaltheorie)-Berechnungen an periodischen Pd- und Pd/Au-Oberflächen wurde ein zweistufiger Mechanismus vorgeschlagen [47]. Ausgangspunkt zur Bildung von H_2O_2 ist dabei die Superoxo-Spezies von Sauerstoff an der katalytischen Oberfläche, wobei die Dissoziation von O_2 zur Bildung von Wasser führt. Es wird davon ausgegangen, dass die Anwesenheit von Goldatomen auf der Pd-Au-Oberfläche die Dissoziation von O_2 verhindert und dadurch eine höhere Selektivität erreicht werden kann [47]. Ouyang et al. konnten diese Annahme experimentell durch Charakterisierung einer Reihe von Pd-Au-TiO₂-Katalysatoren bestätigen [48] (Abbildung 2.5).

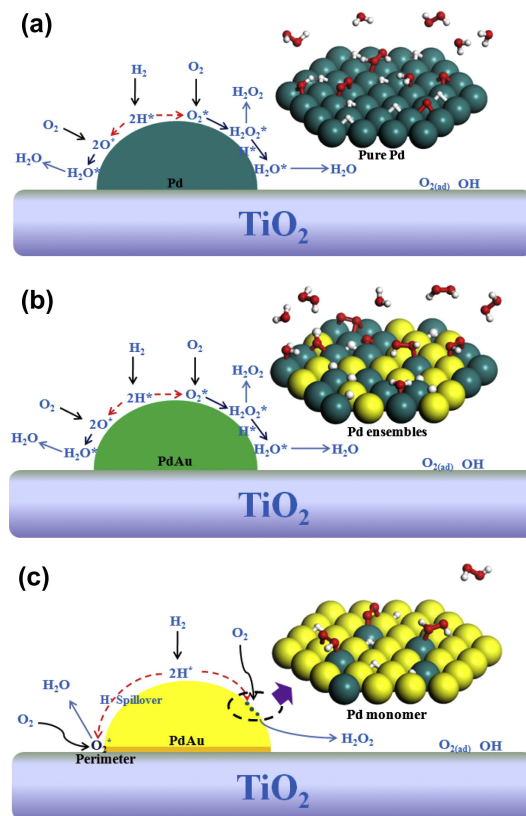


Abbildung 2.5: Schematischer Mechanismus der Direktsynthese von H_2O_2 aus den Elementen auf Katalysatoren von Ouyang et al. mit a) reinem Pd, b) Pd-Ensembles und c) Pd-Monomeren (Abbildung übernommen aus [48]).

2.2.2 Oxidationszustand und weitere Einflüsse auf die Aktivkomponente

Theoretische Studien haben gezeigt, dass Pd-Nanopartikel, mit einem hohen Anteil an Pd-Atomen mit niedriger Koordinationszahl, aktive und selektive Katalysatoren für die Direktsynthese von H_2O_2 sind [9]. Aufgrund des Elektronenmangels scheinen diese Stellen besonders geeignet für die Interaktion mit Promotoren aus dem Reaktionsmedium zu sein. Die spezielle Struktur der Pd-Partikel könnte mit dem positiven Effekt durch die Zugabe eines zweiten Metallatoms in Zusammenhang stehen [21]. Da der Anteil an Promotoren niedrig ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Verbesserung der katalytischen Eigenschaften nicht in Verbindung mit der Bildung einer Legierung steht [9].

Durch Isotopenmarkierung konnte herausgefunden werden, dass H_2O_2 über Disauerstoffspezies gebildet wird [8], wohingegen der Wasserbildung eine Dissoziation des Sauerstoffs vorangeht. In den frühen Forschungsarbeiten zur Direktsynthese von H_2O_2 wurde herausgefunden, dass Pd_{20} -Cluster für die Bildung von H_2O_2 verantwortlich sind [49]. Einige kürzlich erschienene Arbeiten haben bestätigt, dass Pd in der reduzierten Form aktiver und selektiver ist als im oxidierten Zustand [50]. Andere Arbeiten berichten, dass Pd^{2+} das aktive Zentrum für die Bildung von H_2O_2 ist und dass adsorbierter Disauerstoff involviert ist, wohingegen Pd^0 die Zersetzung und Überhydrierung des Peroxids begünstigt [8, 9, 51]. Da Pd^{2+} normalerweise bei den typischen Reaktionstemperaturen in Gegenwart von Wasserstoff im reduzierten Zustand vorliegt, würde man erwarten, dass unter Reaktionsbedingungen ein gemischter Oxidationszustand vorherrscht, das heißt verschiedene Pd-Atome haben unterschiedliche Oxidationszahlen innerhalb eines Partikels [9]. Da das Verhältnis aus Wasserstoff zu Sauerstoff in kontinuierlichen Systemen generell entlang des Reaktors variiert bzw. sich über die Zeit bei Batch-Experimenten verändert, sind lokale oder temporäre Änderungen des Oxidationszustands zu erwarten, welche demnach zu wechselnden katalytischen Eigenschaften führen [11].

Eine kürzlich erschienene Studie von Ouyang et al. hat gezeigt, dass die Direktsynthese an der Grenzfläche zwischen Pd und PdO stattfindet [52], was auf einen starken Einfluss von beiden Phasen hindeutet und erklärt, warum in der Literatur keine Einigkeit darüber besteht, welche Phase die aktive ist [11, 53]. In Abbildung 2.6 ist der Mechanismus an der Grenzfläche zwischen Pd und PdO anschaulich dargestellt. In der Literatur wird zusätzlich vorgeschlagen, dass Einschlüsse im Pd-Kristallgitter, wie z.B. C, N und O, dessen H_2 -Aufnahme limitieren und dadurch die Selektivität zu H_2O_2 erhöht wird [54]. Ein ähnlicher Effekt wird wahrscheinlich auch durch andere Oberflächenspezies wie PVA (Polyvinylalkohol), CO_2 oder SO_4^{2-} ausgelöst [55]. Unter anderem haben diese Phänomene zu der Schlussfolgerung geführt, dass Gitterwas-

serstoff eine wichtige Rolle in der Direktsynthese von H_2O_2 spielt [56].

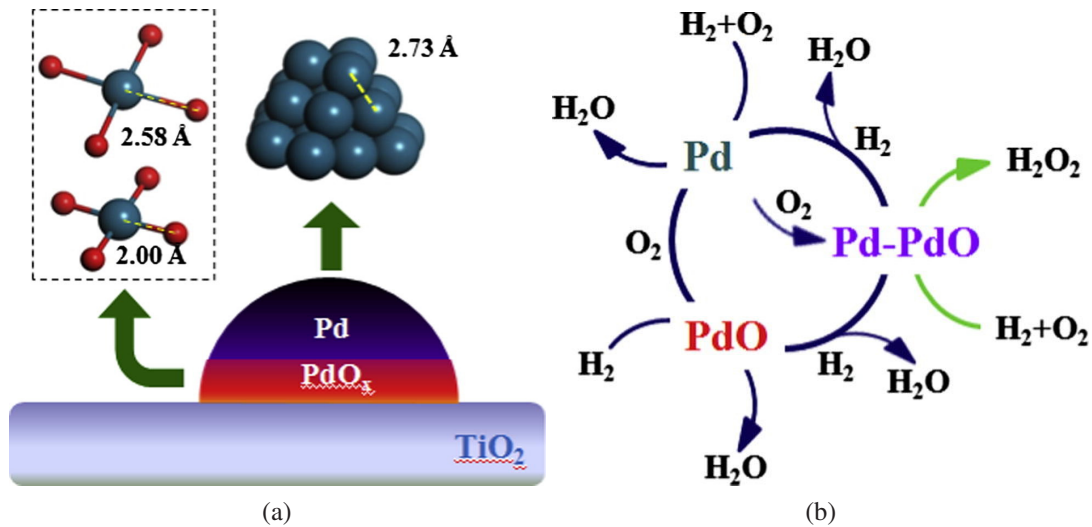


Abbildung 2.6: Schema der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid an der Grenzschicht zwischen Pd und PdO von Ouyang et al. a) Strukturmodell eines Pd/TiO₂-Katalysators b) Reaktionsmechanismus an der Pd-PdO-Grenzschicht. (Abbildungen übernommen aus [52])

Ein weiteren Befund für den Zusammenhang zwischen Oberfläche und Kristallgitter lieferte eine Studie von Tian et al., in der der Einfluss der Pd-Partikelgröße untersucht wurde [32]. Es wurde gefunden, dass Partikel mit einem Durchmesser von 1,4 nm die beste katalytische Performance liefern, während einzelne freie Pd-Stellen keine Aktivität zeigten. Mit steigender Nanopartikelgröße nimmt die Selektivität zu H_2O_2 wiederum ab. Ergänzend kann die Studie von Arrigo et al. dienen, welche ebenfalls zeigen konnte, dass ein Sintern der Pd-Nanopartikel zu einer schlechteren Selektivität führt und daher verhindert werden sollte [57].

2.2.3 Limitierender Reaktionsschritt

Die Bildung von H_2O_2 über Disauerstoffspezies scheint den früheren Ansatz, dass HO_2 -Spezies als Oberflächen-Intermediat existieren, welche dann mit einem zweiten Wasserstoffatom reagieren und zu H_2O_2 werden, zu unterstützen [8, 49]. Für Palladium auf Kohlenstoff in wässrigen Lösungen mit H^+ - und Br^- -Ionen als Promotoren wurde ein Reaktionsmechanismus basierend auf Kinetikuntersuchungen abgeleitet [58]. Die Autoren geben an, dass eine Hydrido-Hydroperoxy-Spezies H-M-OOH das Schlüssel-Intermediat zur H_2O_2 -Bildung, direkten Wasserbildung und H_2O_2 -Zersetzung ist [58]. H_2O_2 wird durch reduktive Eliminierung gebildet, wobei eine β -Eliminierung an Stellen mit höherer koordinativer Untersättigung

zur Bildung von M-O und H₂O₂ führt. [58]. Die Aktivierung von H₂ wurde als limitierender Schritt identifiziert, außer bei niedrigen H₂-Partialdrücken, wenn die reduktive Eliminierung die Reaktionsrate kontrolliert [58]. Es wurde weiterhin gefunden, dass die H₂O₂-Bildung durch die Adsorption von O₂ inhibiert wird, was allerdings auch zur Unterdrückung der H₂O₂-Zersetzung führt [58]. Darüberhinaus geben die Autoren an, dass H⁺ und Br⁻ paarweise an Stellen adsorbieren, welche für die β -Eliminierung verantwortlich sind und dadurch die Wasserbildung hemmen. In diesem Zusammenhang wird davon ausgegangen, dass H⁺ die Desorption von H₂O₂ beschleunigt und dadurch die Zersetzung verhindert [58]. In Abwesenheit von Br⁻ wird Wasser hauptsächlich durch die Freisetzung von O₂ von der Hydroperoxy-Spezies H-M-OOH und anschließende Reaktion der M-H₂-Oberflächenspezies mit H₂O₂ gebildet [58].

Die Rolle des Disauerstoff konnte durch DFT-Studien und Kinetikstudien an Au₁₂-Clustern bestätigt werden, in denen man herausfand, dass die Hydrierung von adsorbierten O₂* zu OOH* der limitierende Schritt ist und die Selektivität maßgeblich durch dessen Konkurrenz mit der Dissoziation von O₂ bestimmt wird [59]. Der von Grabow et al. entwickelte Reaktionsmechanismus [59] ist in Abbildung 2.7 dargestellt. In Bezug auf die Katalysatorwahl konnte gezeigt werden, dass die Reaktivität in erster Linie durch die Adsorptionsenergie von Sauerstoff bestimmt wird. Zum Beispiel Au₁₂-Cluster binden Sauerstoff zu stark, wohingegen höhere Au-Cluster Sauerstoff zu schwach binden. Verbesserte Eigenschaften werden daher für goldbasierte Legierungen mit kleineren Anteilen von Pd oder Ag vorhergesagt [59]. Diese Studie wurde auf der Basis des Brønsted-Evans-Polanyi-Prinzips weitergeführt [60] und für zwölf verschiedene Übergangsmetalle umgesetzt. Pd und Pt wurden zwar als aktivste Komponenten ermittelt, jedoch bietet das Au-Pd-System anscheinend den besten Kompromiss aus Aktivität und Selektivität [60].

Experimentell wurde der Reaktionsmechanismus der Direktsynthese in der Regel durch Aktivitätsmessungen in Autoklaven untersucht [61–63]. Der Aufbau einer typischen Laborapparatur zur Untersuchung der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid wird in Abbildung 2.8 gezeigt. Allerdings ist es schwierig mit diesem Ansatz Aspekte des Reaktionsmechanismus herauszuarbeiten, da die komplexen Transportphänomene des dreiphasigen Systems die intrinsische Kinetik verschleiern [8, 64]. Wie bereits erwähnt, konnten durch Markierung mit Isotopen und durch DFT-Studien die Bildung von adsorbierten Disauerstoffspezies als bestimmender Schritt zur Bildung von H₂O₂ identifiziert werden [8, 59, 65]. Ebenfalls konnte durch DFT-Studien gezeigt werden, dass die Dissoziation der Disauerstoffspezies durch eine Legierung mit Au gehemmt werden und somit die Selektivität gesteigert werden kann [47].

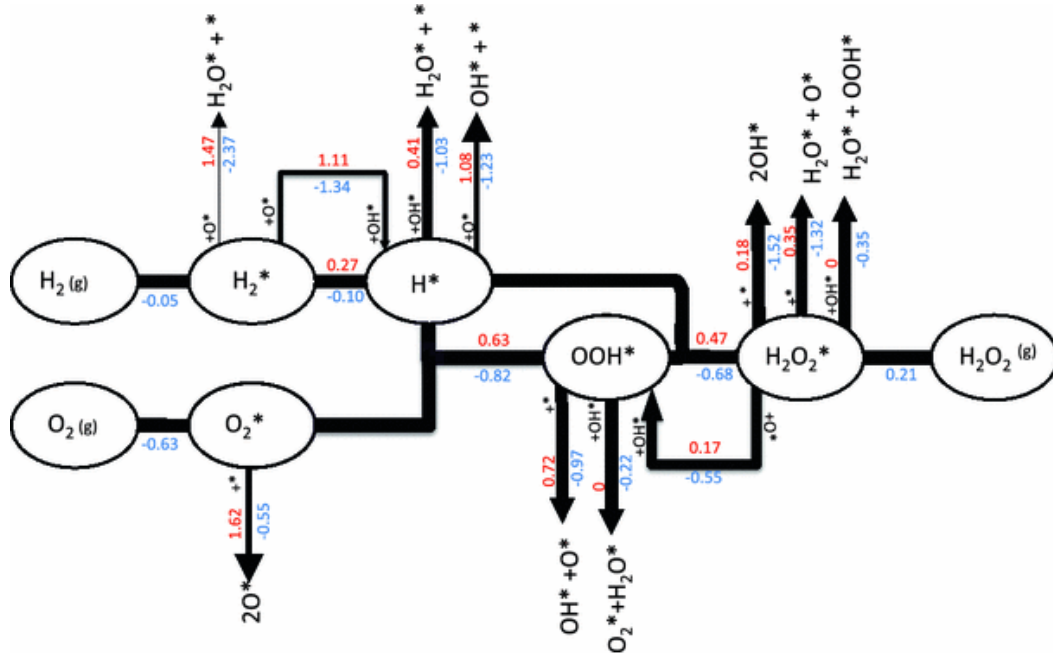


Abbildung 2.7: Reaktionsmechanismus der Direktsynthese von H_2O_2 auf Au_{12} von Grabow et al.. Die roten und blauen Nummern neben den Pfeilen geben E_a und ΔE für jeden Schritt in eV an. Das Gewicht der Pfeile ist mit der berechneten Turnover Frequency (TOF) jedes Elementarschrittes skaliert. Kinetisch nicht relevante Schritte wurden nicht aufgeführt. (Abbildung übernommen aus [59])

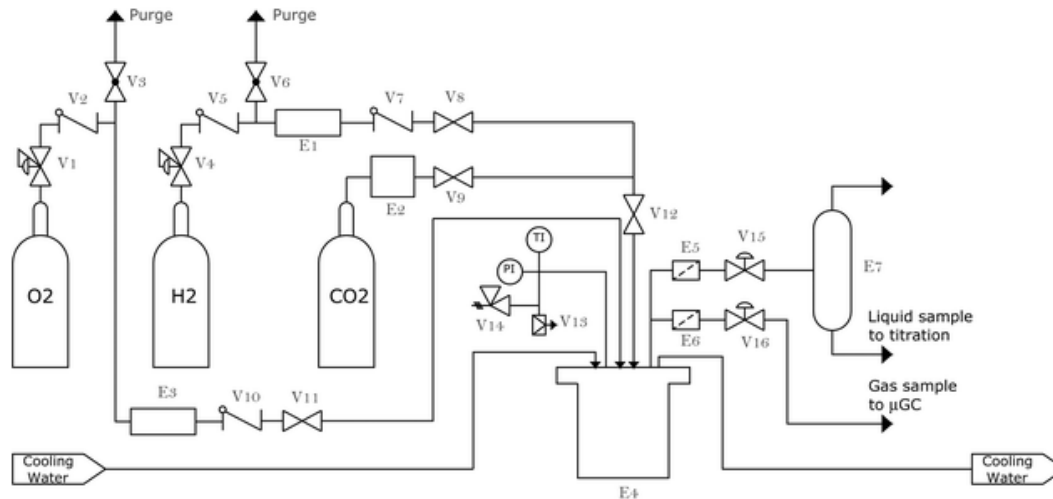


Abbildung 2.8: Experimenteller Aufbau zur Untersuchung der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid von Garcia-Serna et al.. Hauptkomponenten, E1: Massendurchflussregler, E2: HPLC-Pumpe, E3: Massendurchflussregler, E4: Reaktor, E7: Entspannungsbehälter. (Abbildung übernommen aus [3]).

In den meisten Studien zur Kinetik der Reaktion ist man sich einig, dass Wasserstoff von einem adsorbierten Zustand heraus an der Reaktion teilnimmt. Im Gegensatz dazu haben Wilson et al. herausgefunden, dass der vorgeschlagene Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus nicht in der Lage war, ihre experimentellen Daten für die Direktsynthese an Palladiumclustern zu beschreiben [62]. Dies führte zu ihrer Schlussfolgerung, dass H_2O_2 durch Reaktionswege gebildet wird, welche Intermediate enthalten, die nicht auf der Katalysatoroberfläche existieren. Sie schlugen einen heterolytischen Reaktionsweg vor, in dem adsorbierter Sauerstoff durch Elektronen, welche durch Oxidation von Wasserstoff entstehen, reduziert wird. Der reduzierte Oberflächen-Sauerstoff bildet dann an der Pd-Oberfläche H_2O_2 durch Reaktion mit H^+ -Ionen, welche gelöst im Lösemittel vorliegen. Ihr Ansatz basierte auf der Beobachtung, dass die Bildung von H_2O_2 nur in protischen Lösemitteln stattfindet.

2.2.4 Kationisches Palladium

Kationische Pd-Spezies wurden als aktive Katalysatoren für die Direktsynthese von H_2O_2 identifiziert, auch in Verbindung mit Polymeren als Support. Pd^{2+} -Ionen auf Harzen mit Sulfonsäuregruppen haben eine hohe Produktivität und Selektivität zu H_2O_2 auch bei hohen H_2O_2 -Konzentration von bis zu 5 Gew.-% gezeigt. Durch Photoelektronenspektroskopie konnte weiter gezeigt werden, dass die gute Performance des Katalysators mit der Eigenschaft der Sulfonsäuregruppen zusammenhängt, welche verhindert, dass die Pd^{2+} -Ionen zu metallischem Palladium reduziert werden [9]. In anderen Studien wurden herausgefunden, dass kolloidales Pd für die Bildung von H_2O_2 verantwortlich ist, indem Pd/ SiO_2 oder alternativ PdCl_2 als Salz einer mit HCl angesäuerten Lösung zugegeben wurden und die Reaktion durchgeführt wurde [8, 66]. Es wurde angegeben, dass kolloidales Pd unter reduzierenden Bedingungen in der sauren Lösung gebildet wird. Als Beweis für diese Feststellung wurde die Bildungsrate von H_2O_2 in Anwesenheit des festen Katalysators mit der Lösung nach dessen Entfernung verglichen. Kolloidales Pd konnte außerdem in der Lösung direkt durch TEM (Transmissionselektronenmikroskopie)-Messungen nachgewiesen werden, sowohl für Pd/ SiO_2 als auch für PdCl_2 [66].

Neben reinem Pd wurde auch berichtet, dass nano-kolloidales Pd-Au ein hochaktiver und selektiver Katalysator in sauren Lösungen ist, welche NaCl und H_2SO_4 enthalten [67]. Die kolloidalen Pd-Au-Partikel hatten dabei einen Durchmesser von etwa 2 bis 8 nm. Diese Partikel hatten bezogen auf die Masse an Pd eine höhere Aktivität als geträgertes Pd auf TiO_2 . Darüberhinaus wurde gezeigt, dass eine Anreicherung von Au an der Partikeloberfläche güns-

tig für die Selektivität ist, da die Zersetzung von H_2O_2 dadurch inhibiert wird [67].

2.2.5 Einfluss des Trägermaterials

Die Rolle des Trägermaterials wurde in der Literatur eingehend studiert. Die Reaktion wird durch dessen Acidität, Polarität und mögliche Interaktionen mit dem aktiven Metall beeinflusst. Es wurde berichtet, dass eine Behandlung mit Fluor oder Chlor, abhängig vom Material des Trägers, vor dem Gebrauch im Reaktor die Zersetzung von H_2O_2 (PdO/ γ -Alumina) oder die direkte Bildung von Wasser aus den gasförmigen Reaktanden (PdO/ ZrO_2) unterdrückt [8]. In beiden Fällen wird die Selektivität zu H_2O_2 erhöht [8]. Eine neuere Studie konnte anhand von Simulationen zeigen, dass z.B. TiO_2 /Anatas die Desorption von H_2O_2 beschleunigt und dadurch eine Hydrierung bzw. Weiterreaktion verhindert, wodurch es zu einer Steigerung der Selektivität kommt [68]. Eine weitere Studie zu TiO_2 konnte Hinweise finden, dass es bei der Direktsynthese von H_2O_2 im Vergleich zu anderen bekannten Hydrierungsreaktionen anscheinend keinen Effekt von starker Metall-Träger-Wechselwirkung gibt [69]. Das Trägermaterial beeinflusst aber die Größe der Nanopartikel der Aktivkomponente, welche im Zusammenhang mit der Aktivität und Selektivität steht [69, 70].

Auch eine Vorbehandlung des Trägermaterials führt zu einer Änderung der Partikelgrößenverteilung der Aktivkomponente. Dies wurde anhand kleinerer Pd-Au-Partikel auf Kohlenstoff als Träger nach Imprägnierung mit Säure festgestellt [71]. Da dies auch für reines Au, aber nicht für reines Pd, beobachtet wurde, geht man davon aus, dass dies mit den Eigenschaften von Au zusammenhängt. Weiter geht man davon aus, dass die kleineren Partikel in der Lage sind die Stellen, welche für die Zersetzung von H_2O_2 verantwortlich sind, zu besetzen und dadurch günstig für die Selektivität sind. Dies könnte eine weitere Erklärung dafür sein, dass für die mit Säure behandelten Pd-Au-Katalysatoren hohe Ausbeuten und Selektivitäten über 95 % gemessen wurden.

Generell wird davon ausgegangen, dass Halogenid-Ionen bestimmte aktive Zentren durch Adsorption belegen, welche ansonsten die ungewünschte Wasserbildung begünstigen [8, 9]. Daher werden diese als Promotoren für die Selektivität dem Lösemittel hinzugefügt. Im Vergleich zu den mit Halogeniden vorbehandelten Katalysatoren sind die Auswirkungen auf die Bildungsrate von H_2O_2 dabei allerdings verschieden. In der Reihe der Halogenide haben sich Bromide am effektivsten bewiesen, wobei Fluoride gar keinen Effekt zeigten [50]. Eine Variation der Kationen hat dabei keine Änderungen des Einflusses der Halogenide gezeigt [50]. Eindeutige Schlüsse auf den Einfluss der Halogenide sind dabei schwierig, da die sauren Eigenschaften des Trägers ebenfalls eine Rolle spielen, z.B. wird die Zersetzung von H_2O_2 in der

Gegenwart von Basen begünstigt [9]. In einigen Fällen wurden die Halogenide in Form ihrer anorganischen Säure hinzugegeben, was zu einer Änderung der Konzentration der Protonen an der Oberfläche geführt hat (Brønstedt-Acidität). Darüber hinaus ändern adsorbierte Halogenide die Acidität des Trägers (Lewis-Acidität). Neben Halogensäuren wurde auch Phosphorsäure als Promotor eingesetzt [50], um H_2O_2 zu stabilisieren, allerdings wird hierdurch auch das Trägermaterial beeinflusst [9]. Abgesehen von der Acidität wird die Polarität des Trägermaterials durch die Additive verändert [11]. Dies führt dazu, dass z.B. das gebildete H_2O_2 durch stark hydrophobe Träger abgestoßen wird und dadurch vor der Zersetzung geschützt wird [11]. Dies wurde z.B. in Form von hydrophobem Kohlenstoff [9] und mit Polymerfilmen versehenen anorganischen Trägern [72] oder katalytischen Membranen [73] umgesetzt.

Im Hinblick auf die industrielle Anwendung erfordert die Zugabe von Säure korrosionsbeständige Materialien und führt zur schnelleren Deaktivierung des Katalysators durch Lösen der Aktivkomponente bei niedrigem pH-Wert. Um die Zugabe von anorganischen Säuren zu vermeiden, wurden daher auch saure Trägermaterialien für die Direktsynthese eingesetzt. Zum Einsatz kamen unter anderem Siliziumoxid [74], Wolfram-, Molybdän- und Vanadiumoxid auf Zirkonoxid, Heteropolysäuren [75, 76], fluoriertes Aluminiumoxid, Zeolite, Kohlenstoff funktionalisiert mit Sulfonsäuregruppen, mit Sulfonsäure funktionalisierte Polystyrolharze [9] und sulfatiertes Ceroxid und Zirkonoxid [77, 78]. Lee et al. konnte zum Beispiel zeigen, dass Pd auf mesoporösem Kohlenstoff funktionalisiert mit Heteropolysäuren (HPA) eine gesteigerte Selektivität und Produktivität mit steigendem Anteil an HPA lieferte [76]. Ähnliche Effekte konnten mit funktionalisiertem Siliziumoxid und Kohlenstoff gezeigt werden [79, 80]. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass das Hinzufügen einer festen Säure zu dem geträgerten Katalysator, z.B. Cs haltige Heteropolysäuren und ein Pd-Au/ TiO_2 -Katalysator [81], zu einer Verbesserung der Selektivität führt. Ebenso konnte Blanco-Brieva et al. zeigen, dass die katalytische Performance bei funktionalisiertem Siliziumoxid mit Arylsulfon-, Alkylphosphon- und Alkylcarbonsäuregruppen mit steigender Acidität zunimmt [79].

Strukturelle Modifikationen der Trägermaterialien sind auch bekannt dafür die katalytische Performance zu beeinflussen. Studien zu Pd/ TiO_2 modifiziert mit heterogenem Kohlenstoff [82] und Kern-Schale-Partikel mit einer inneren Pd/ SiO_2 -Schale und einer mikroporösen äußeren Si-Schale auf Glasperlen [83, 84] zeigten eine gesteigerte Performance mit reduzierter Adsorptionszeit bzw. Verweilzeit von H_2O_2 im Partikel. Auch für Katalysatoren mit Eigelb-Schale-Struktur konnten bessere katalytische Leistungen erzielt werden, welche vermutlich mit einem erhöhten Gaskontakt mit der Aktivkomponente zusammenhängen [85]. In Abbildung 2.9 werden TEM-Aufnahmen von verschiedenen Kern-Schale-Strukturen beispielhaft gezeigt.

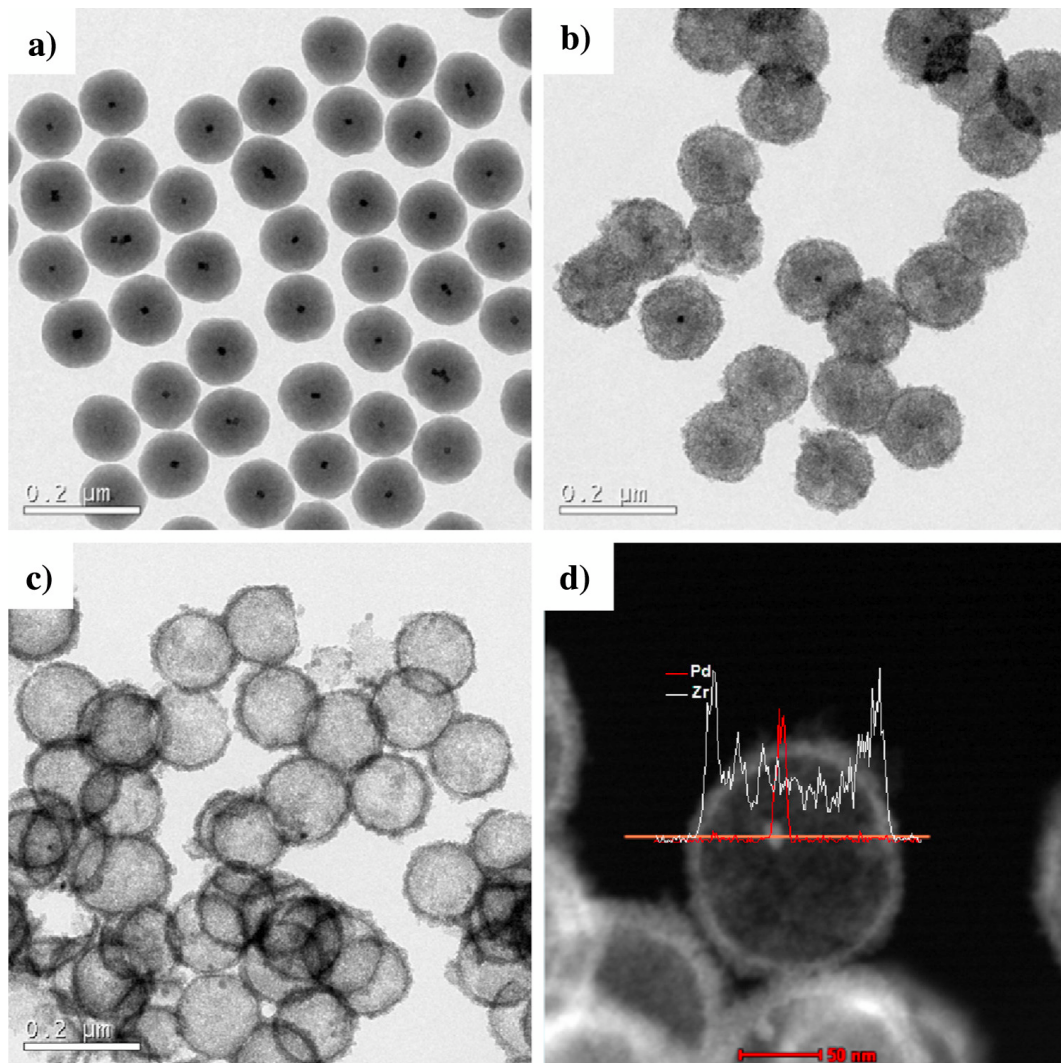


Abbildung 2.9: TEM-Aufnahmen von (a) Pd@SiO₂, (b) Pd@SiO₂@ZrO₂, (c) Pd@void@ZrO₂ und STEM-Aufnahmen und EDX-Ergebnisse von (d) Pd@void@ZrO₂. (Abbildung übernommen aus [85])

2.2.6 Vergleich von globalen Reaktionsraten

In der Literatur liegen typische Werte für die Produktivität zwischen 1 und 6 mol H₂O₂/g Pd/h [9, 61, 77, 87–95]. Lee et al. hat gezeigt, dass mit Pd/C, hergestellt durch sequentiellen Ligandenaustausch, hochdisperse Pd Nanopartikel mit einem Partikeldurchmesser von 2 - 5 nm mit einer Aktivität von über 20 mol H₂O₂/g Pd/h und einer Selektivität von über 90 % erzeugt werden [86] (siehe Abbildung 2.10). Die von Kanungo et al. berichtete Reaktionsrate von 14,3 mol H₂O₂/g Pd/h für einen beschichteten Mikrokapillarreaktor lieferte einen vergleichbare hohe Produktivität [96]. Eine ähnlich hohe Reaktionsrate von 11,5 mol H₂O₂/g Pd+Au/h wurde für Au-Pd auf Heteropolysäuren mit Keggin-Struktur gemessen [97]. Allerdings zeigten die meisten Katalysatoren eine ebenso hohe Reaktionsrate für die Hydrierung

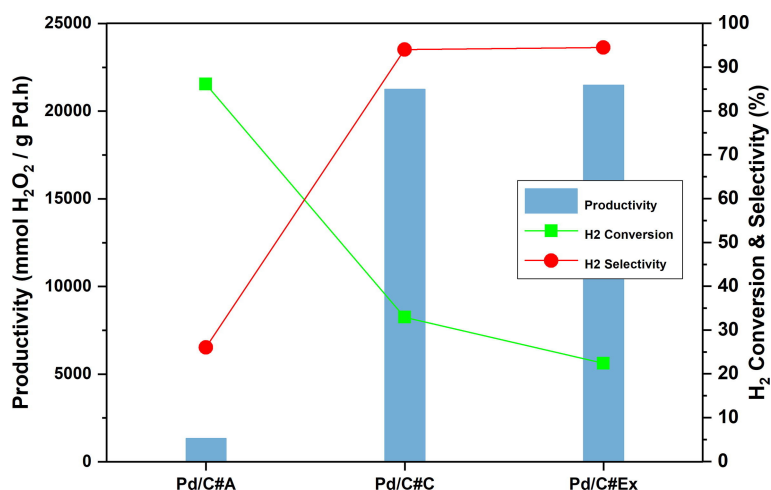


Abbildung 2.10: Katalytische Aktivität von Pd/Cs zur Direktsynthese von H₂O₂ (Abbildung übernommen aus [86]).

von H₂O₂, was die maximal erreichbare H₂O₂-Konzentration stark einschränkt. Der Einsatz verschiedener Reaktoren, z.B. kamen dabei in der Literatur hauptsächlich Rieselbettreaktoren, kontinuierlich durchströmte Rührkessel oder Mikrokanal-Festbettreaktoren zum Einsatz, und variierende Reaktionsbedingungen in Hinblick auf Druck, Temperatur, Lösemittel, Additive, H₂/O₂-Verhältnis, Verdünnung mit Inertgas und stark variierenden Kontaktzeiten machen einen Vergleich der Reaktionsraten zudem schwierig. Eine kürzliche Studie hat die Einflüsse von Additiven, konkret von NaBr und H₃PO₄, genauer studiert und zeigt deren positiven Einfluss auf die Reaktion [53, 98].

Aktuell scheinen säurebehandelte 5 Gew.-% Pd/C Katalysatoren [95] eine gute Wahl für Methanol als Lösemittel zu sein. Es werden keine Additive und keine anorganischen Säuren benötigt, um eine hohe Selektivität zu erreichen. Für Wasser als Lösemittel scheinen Pd-Au-Katalysatoren [97] gut geeignet. Allerdings ist in den meisten Fällen eine Übertragung der Ergebnisse auf industriell relevante kontinuierliche Prozesse mit hohen Standzeiten noch nicht erfolgt, was die Bewertung in dieser Hinsicht deutlich einschränkt [11].

2.3 Prozessentwicklung und Reaktortechnologien für die kommerzielle Produktion von Wasserstoffperoxid

2.3.1 Kommerzialisierung der Direktsynthese

Wie bereits beschrieben, wird H₂O₂ industriell aktuell ausschließlich durch das Anthrachinon-Verfahren produziert. In dem Prozess wird zunächst in zwei Stufen durch Hydrierung und Oxidation des Anthrachinons das H₂O₂ an dem Trägermolekül gebildet. Nach einer

Trennstufe wird das unverbrauchte Anthrachinon dann rezykliert und das H_2O_2 destillativ aufkonzentriert. Durch die Komplexität ist das Verfahren nur in großen Skalen wirtschaftlich durchführbar. Die typische Anlagengröße liegt daher bei über 40.000 Tonnen pro Jahr. Dies bedingt auch die Anforderungen an die Aufkonzentration für die weiten Transportwege, obwohl das H_2O_2 am Anwendungsort für die meisten Anwendungen wieder verdünnt werden muss. Eine Alternative zur Produktion von H_2O_2 im dezentralen Maßstab mit der benötigten Konzentration und im jeweiligen Lösemittel für die Anwendung ist daher erstrebenswert [99]. Der grundlegende Prozess zur Direktsynthese von H_2O_2 wurde 1914 von Henkel und Weber patentiert [5], wurde aber bis heute nicht zur kommerziellen Anwendung gebracht. In einem Patent von 1985 wurde von DuPont der Prozess spezifiziert, welcher in der nahen Vergangenheit am meisten durch Forschung und Industrie studiert wurde. Das Patent beschreibt die Produktion von konzentrierten H_2O_2 -Lösungen unter Einsatz eines Pd/C-Katalysators in wässrigen Lösungen, versetzt mit Säuren und Halogeniden. Die Reaktion wird dabei bei 25 °C und bis 170 bar Druck mit explosiven Gemischen der Edukte durchgeführt [6]. Das Interesse an der industriellen Weiterentwicklung dieses Verfahrens ging jedoch nach der Explosion eines Reaktors im Pilotmaßstab bei DuPont vorerst verloren [100].

Dadurch rückte allerdings der Sicherheitsaspekt bei der Reaktionsdurchführung stärker in den Mittelpunkt. 2006 wurde durch die Degussa AG (heute Evonik Industries AG) und Headwaters Incorporated ein Verfahren patentiert, bei dem die Direktsynthese in einem Rieselbettreaktor außerhalb des explosiven Regimes durchgeführt wird [101, 102]. Als Katalysator kommen Nanopartikel mit definierter Oberfläche zum Einsatz [22, 24]. Eine Demoanlage mit einer Kapazität von mehreren tausend Tonnen H_2O_2 in Methanol pro Jahr wurde ebenfalls 2006 gebaut [4, 103]. Obwohl der erfolgreiche Betrieb der Demoanlage [100] und auch Pläne zur Kommerzialisierung für 2009 [104] kommuniziert wurden, sind seitdem keine weiteren Aktivitäten bekannt geworden [3]. Stattdessen hat die Evonik Industries AG 2014 eine neue H_2O_2 -Anlage in Jilin (China) mit einer Kapazität von 230.000 Tonnen pro Jahr in Betrieb genommen [105], welche nach dem konventionellen Anthrachinon-Verfahren arbeitet [106].

Die konventionelle Durchführung der Direktsynthese von H_2O_2 in Rieselbettreaktoren findet nach wie vor Einsatz in der Literatur, um gegenüber den Batch- bzw. Semibatch-Fahrweisen der meisten Katalysatorstudien ein kontinuierliches System abzubilden. Der Vorteil ist die einfache Umsetzung einer kurzen Kontaktzeit, um Folgereaktionen zu unterdrücken [107], gepaart mit gutem Stofftransport von der Gasphase in die Flüssigphase. Nachteilig ist und bleibt die notwendige Verdünnung der Gasphase zur Vermeidung einer explosiven Mischung, was die Produktivität solcher Systeme limitiert [3]. Insbesondere Biasi et al. haben sich intensiv mit diesem System beschäftigt und verschiedene Katalysatorsysteme in Rieselbettreaktoren

untersucht [77, 87, 108, 109].

2.3.2 Dichte katalytische Palladiummembranen

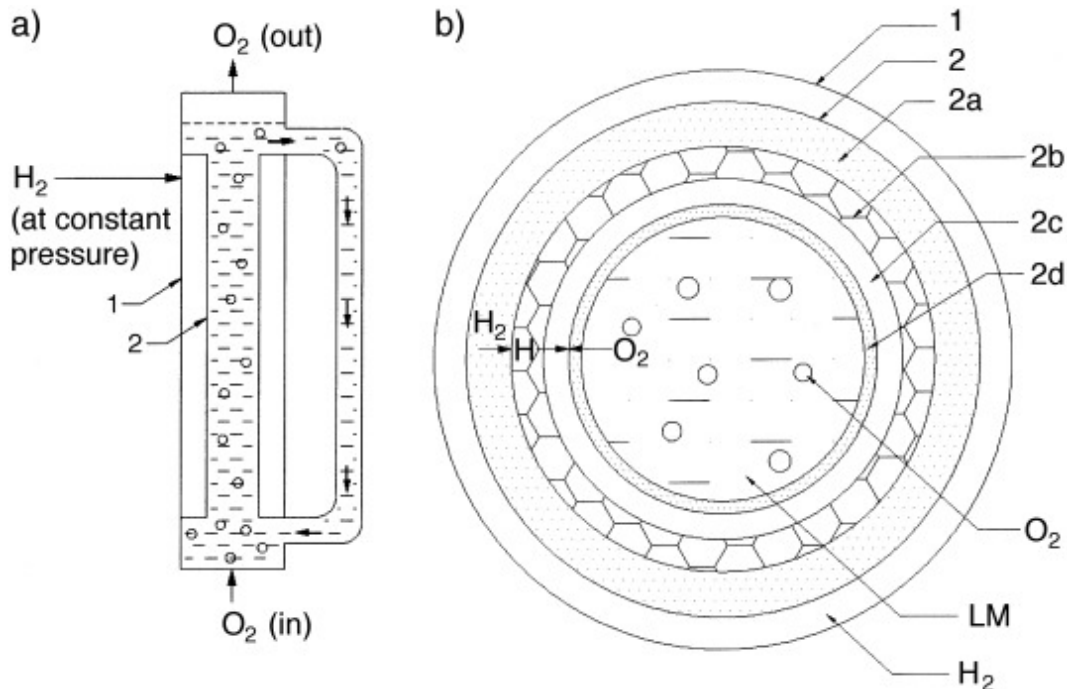


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung von Pd-Membran-Katalysatoren und des Membranreaktors von Choudhary et al. für die Direktsynthese von H_2O_2 . a) Membran-Kreislaufreaktor mit Flüssigrekzyklierung. b) Querschnitt des Membranreaktors und des Membran-Katalysators (1: Membranreaktorwand, 2: tubularer Membran-Katalysator, 2a: tubularer Membran-Trägermaterial mit α - oder γ -Alumina (200 nm), 2b: Pd-Ag-Legierung auf α - oder γ -Alumina, 2c: Pd-Film, 2d: hydrophobe Polymermembran (permeabel für Gase), LM: flüssiges Medium (0,02 M H_2SO_4); Fläche der metallischen Membran = 50 cm^2). (Abbildung übernommen aus [73])

Membranreaktoren wurden in der Literatur vorgeschlagen, um den Kontakt zwischen H_2 und O_2 in der Gasphase zu vermeiden, wodurch die prozesstechnische Sicherheit dieses Ansatzes hoch ist. Zur Umsetzung wurden hierfür z.B. dichte Pd-Ag-Membranen vorgeschlagen [73]. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 2.11 dargestellt. Dafür wurde eine dünne Schicht aus Pd-Ag auf das Innere eines porösen Keramikmembranrohres aufgebracht. Außerhalb der Membran wurde die Gasphase mit H_2 beaufschlagt und im Inneren wurde das Lösemittel eingebracht. Sauerstoff wurde in Form von Blasen von unten in das aufrechte Membranrohr bzw. in das Lösemittel eingegeben. Der Auftrieb der Blasen hat hierbei auch eine Durchmischung der Flüssigphase gefördert. Wasserstoff wird in diesem Konzept lediglich durch Festkörperdiffusion in der Pd-Ag-Membran hin zum Inneren der Membran transportiert, wo

er mit Sauerstoff reagieren kann. Da Pd-Ag eine schlechte Selektivität zeigte, wurde auch eine reine oxidierte Pd-Schicht auf der katalytisch relevanten Seite getestet. Zusätzlich wurde eine hydrophobe Polymerschicht aufgebracht, um das Produkt nach der Synthese von der aktiven Schicht fernzuhalten und somit die Zersetzung zu hemmen. Dadurch konnten Selektivitäten von 70 % und vollständige H₂-Umsätze erreicht werden. Von einem praktischen Standpunkt aus ist das System stark limitiert durch die Permeationsrate von H₂ durch die dichte Pd-Ag-Membran. Basierend auf maximalen Permeationsraten von 60 bis 190 mmol/m²/h abhängig von der Membrankonfiguration konnten Produktivitäten von 0,9 mmol H₂O₂/g Pd/h erreicht werden, welche um 3 bis 4 Größenordnungen kleiner sind als für geträgerte Katalysatoren. Im Gegensatz zu den geträgerten Katalysatoren nimmt nur ein kleiner Teil des Palladiums effektiv an der Reaktion teil, was in Verbindung mit der limitierenden Permeation von Wasserstoff für die niedrige Produktivität sorgt [11]. Um dieses Problem zu lösen, müssten wesentlich dünnere Pd-Schichten im Bereich weniger Nanometer verwendet werden, welche unter den vorherrschenden Bedingungen wahrscheinlich nicht ausreichend stabil wären [11].

2.3.3 Poröse katalytische Membranen

Inspiziert durch die Limitierungen der dichten Membranen wurde an der Universität Erlangen-Nürnberg von 2000 bis 2004 ein weiterer Ansatz mit keramischen Membranen entwickelt, indem aktive Nanopartikel in die oberste Schicht poröser Membranen eingebracht wurden [111–114]. Dieser Ansatz wurde anschließend von Pashkova et al. weiterverfolgt [90, 91, 115]. Es wurden unterschiedliche Konzepte untersucht, das Grundprinzip ist in Abbildung 2.12 gezeigt. Zunächst wurde ein poröses Keramikmembranrohr in einen gerührten Behälter, gefüllt mit Lösemittel, eingebracht. Innerhalb des Keramikrohres wurde ein Eduktgas vorgelegt, während das andere in das Lösemittel eingesprudelt wurde. Die asymmetrische Porenstruktur des Keramikrohres wurde so gewählt, dass diese von außen nach innen größer werden. Die Gas-Flüssigkeits-Phasengrenze stellt sich innerhalb der porösen Struktur an der Stelle ein, an welcher der Druck von Flüssigkeit und Gas über den Kapillardruck gleich sind. Der direkte Kontakt der beiden Phasen in den feineren Poren sorgt dabei für einen höheren Stofftransport im Vergleich zu dichten Membranen, wenn sowohl Porengröße als auch Differenzdruck richtig eingestellt sind [11]. Dieses Konzept konnte erfolgreich in Semibatch-Fahrweise mit einer Produktivität von 6,5 mol H₂O₂/g Pd/h und Selektivitäten von 80 bis 90 % bei 20 °C in Methanol mittels Pd/TiO₂ und mittels kohlenstoffinfiltrierten Aluminamembranen als katalytische Systeme gezeigt werden [90].

Der Transfer zu einem kontinuierlichen System wurde umgesetzt, indem mehrkanalige Mem-

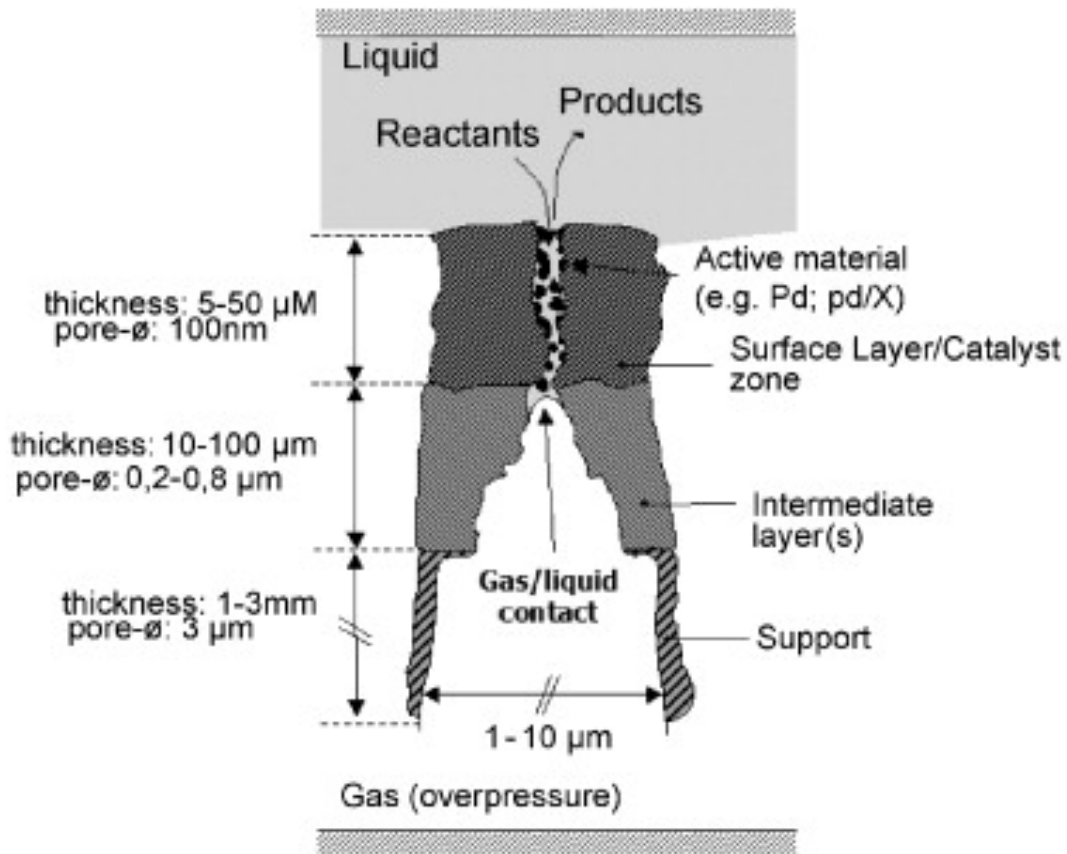


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des Konzepts eines katalytischen Membrandiffusors [110] mit asymmetrischer Membranstruktur. Ein grobporöser Träger, ein oder mehrere Zwischenschichten mit abnehmendem Porendurchmesser und eine dünne, feinporöse Oberflächenschicht mit Katalysator in hochdispenser Form. (Abbildung übernommen aus [90])

branelemente von außen mit Sauerstoff beaufschlagt wurden und innen mit Lösemittel, gesättigt mit Wasserstoff, durchströmt wurden [91, 115]. Der kontinuierliche Betrieb konnte für Einkanalssysteme gezeigt werden, allerdings konnten nur niedrige Produktivitäten von 0,09 bis 0,24 mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{g Pd/h}$ erreicht werden. Dies zeigte, dass eine nicht durchmischte Flüssigphase, im Gegensatz zum ersten Konzept, den Stofftransport erheblich limitiert hat. Durch das Befüllen des Keramikrohres mit Glasperlen konnte durch die erhöhte Dispersion eine deutlich höhere Produktivität von 1,7 mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{g Pd/h}$ erreicht werden. Es wurden dabei Selektivitäten von 75 bis 83 % berichtet. Aus der Produktivität ergibt sich eine um etwa zwei Größenordnungen höhere Permeationsrate im Vergleich zu den dichten Membranen. Dennoch hat sich auch gezeigt, dass bei dem konkreten System der Stofftransport in der Flüssigphase begrenzend wirkte, was z.B. durch kleinere Keramikrohrdurchmesser weiter optimiert werden könnte [11].

2.3.4 Alternative Reaktionsmedien

Als alternatives Reaktionsmedium wurde schon früh überkritisches CO₂ vorgeschlagen [39], um die Löslichkeit der Eduktgase und die limitierende Diffusion in der Flüssigphase zu erhöhen [116]. Kohlenstoffdioxid ist gut geeignet, da die nötigen Bedingungen, um es in den überkritischen Zustand zu überführen, für die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid moderate Bedingungen sind ($p_{krit.} = 73,8$ bar, $T_{krit.} = 30,9$ °C) [117]. Darüber hinaus ist die Diffusionsgeschwindigkeit in überkritischen Medien um eine bis zwei Größenordnungen schneller im Vergleich zur Flüssigphase [118] und die Löslichkeit der Edukte ist größer, bei gleichem Druck wird eine ca. 5-fache Löslichkeit von Sauerstoff im Vergleich zu Methanol erreicht [117]. Allerdings konnte durch den Einsatz von überkritischem CO₂ bisher noch kein Durchbruch erreicht werden [30, 39, 95, 119–121]. Eine erhöhte Zersetzungsrates von H₂O₂ durch die höheren Temperaturen zur Erreichung des überkritischen Zustandes wurde dabei als eines der größten Hindernisse ausgemacht [30].

Ein Ansatz zur Umsetzung eines kontinuierlichen Verfahrens wurde von Pashkova et al. in der Literatur vorgestellt [115]. In dem Konzept werden die Eduktgase separat über Mikromischer dem im Kreislauf fließenden komprimierten CO₂ zugeführt und in einen katalytisch beschichteten Mikrokanal geleitet (siehe Abbildung 2.13). In einem Ausdehnungsgefäß wird anschließend das Produkt vom CO₂ getrennt. Durch einfache Abtrennung des Lösemittels über Expansion können so theoretisch hohe Produktkonzentrationen erzeugt werden. Es konnten kontinuierliche Experimente erfolgreich bei unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt werden. Das beste Ergebnis der Studie von Pashkova et al. wurde mit einem Pd/TiO₂ Katalysator bei 40 °C und einem Druck von 135 bar bei einem H₂ zu O₂ Verhältnis von 1 erzielt werden. Dabei wurde eine Produktivität von 0,77 mol H₂O₂/g Pd/h erreicht. Die Umsätze der Edukte waren niedrig und es wurde eine Selektivität von 10 % erreicht, obwohl der eingesetzte Katalysator in Semi-Batch-Experimenten mit Ethanol als Lösemittel eine Selektivität von 70 % und eine Produktivität von 1,8 mol H₂O₂/g Pd/h erzielen konnte.

Trotzdem zeigen weitere vielversprechende Ergebnisse aus der Literatur mit einem kommerziellen Katalysatoren (5 Gew.-% Pd/C [122, 123] und Pd/TS-1 [121]) in überkritischem CO₂ das Potential zur Umsetzung in einem kontinuierlichen Verfahren. Dafür ist es allerdings notwendig, die Katalysatorpräparation und Charakterisierung in Zusammenhang mit der Optimierung der Reaktionsbedingungen und mit detaillierten Untersuchungen der Phasengleichgewichte voranzutreiben, um das nötige Verständnis über die komplexen Vorgänge zu vertiefen [124]. Neben CO₂ wurden auch diverse zweiphasige Gemische aus einem organischen Lösemittel mit guter Löslichkeit für die gasförmigen Edukte und Wasser, welches eine gute Löslichkeit

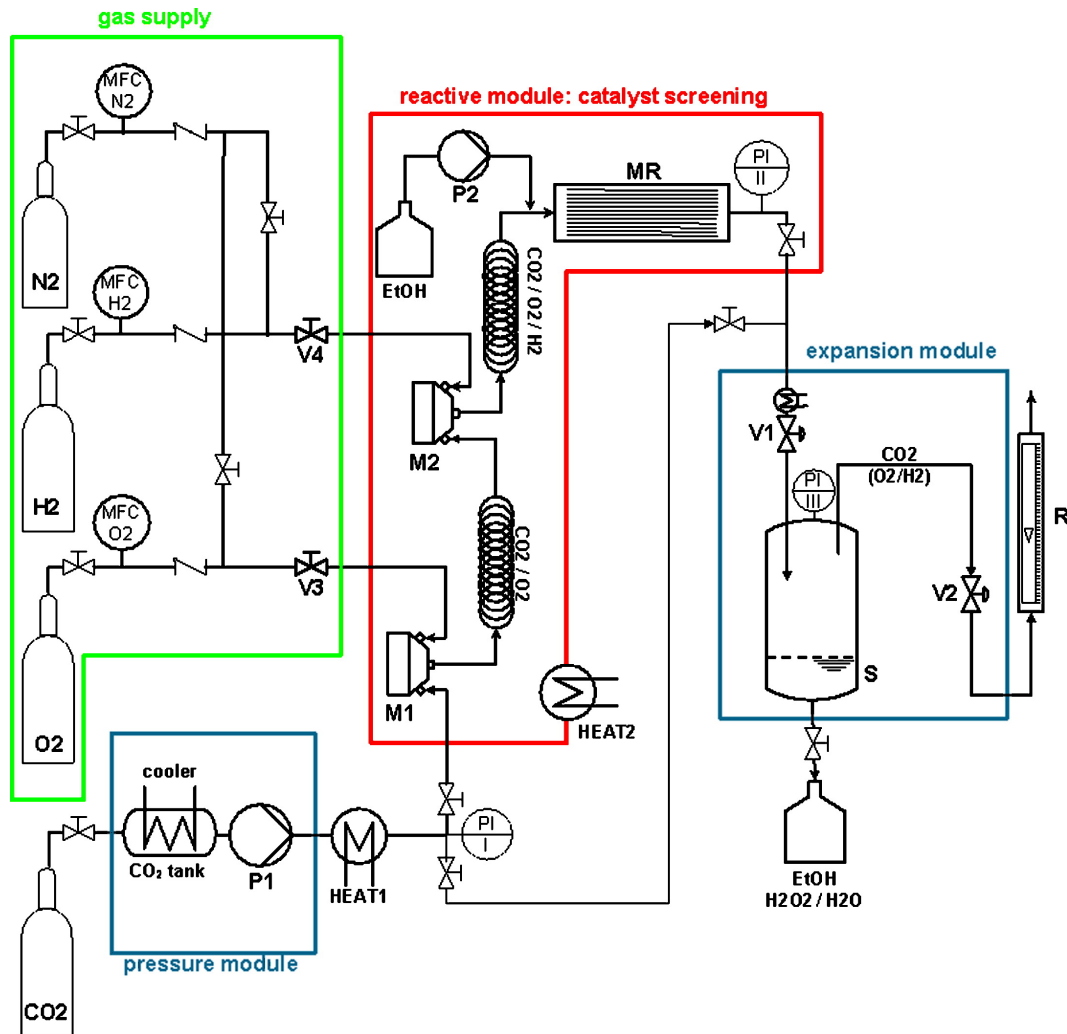


Abbildung 2.13: Experimenteller Aufbau für die kontinuierliche Direktsynthese von H_2O_2 mit CO_2 als mobiler Phase und Ethanol als Co-Lösemittel (Abbildung übernommen aus [115]).

für H_2O_2 hat, untersucht [125]. Das H_2O_2 akkumuliert auf diese Weise im Wasser, wodurch Konzentrationen im Bereich einiger Gew.-% und Selektivitäten von bis zu 80 % erreicht werden können, zusätzlich ermöglicht die organische Phase hohe Produktivitäten von 4-8 mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{g Pd/h}$ [11].

2.3.5 Kapillar- und Mikroreaktoren

In der Literatur wurden verschiedene Ansätze zur Durchführung der Reaktion mittels Mikroreaktionstechnik vorgeschlagen. Einige Systeme basieren darauf, mit Mikromischern die unverdünnten Eduktgase schnell zu mischen und über den Katalysator zu leiten [126–128]. Die kleinen inneren Abmessungen verhindern dabei die unerwünschte Knallgasreaktion, wo-

durch die Reaktion im explosiven Regime sicher durchgeführt werden kann.

In 2006 wurde in einer Kooperation von UOP (Universal Oil Products) und IMM (Fraunhofer-Institut für Mikrotechnik und Mikrosysteme) erfolgreich ein System, bestehend aus einem Mikromischer gefolgt von einem Mikrofestbett, im Labor und in einer vollautomatisierten Pilotanlage umgesetzt [11, 129, 130]. In Methanol wurden dabei H_2 -Umsätze von 80 % und Selektivitäten von 75 % bei einer Produktivität von ca. 1 - 6 mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{g Pd/h}$ erreicht [11]. Auf Basis der Daten der Pilotanlage wurde von UOP eine kommerzielle Anlage mit einer Kapazität von 150.000 t/a ausgelegt. Obwohl die Ökonomie aussichtsreich scheint, wurde bis heute noch keine kommerzielle Anlage umgesetzt [11].

In einer Patentanmeldungen der amerikanischen Firma FMC (Food Machinery Corporation) von 2006 wird die Direktsynthese eines H_2 -haltigen Gases mit einem O_2 -haltigen Gas auf einem Katalysator in Gegenwart eines Lösemittels bei niedrigen Drücken in einem Mikroreaktor beansprucht [131]. Wahrscheinlich stehen die Arbeiten im Zusammenhang mit Studien des Stevens Institute of Technology, Hoboken/NJ über die Kinetik der Direktsynthese in simplen Mikrokapillarreaktoren, bestehend aus einem Teflonmischer und einer Edelstahlkapillare, gefüllt mit Katalysatorpartikeln [11, 61, 132–134]. Im Vergleich zu dem System von UOP-IMM wird ein höherer Anteil an Flüssigphase zugeführt, wodurch in Verbindung mit hohen Gasflüssen eine segmentierte Strömung der beiden Phasen entsteht. Der Einfluss dieser Strömungsform auf die Produktivität des Systems wurde nicht detailliert untersucht. Die Produktivität des Systems beträgt bis zu 4 mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{g Pd/h}$ für einen Pd/ SiO_2 -Katalysator. In den Experimenten wurde eine Selektivität von 60 % und ein H_2 -Umsatz von 30 % erreicht. Neben Edelstahlkapillaren haben sich einige Gruppen auch mit silizium- und glasbasierten Mikrokanalreaktoren [88, 89, 135–139] sowie mit PMMA (Polymethylmethacrylat)-Platten mit Mikrokanälen beschäftigt [140, 141]. In Einkanalssystemen, gefüllt mit pulverförmigen geträgerten Pd-Katalysatoren, konnten bei Drücken bis 1 MPa wässrige Lösungen mit bis zu 10 Gew.-% H_2O_2 mit einer Selektivität von 86 % und einer Produktivität von 2 mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{g Pd/h}$ erzeugt werden [138]. In einigen Systemen wurden neben den gasförmigen Reaktanden auch Lösemittel in den Mikrokanal dosiert, ohne dabei gezielt eine segmentierte Strömung einzustellen. Insgesamt zeigen glasbasierte Mikrokanäle bessere Ergebnisse im Vergleich zu Kapillaren aus Edelstahl, was wahrscheinlich mit der Begünstigung der Zersetzung an Edelstahloberflächen zusammenhängt [11]. Weiter lässt die gute Übereinstimmung mit Semibatch-Experimenten auf einen hohen Stofftransport schließen [11]. Auch konnte gezeigt werden, dass in Mehrkanalsystemen eine geringere Produktivität erreicht wird, im Vergleich zu Einkanalssystemen nur etwa 25 bis 30 % von deren Leistung [139]. Zurückzuführen ist das wahrscheinlich auf die Ungleichverteilung der zweiphasigen Strömung, was letztlich einen Stofftransportwiderstand in Kanälen mit geringerer Strömungsgeschwindigkeit oder weniger

Eduktgas zur Folge hat. Außerdem wurde eine Abhängigkeit der Produktivität vom Kapillardurchmesser festgestellt, dies konnte für Kapillaren mit einem Durchmesser in einem Bereich von 0,5 bis 2 mm gezeigt werden [139]. Die höhere Produktivität bei kleinerem Kapillardurchmesser kann durch einen erhöhten Gas-Flüssigkeits-Stofftransport erklärt werden und zeigt, dass selbst in diesem kleinen Bereich die Effektivität des Reaktors stark beeinflusst werden kann. In einem ähnlichen System konnte der Prozess über eine Laufzeit von mehreren Wochen mit einer Produktivität von bis zu $2,4 \text{ H}_2\text{O}_2/\text{g Pd/h}$ stabil durchgeführt werden [88]. Seit 2015 arbeitet eine Gruppe am AIST (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) an mehrkanaligen Systemen zur Skalierung der Technologie [142–144]. Bilder und das Prinzip des skalierten mehrkanaligen Mikroreaktors von Inoue et al. werden in Abbildung 2.14 gezeigt. In einem Reaktor mit 32 parallelen Mikrofestbetten konnte gezeigt werden, dass hiermit auch eine Lösung mit 10 Gew.-% H_2O_2 hergestellt werden kann. In der Skalierung werden dann aber auch Effekte wie die Exothermie der Reaktion sichtbar und die Wärmeabfuhr wird im nächsten Schritt ein entscheidendes Kriterium für eine hohe Produktivität des Gesamtsystems [144].

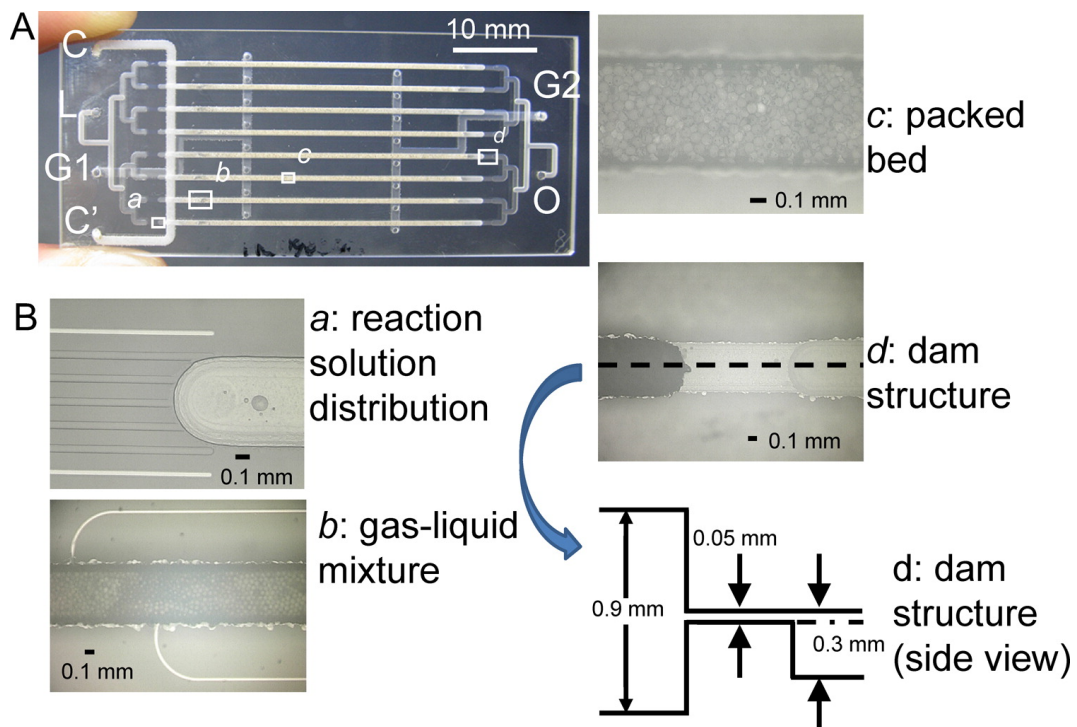


Abbildung 2.14: Übersicht über den aus Glas hergestellten Mikroreaktor von Inoue et al. mit 8 parallelen Katalysator-Schüttungen und den Details zu der Struktur (Abbildung übernommen aus [143]).

Eine weitere Gruppe aus Japan hat über den Einsatz der Mikroreakorteknologie für eine lokale Produktion von H_2O_2 berichtet [140]. In dem vorgestellten Konzept wird eine Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolyse (PEM-Elektrolyse) zur Herstellung von H_2 und O_2 aus Wasser in Verbindung mit beschichteten Mikroreaktoren eingesetzt. Zur Skalierung wurden PMMA-Platten mit rechteckigen Kanälen versehen, gestapelt und mit 5 Gew.-% Pd/C beschichtet. Durch gezielte Schwallströmung wurde versucht hohe Stofftransportraten zu erzielen. Trotzdem wurden nur Produktivitäten von 0,022 mol H_2O_2 /g Pd/h erreicht und leider keine Informationen über Selektivitäten gegeben [11].

2.3.6 Elektrokatalyse

Neben der Synthese über heterogene Katalyse kann H_2O_2 auch direkt elektrochemisch im Elektrolysemodus aus H_2O und O_2 , oder auch im Brennstoffzellenmodus aus H_2 und O_2 hergestellt werden [9]. Aus verfahrenstechnischer Sicht bieten elektrochemische Reaktoren mit getrennten Kompartimenten für Anode und Kathode den Vorteil, dass H_2 und O_2 nicht kontaktiert werden. Dadurch wird ähnlich wie bei den katalytischen Reaktoren mit getrennter Eduktzufuhr die Sicherheit deutlich erhöht, auch wenn durch eine Membran über deren Stofftransportwiderstand immer eine Limitierung mit eingeführt wird [11]. In alkalischen Lösungen ist die elektrochemische Synthese von H_2O_2 in offenen Zellen etabliert [9] und es können Lösungen mit bis 3,4 Gew.-% bei einem Energieverbrauch von 2 bis 7 kWh/kg(H_2O_2) hergestellt werden [145].

Die Synthese von H_2O_2 aus H_2 und O_2 in einer Brennstoffzelle ist eine interessante Alternative zur energieintensiven Elektrolyse [146–151] (siehe Abbildung 2.15). In Batchfahrweise konnten so Lösungen mit einer H_2O_2 -Konzentration von 6,5 Gew.-% aus Wasserstoff und Luft bei Normaldruck bei einer Effizienz bzw. Selektivität von 88 % erzeugt werden [147]. Bezogen auf die geschätzte Masse an Aktivkomponente (hier Platinelektrode) ergibt sich eine Produktivität von 0,65 mol H_2O_2 /g Pt/h, was nicht viel niedriger als für Palladium-Katalysatoren ist [11]. Weiter konnte gezeigt werden, dass es auch möglich ist, in neutralen oder sauren Lösungen hohe H_2O_2 -Konzentrationen über 10 Gew.-% zu erreichen, allerdings bei deutlich niedrigeren Effizienzen unter 50 % im Vergleich zu alkalischen Lösungen [148–150]. Ebenso wie bei der katalytischen Synthese von H_2O_2 wurde gefunden, dass die konsekutive elektrochemische Zersetzung von H_2O_2 eine Herausforderung und Limitierung in Bezug auf die Gesamteffizienz darstellt [151]. Auf dem Weg zu einer kommerziellen Anwendung müssen neben der Entwicklung von besseren Elektrokatalysatoren und der Erhöhung des Stofftransports in den Elektroden auch skalierbare Systeme und deren Fertigungsprozesse entwickelt

werden [11].

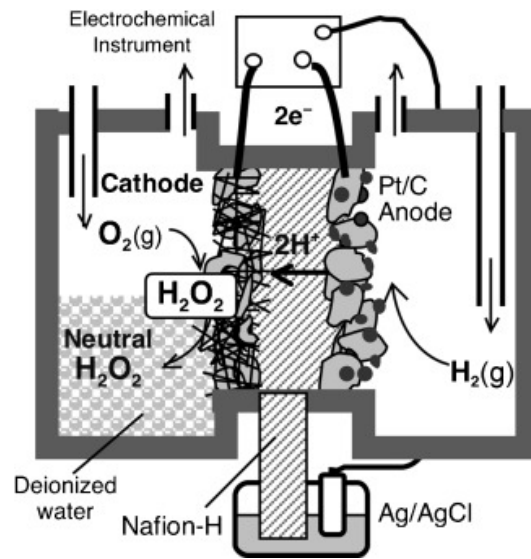


Abbildung 2.15: Schema einer O₂/H₂-Brennstoffzelle für die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid in einer neutralen, halid-freien Lösung von Yamanaka et al. (Abbildung übernommen aus [148]).

Im Jahr 2018 wurde in Dänemark das Unternehmen „HPNow“ gegründet, welches sich zum Ziel gesetzt hat eine dezentrale und autonome Herstellung von Wasserstoffperoxid auf Basis des elektrochemischen Ansatzes zu kommerzialisieren. Die grundlegende Technologie wurde an der Technischen Universität Dänemarks entwickelt [152–155]. Von 2017 bis 2019 wurde die Entwicklung durch das Horizon 2020 Projekt „HPGen“ gefördert, mit dem Ziel eine kommerzielle Reife zu erreichen [156]. Einem Bericht auf der Webseite von „HPNow“ zur Folge, konnte der in „HPGen“ entwickelte Prototyp erfolgreich in einem Treibhaus in Almeria (Spanien) eingesetzt werden. Durch den Einsatz von H₂O₂ konnte die Bodenqualität und letztlich die Ernte erhöht werden. Weitere Berichte über einen kommerziellen Einsatz konnten nicht gefunden werden.

3 Modellentwicklung und numerische Analysen von Stofftransporteffekten und deren Einfluss auf einen tubularen Membrankontaktor aus der Literatur

3.1 Hintergrund

Im Vordergrund der Arbeit stand von Anfang an die Entwicklung des mikrostrukturierten Membranreaktors. Für die Auslegung war es nötig, den Ansatz der alternierenden Dosierung auf die Anforderungen der Reaktion möglichst exakt anzupassen. Bei dem Versuch, die Vorgänge im angedachten System zu beschreiben, wurde schnell klar, dass die alternierende Dosierung ein zweidimensionales Problem erzeugt. Dies ist der Eduktzufuhr quer zur Strömungsrichtung geschuldet, welche durch die langsame Diffusion in der Flüssigphase und die Kinetik der Reaktion beeinflusst wird. Zur Beschreibung der wesentlichen Vorgänge wurde daher zunächst ein mathematisches Modell erarbeitet und in eine CFD (Computational Fluid Dynamics)-Simulation eingebettet. Der Weg über eine CFD-Simulation wurde gewählt, da dieser Ansatz für die Lösung mehrdimensionaler Strömungs- und Diffusionsprobleme entwickelt wurde und darüber hinaus die Möglichkeit zur Implementierung der Reaktionskinetik bietet. In dieser Arbeit wurde dafür die kommerzielle Software ANSYS® Fluent verwendet. Zur Verifikation der zur Simulation verwendeten mathematischen Modelle wurde ein bereits experimentell untersuchter Membranreaktor aus der Literatur herangezogen [91]. Durch Simulation dieses Systems konnte das verwendete Modell bestätigt werden und ein guter Einblick in die komplexen Stofftransportvorgänge in derartigen Systemen erreicht werden. Dadurch wurden weitere wichtige Erkenntnisse über die optimale Reaktionsführung der H_2O_2 -Synthese gesammelt, welche auch in die Entwicklung des Laborreaktors dieser Arbeit eingeflossen sind. Die Ergebnisse dieser Studie wurden in der Fachzeitschrift "Catalysis Today" veröffentlicht [158] und werden im Folgenden zusammengefasst vorgestellt.

3.2 Methoden

3.2.1 Der katalytische Membrankontaktor von Pashkova et al.

Das System aus der Literatur, welches analysiert wurde, war ein katalytischer Membrankontaktor von Pashkova et al. [91]. Das Hauptergebnis dieser Arbeit war, dass die Performance des Systems sehr stark von dem diffusiven Transport von Wasserstoff zur katalytischen Zone abhängig war. Dies konnte gezeigt werden, indem das Membranrohr mit Glas- kugeln gefüllt wurde, um die radiale Dispersion zu erhöhen, wodurch die Produktivität etwa um den Faktor 100 anstieg. Zum Einsatz kam ein tubularer Einkanal-Membranreaktor (Innendurchmesser = 7 mm, Länge = 100 mm) mit einer fein-porösen katalytischen Schicht auf der Innenseite des Rohres. Die genaue Geometrie lässt sich in den folgenden Veröffentlichungen finden [91, 157, 158]. Das Lösemittel, Wasser oder Methanol, wurde mit einem Wasserstoff/Stickstoff-Gemisch gesättigt und dann durch das Innere des Membranrohres gepumpt. Sauerstoff wurde als Gas von der Außenseite des Rohres beaufschlagt und somit entlang der Länge des Rohres über die fein-poröse Schicht zugeführt. Die Reaktion fand an der katalytischen Beschichtung, nahe der Phasengrenzfläche auf der Innenseite des Rohres, statt. Das Reaktionsprinzip ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

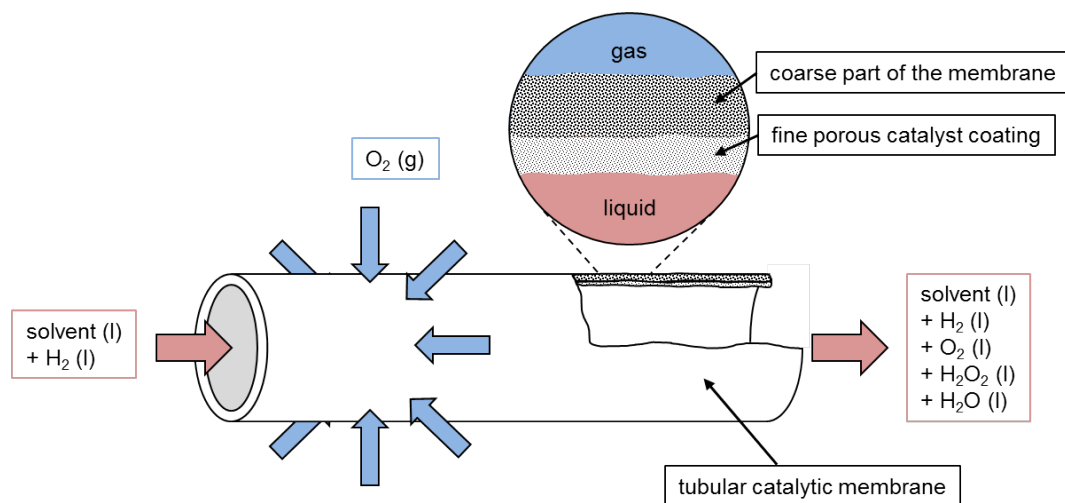


Abbildung 3.1: Prinzip des tubularen katalytischen Membrankontaktors von Pashkova et al. (Abbildung übernommen aus [158]).

3.2.2 Zweidimensionales CFD-Modell zur Beschreibung der Stofftransporteinflüsse

Wie bereits erwähnt wurde für die zweidimensionalen Simulationen der Weg über eine CFD-Simulation gewählt. Bei CFD-Simulationen wird eine definierte Geometrie diskretisiert, das

heißt in Rechenzellen aufgeteilt. In jeder Zelle werden dann die Navier-Stokes-Gleichungen von dem Rechenalgorithmus der verwendeten Software näherungsweise gelöst. Über die Quellterme der Navier-Stokes-Gleichungen können beliebige Systemänderungen, wie Reaktionen, Wärmequellen und -senken oder Lösevorgänge, implementiert werden. Das entwickelte Modell beschreibt den Stoffübergang an der Phasengrenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit. Geht man davon aus, dass die beiden Phasen an der Grenzfläche nach dem Henry-Gesetz im Gleichgewicht stehen, dann kann der Quellterm in einer Rechenzelle der CFD-Simulation mit dem ersten Fick'schen Gesetz beschrieben werden. Abbildung 3.2 veranschaulicht die Implementierung und die formalen Zusammenhänge.

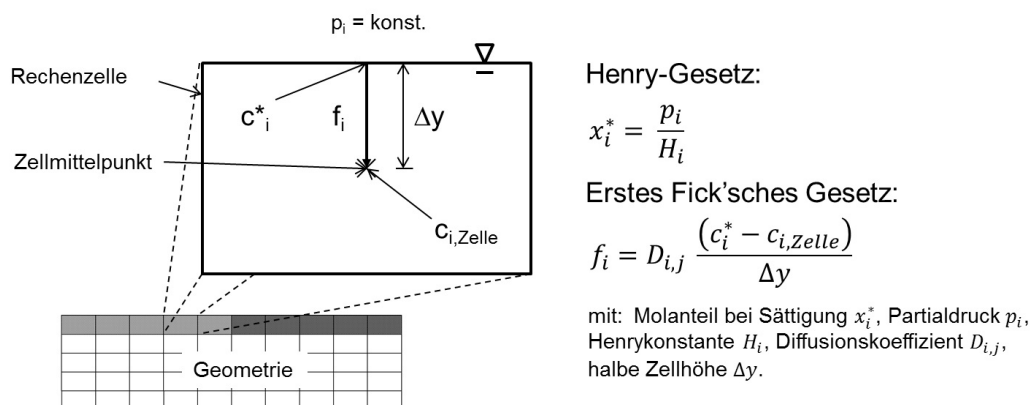


Abbildung 3.2: Einphasenmodell zur Beschreibung von Lösevorgängen in CFD-Simulationen.

Um die Gasphase nicht betrachten zu müssen, wird in diesem Modell von einem konstanten Partialdruck im Gas entlang des Rohres ausgegangen. Diese Annahme ist gerechtfertigt, wenn man davon ausgehen kann, dass sich die Zusammensetzung der Gasphase nicht wesentlich ändert. Das ist z.B. der Fall bei einer kontinuierlich durchströmten Gasphase bzw. bei verhältnismäßig kleinen reaktionsbedingten Änderungen im Bezug auf die gesamte Stoffmenge der zugeführten Gasphase. Wenn man in diesem Zusammenhang das aus der Flüssigkeit in die Gasphase ausgasende Gas betrachtet, bei Pashkova et al. das Wasserstoff/Stickstoff-Gemisch, d.h. ein positiver Flux in die Gasphase existiert, dann ist die Annahme gerechtfertigt, wenn der theoretisch erreichbare Partialdruck des ausgasenden Gases nach dem Henry-Gesetz klein ist gegenüber dem Gesamtdruck. Auch lokale Konzentrationsunterschiede sind höchstens auf der Seite der Flüssigphase zu erwarten, da die Flüssigphasendiffusion bekannterweise um etwa vier Größenordnungen langsamer ist als die Gasphasendiffusion und daher die Ausgasung um ein ähnliches Maß langsamer sein sollte als die Diffusion in der Gasphase.

Der Quellterm nach dem ersten Fick'schen Gesetz wurde zur Beschreibung des Lösevorgangs in die erste Zellschicht an der Wand der Modellgeometrie, welche die Phasengrenzfläche ab-

bildet, implementiert. Im Falle des Systems von Pashkova et al. wurde davon ausgegangen, dass sich die Phasengrenzfläche am Übergang zwischen der fein-porösen Schicht des Membranrohres und dessen Hauptkörper einstellt. Entsprechend wurde von einem Gleichgewicht zwischen Überdruck in der Gasphase und den Kapillarkräften in der fein-porösen Schicht ausgegangen, da nach experimentellen Berichten eintretende Gasblasen in die Flüssigphase und ein Durchbruch des Lösemittels in die Gasphase durch Einstellung einer geeigneten Druckdifferenz vermieden werden konnten. Aus diesem Grund wurde die fein-poröse Schicht in die Geometrie mit aufgenommen. Die resultierende Geometrie zur Beschreibung des katalytischen Membrankontaktors von Pashkova et al. ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

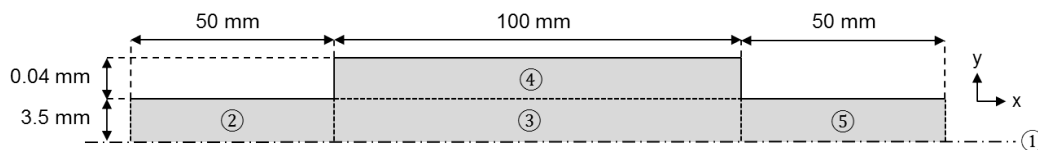


Abbildung 3.3: Zweidimensionale achsensymmetrische Modellgeometrie und Dimensionen zur Simulation des katalytischen Membrankontaktors: (1) Symmetrieachse (2) Einlaufzone (3) Kanal / Glasperlenbett (4) Membran- / Reaktionszone (5) Auslaufzone (Abbildung übernommen aus [158]).

Die temperaturabhängigen Henry-Koeffizienten, zur Berechnung der Löslichkeit der Gaskomponenten, wurden der DETHERM-Datenbank [159] entnommen. Die Diffusionskoeffizienten der Reinstoffe in der Flüssigphase wurden entweder ebenfalls der DETHERM-Datenbank [159] entnommen oder durch die Korrelation von Wilke und Chang [160] berechnet. Diffusionskoeffizienten von Mischungen wurden über die Korrelationen von Wilke und Chang [160] dynamisch in das Modell implementiert und auf diese Weise für jede Rechenzelle gesondert gerechnet.

Die Strömung im Glasperlenbett und die Stagnation der Flüssigkeit in der fein-porösen Membranschicht wurden in ANSYS® Fluent durch das sogenannte „porous body“-Modell implementiert, welches prinzipiell das Strömungsprofil und den Druckverlust einer porösen Zone abbildet. Zu dessen Bestimmung wird der Trägheitsverlust („inertial loss“) und der Viskositätsverlust („viscous loss“) der betrachteten Zone benötigt. Für das Glasperlenbett können die Koeffizienten direkt aus einer Korrelation über den Partikeldurchmesser und mit Hilfe der Porosität berechnet werden. Da die fein-poröse Membranschicht im Grunde genommen eine Art Schaum ist und die Gleichungen nur für Schüttungen gelten, wurde über eine Korrelation von Innocentini et al. [161] ein Partikeldurchmesser berechnet, der dem mittleren Porendurchmesser des Schaums entspricht. Die Dispersion im Glasperlenbett wurde über eine Korrelation von Foumeny et al. berechnet [162].

Tabelle 3.1: Reaktionsgleichungen und kinetische Ansätze übernommen von Pashkova et al. [157] für die Simulation der Direktsynthese von H_2O_2 .

| Reaktionsgleichung | kinetischer Ansatz |
|--|--------------------------------------|
| $H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O_2$ | $r_1 = k_1 c_{H_2} c_{O_2}$ (3.1) |
| $H_2 + 0.5O_2 \longrightarrow H_2O$ | $r_2 = k_2 c_{H_2} c_{O_2}$ (3.2) |
| $H_2O_2 + H_2 \longrightarrow 2H_2O$ | $r_3 = k_3 c_{H_2O_2} c_{H_2}$ (3.3) |
| $H_2O_2 \longrightarrow H_2O + 0.5O_2$ | $r_4 = k_4 c_{H_2O_2}$ (3.4) |

Die Reaktion wurde als pseudo-homogene volumetrische Reaktion in das Modell integriert. Im Falle des Systems von Pashkova et al. wurde die Kinetik in die Rechenzellen der feinporösen Membranschicht implementiert, aufgrund der Art der katalytischen Beschichtung. Die Kinetik umfasst die bekannten vier Reaktionen: Wasserstoffperoxidbildung, Wasserbildung, Wasserstoffperoxid-Hydrierung und Wasserstoffperoxid-Zersetzung. Die Kinetik wurde von Pashkova et al. übernommen [157], es handelt sich dabei für alle Reaktionen um einen Potenzansatz erster Teilordnung für alle beteiligten Reaktanden unabhängig von der Stöchiometrie der Reaktion. Die entsprechenden Ausdrücke sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden ebenfalls übernommen. Diese waren von Pashkova et al. in Semibatch-Experimenten mit einem Katalysator vom Typ 0,5 % Pd/C- Al_2O_3 in Pulverform ermittelt worden. Dabei bestand das Trägermaterial aus gebrochenem Membranmaterial und die Beschichtung mit Pd wurde auf gleiche Weise durchgeführt. Das verwendete mathematische Modell zum Fit der Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien hatte die Heterogenität der Bedingungen und den Stofftransport innerhalb der Katalysatorpartikel berücksichtigt. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden bezogen auf den Anteil an Aktivkomponente im Reaktionsvolumen entwickelt. Zur Übertragung auf die Membran wurden die Konstanten mit Massenkonzentration an Pd in der feinporösen Membranschicht multipliziert. Die resultierende volumenbezogene Kinetik wurde dann in ANSYS[®] Fluent in die Rechenzellen der Membranschicht implementiert.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Zweidimensionale Simulation des katalytischen Membrankontaktors von Pashkova et al.

Die Simulationen des katalytischen Membrankontaktors wurden mit Wasser und Methanol als Lösemittel durchgeführt und jeweils mit und ohne erhöhte Dispersion durch das Glasperlenbett. Die Reaktionsbedingungen wurden entsprechend den Experimenten mit der Pd/C-

Al₂O₃-Membran [91] mit einem Sauerstoffpartialdruck von 54 bar und einem flüssigen Feed mit 50 bar, gesättigt mit 15 bar Wasserstoff und 35 bar Stickstoff, gewählt. Die Flussrate des Lösemittels wurde dabei zwischen 2,5 und 40 ml/min variiert. Die resultierende Wasserstoffperoxidkonzentration am Austritt des Reaktormodells ist in Abbildung 3.4 und 3.5 für die beiden Lösemittel dargestellt.

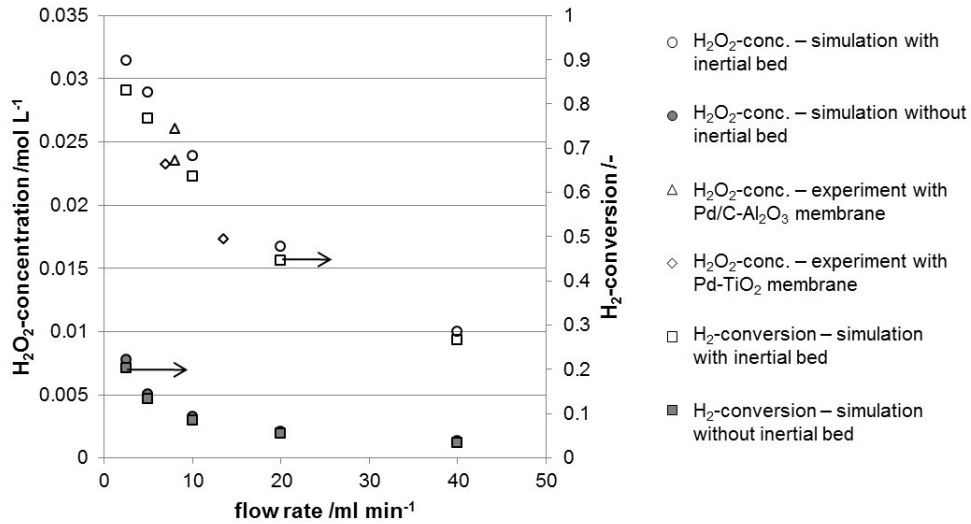


Abbildung 3.4: Simulierte und experimentelle H₂O₂-Konzentrationen und simulierte Wasserstoffumsätze am Reaktoraustritt für Methanol als Lösemittel und variierende Flussraten: gefüllte Symbole - ohne Glasperlenbett, leere Symbole - mit Glasperlenbett; Kreise - simulierte H₂O₂-Konzentrationen, Quadrate - simulierte Wasserstoffumsätze, Dreiecke - Experimente mit Pd/C-Al₂O₃ Membran (publiziert in [91]), Karos - Experimente mit Pd-TiO₂ (7 ml/min: nicht publiziert, 13,5 ml/min: publiziert in [91])(Abbildung übernommen aus [158]).

Die Wasserstoffperoxidkonzentration am Austritt des Reaktors sinkt mit steigender Flussrate des Lösemittels in allen Simulationen. Dabei wird maximal ein Wasserstoffumsatz von 83 % bei der niedrigsten Flussrate von 2,5 ml/min mit Methanol als Lösemittel und mit erhöhter Dispersion durch das Glasperlenbett erreicht. Auch bei den niedrigen Flussraten hat die Wasserstoffperoxid-Zersetzung die maximal erreichbare Wasserstoffperoxidkonzentration nicht limitiert im Gegensatz zu den Schlussfolgerungen von Pashkova et al. [91]. Die Selektivität zu Wasserstoffperoxid hat in allen Simulationen ca. 54 % betragen und wurde folglich durch die variierten Parameter wenig beeinflusst. Die erhöhte Dispersion durch die Glasperlen hat zu einer ca. fünf mal höheren Wasserstoffperoxidkonzentration geführt, was den starken Einfluss des Stofftransportes in der Flüssigphase und dessen limitierende Wirkung auf das System zeigt, wie auch schon von Pashkova et al. geschlussfolgert wurde [91].

Für die radialen Dispersionskoeffizienten wurden über die Korrelationen Werte von 1×10^{-7}

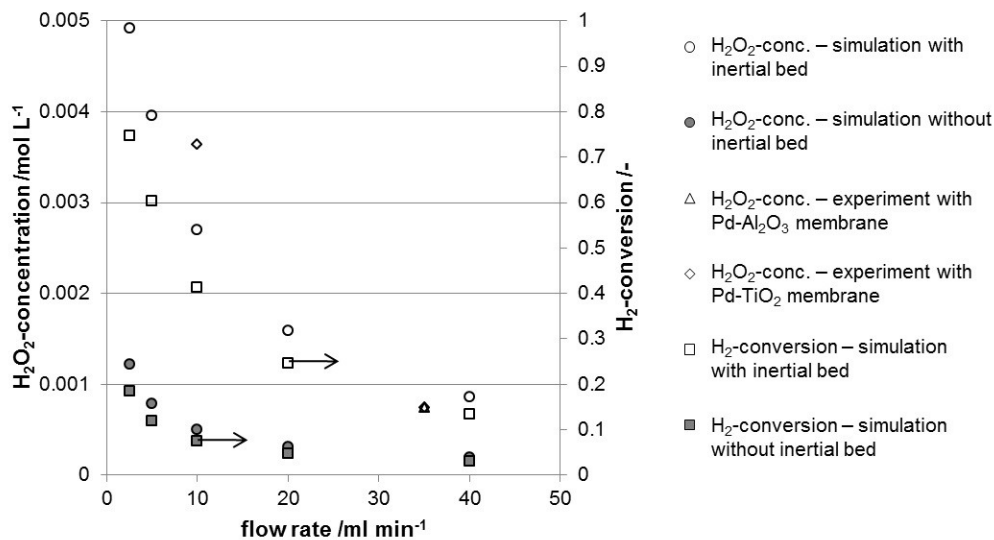


Abbildung 3.5: Simulierte und experimentelle H_2O_2 -Konzentrationen und simulierte Wasserstoffumsätze am Reaktoraustritt für Wasser als Lösemittel und variierende Flussraten: gefüllte Symbole - ohne Glasperlenbett, leere Symbole - mit Glasperlenbett; Kreise - simulierte H_2O_2 -Konzentrationen, Quadrate - simulierte Wasserstoffumsätze, Dreiecke - Experimente mit $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$ -Membran (publiziert in [91]), Karos - Experimente mit Pd-TiO_2 (publiziert in [91]) (Abbildung übernommen aus [158]).

m^2/s bei 2,5 ml/min bis $1,5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ bei 40 ml/min erhalten. Im Vergleich zu den Diffusionskoeffizienten in der flüssigen Phase, welche eine Größenordnung von ca. $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ besitzen, ist der erhöhte Stofftransport mit Glasperlen ca. hundert- bis tausendfach größer. Durch Erhöhung der Flussrate von 2,5 auf 40 ml/min steigt die Quervermischung um ca. einen Faktor zehn an, gleichzeitig sinkt die Verweilzeit im Rohr. Die mit zunehmender Flussrate stark fallende H_2O_2 -Konzentration (Abbildung 3.4 und 3.5) deutet darauf hin, dass die Quervermischung nicht die einzige Limitierung des Systems ist, da mit steigender Flussrate die Quervermischung entsprechend zunimmt und daher die niedrigere Verweilzeit zumindest teilweise ausgleichen sollte. Die mit der Flussrate steigende Produktivität zeigt, dass es sich trotzdem um ein stofftransportlimitiertes System handelt.

Zur Validierung der Modelle wurden die Ergebnisse der Simulationen auch mit experimentellen Ergebnissen von Pashkova et al. [91, 157] verglichen (Abbildung 3.4 und 3.5). Die Simulation zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Experimenten mit der $\text{Pd/C-Al}_2\text{O}_3$ -Membran mit Methanol als Lösemittel und Glasperlen-Schüttung. Darüber hinaus konnten auch Experimente, welche mit anderen Membranen durchgeführt wurden, über die Simulation gut abgebildet werden. Konkret folgen sowohl die H_2O_2 -Konzentrationen in Wasser für eine $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$ -Membran, als auch die H_2O_2 -Konzentrationen in Wasser und in Methanol, erzielt mit einer Pd/TiO_2 -Membran, dem Trend der Simulation. Das ist zunächst verwunderlich, da die

verschiedenen katalytischen Systeme in Batch-Experimenten starke Unterschiede in der Performance gezeigt haben [157], z.B. spreizt sich die Aktivität der drei Membranen um ca. einen Faktor zehn und Pd/TiO₂ zeigt eine ca. 20 % höhere Selektivität im Vergleich zu den beiden anderen Typen. Letztendlich ist der Effekt aber auf die Stofftransportlimitierung im System zurückzuführen.

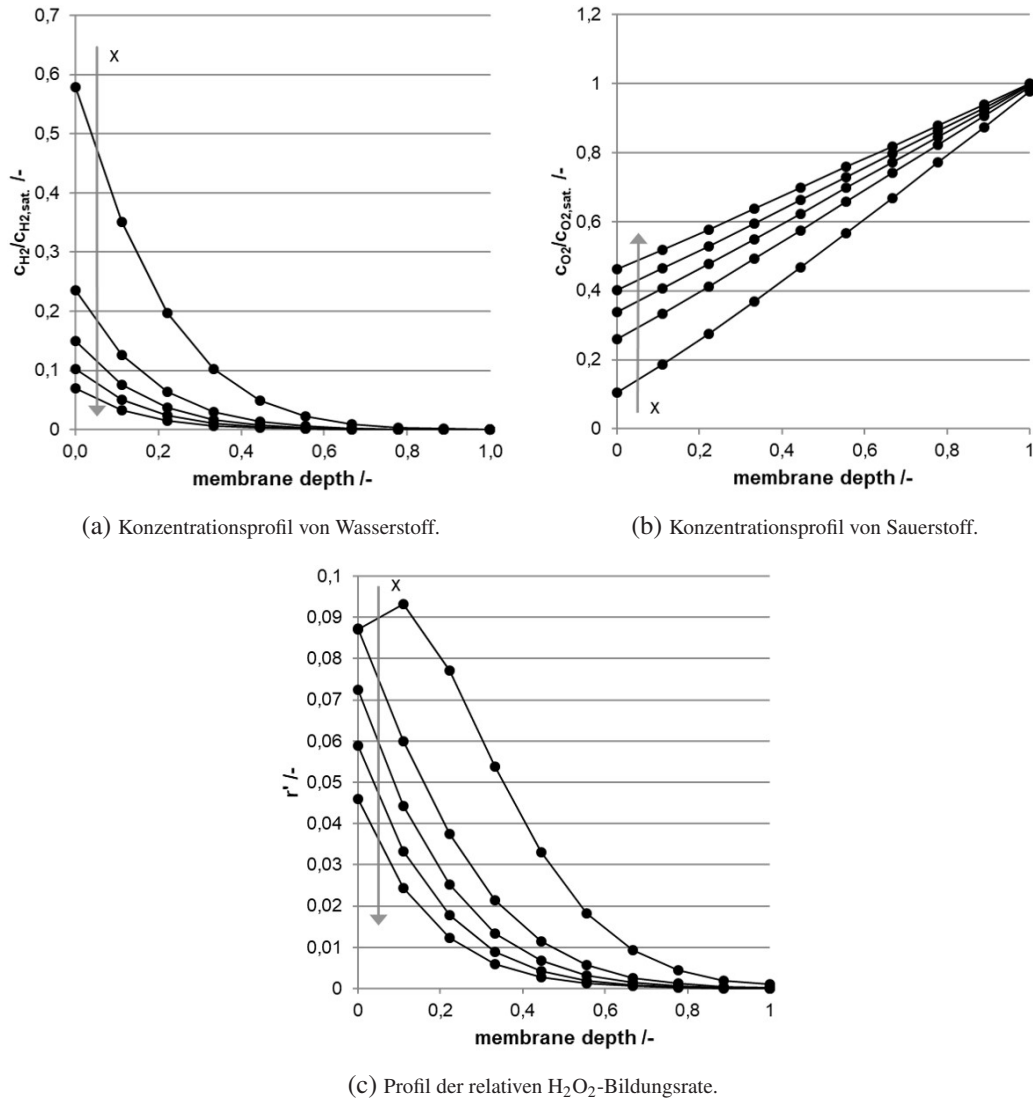


Abbildung 3.6: Eduktkonzentration und H₂O₂-Bildungsrate über die dimensionslose Membrantiefe an unterschiedlichen Punkten der dimensionslosen Membranlänge ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$)(publiziert in [91])(Abbildung übernommen aus [158]).

Für ein besseres Verständnis der vorliegenden Stofftransportbedingungen sind in Abbildung 3.6 die Profile der Wasserstoff- und Sauerstoffkonzentration, sowie der Bildungsrate von H₂O₂

in der modellierten katalytischen Membranzone aufgezeigt. Die Ergebnisse wurden über eine Simulation mit 8 ml/min in Methanol als Lösemittel entsprechend der Experimente mit dem Katalysator Pd/C-Al₂O₃ erzeugt.

Die maximale Wasserstoffkonzentration wird an der inneren Seite der katalytischen Membranzone am Eintritt des Membranrohres erreicht (Abbildung 3.6 (a)) und beträgt lediglich 60 % der Sättigungskonzentration. Die Wasserstoffkonzentration fällt dann bereits in der inneren Hälfte über die Breite der Membranzone exponentiell auf Null und sinkt zudem konsequent über die Länge des Membranrohres weiter ab. Sauerstoff erreicht immer die Sättigungskonzentration an der Stelle des Quellterms, also an der äußeren Seite der Membranzone (Abbildung 3.6 (b)). Am Eintritt sinkt die Sauerstoffkonzentration über die Breite der Membranzone auf ca. 10 % der Sättigungskonzentration auf der inneren Seite der Membranzone nahezu linear ab. Über die Länge der Membran steigt dann die Sauerstoffkonzentration konsequent bis zum Ende des Membranrohres an. An den Konzentrationsprofilen der beiden Reaktanden innerhalb der Membranzone ist daher zu erkennen, dass innerhalb der Membran der Stofftransport beider Reaktanden limitierend wirkt und im Vergleich dazu die Reaktion sehr schnell abläuft. Die Limitierung durch den Stofftransport innerhalb der Membran ist weiter anhand des Profils der entdimensionierten Bildungsrate von H₂O₂ zu erkennen. Die entdimensionierte Bildungsrate $r'_{H_2O_2}$ wird in Gleichung 3.5 und 3.6 dargestellt. Dabei wird die in der Simulation vorliegende Reaktionsrate $r_{H_2O_2,sim}$ auf die Reaktionsrate bei Sättigungskonzentration $r_{H_2O_2,sat.}$ gewichtet mit der Selektivität bei Sättigung $S_{H_2O_2,sat.}$ bezogen. Die Bildungsrate erreicht an der höchsten Stelle gerade einmal 9 % der maximal möglichen Rate entsprechend den angenommenen Sättigungskonzentrationen.

$$r'_{H_2O_2} = \frac{r_{H_2O_2,sim}}{r_{H_2O_2,sat.} \cdot S_{H_2O_2,sat.}} \quad (3.5)$$

$$S_{H_2O_2,sat.} = \frac{r_{H_2O_2,sat.}}{r_{H_2O_2,sat.} + r_{H_2O,sat.}} \quad (3.6)$$

3.3.2 Simulation des internem Stofftransports in Semibatch-Reaktoren

Pashkova et al. haben im Rahmen der Arbeiten zum katalytischen Membrankontaktor ein heterogenes Modell zur Entwicklung der Reaktionskinetik aus ihren Semibatch-Experimenten entwickelt [91, 157]. In dieser Arbeit wurde das Modell übernommen, um die Konzentrationsprofile innerhalb der Katalysatorpartikeln durch Simulation eines Semibatch-Experiments auf den Einfluss einer möglichen Limitierung durch den inneren Stofftransport zu untersuchen. In Partikeln kleiner 100 μm beträgt die Wasserstoffkonzentration im Zentrum nur etwa 20 % der Konzentration im Vergleich zum freien Lösemittel. Selbst wenn der äußere Stoff-

transportwiderstand durch hohe Rührergeschwindigkeiten vernachlässigt werden kann, gibt es also eine Limitierung durch den inneren Stofftransport. Das ist insbesondere bei niedrigen Konzentrationen der Fall, welche in der Regel aus der Vermeidung von explosiven Gasgemischen resultieren. Beim Ableiten von Reaktionskinetiken ist daher die Betrachtung des inneren Stofftransportes äußerst wichtig. Darüber hinaus kann diese Erkenntnis auch bei der Bestätigung und Entwicklung fortgeschrittener Katalysatorkonzepte helfen, z.B. basierend auf Kern-Schale- oder Hohlkugel-Strukturen oder aber zur Auslegung von dünnen Beschichtungen planarer Strukturen, um einer Limitierung durch den inneren Stofftransport entgegenzuwirken und somit die Ausnutzung des Katalysators zu erhöhen.

3.4 Zusammenfassung und abgeleitete Vorschläge für zukünftige Membranreaktoren

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die Leistung des katalytischen Membrankontaktors von Pashkova et al. hauptsächlich durch den Stofftransport der Reaktanden bestimmt worden war. Die langsame Diffusion in der flüssigen Phase führt dabei zu einer unzureichenden Eduktzufuhr. Dies macht sich sowohl im Membranrohr als auch in der 40 μm dicken, katalytischen Membranschicht oder auch innerhalb von Katalysatorpartikeln in Semibatch-Experimenten durch ausgeprägte Konzentrationsprofile bemerkbar. Auf Basis der Simulationen konnten daher einige Vorschläge für das Design zukünftiger Membranreaktoren entwickelt werden, um den Einfluss des Stofftransportes zu minimieren.

Pashkova et al. haben aus ihren Ergebnisse gefolgert, dass die langsame Diffusion von Wasserstoff vom freien Lösemittel hin zur katalytischen Membran durch kleinere innere Membrandurchmesser minimiert werden kann. Leider konnte dies mit ihren katalytischen Membranen nicht realisiert werden [91]. Einen Lösungsansatz bietet der Einsatz der Mikrostrukturierungstechnik. Dadurch ist es möglich Kanäle mit Durchmessern unter einem Millimeter herzustellen, um die Transportwege quer zur Strömung zu verkürzen. Darüber hinaus ist die Kanalgeometrie solcher Systeme sehr variabel. Durch den Einsatz von Umlenkungen kann die Quervermischung durch Wirbelbildung weiter erhöht werden [163], z.B. durch ein Mäander- oder Zick-Zack-Muster.

Ein weiterer Aspekt ist, dass in dem von Pashkova et al. verwendeten System die Gas-Flüssig-Grenzfläche innerhalb der Poren der Membran liegt. Daher kann die angrenzende Flüssigphase als stagnierend betrachtet werden. Der innere Stofftransport kann daher auch nicht durch eine optimierte Kanalgeometrie oder durch das Glasperlenbett unendlich weit erhöht werden. Aus Stofftransportesicht liegt daher die Position der Phasengrenzfläche außerhalb der Membran, z.B. durch Verwendung anderer Membranmaterialien und Optimierung von Porengröße sowie

der Druckdifferenzen. Dadurch kann der Transport durch die Membran maximiert werden und eine stagnierende flüssige Phase vermieden werden. Die Membran ist dann ausschließlich für die Dosierung der Reaktanden zuständig, ist aber nötig, um die Verwendung unverdünnter Gase zu ermöglichen. Konzeptionell funktioniert dies jedoch nicht, wenn der Katalysator in die Membran integriert wird. Dementsprechend ist in einem solchen Konzept die optimale Katalysatorintegration eine offene Fragestellung.

Sind die Stofftransportlimitierungen eliminiert, dann entsteht der nächste Flaschenhals durch die Löslichkeit der Gase im Lösemittel. Möchte man zum Beispiel eine 1 Gew.-%ige H_2O_2 -Lösung herstellen, dann wäre bei einmaliger Sättigung und unter Annahme einer 100 %igen Ausbeute ein Partialdruck von 400 bar in Wasser und 50 bar in Methanol nötig. Dies zeigt zum einen die starke Abhängigkeit vom Lösemittel, aber auch andererseits, dass für ein optimiertes System eine Balance aus Druck und Konzepten zur Nachsättigung bzw. Akkumulation des Produktes gefunden werden muss, z.B. durch Rezirkulation oder kontinuierliche Eduktzuführung über die Länge des Reaktionskanals.

4 Entwicklung des mikrostrukturierten Membranreaktors für die Direktsynthese von H₂O₂

4.1 Hintergrund

Mit Hilfe der Erkenntnisse aus Kapitel 3 bzw. der ersten Veröffentlichung [158] konnte ein gutes Verständnis über entscheidende Vorgänge auf Reaktorebene während der Direktsynthese von H₂O₂ erlangt werden. Durch die Validierung des zweidimensionalen CFD-Modells wurde der Einfluss durch den Stofftransport, die Membran, das Lösemittel und den Partialdruck auf die Reaktion deutlich gemacht. Auf Basis davon konnten wichtige Informationen für die Auslegung des in dieser Arbeit verwendeten mikrostrukturierten Membranreaktors generiert werden. Im Mittelpunkt der zweiten Veröffentlichung stand daher die Umsetzung dieses Vorwissens in ein prototypisches Design des mikrostrukturierten Membranreaktors, sowie der Aufbau einer Laboranlage für dessen Betrieb. Die Ergebnisse der Konzeptentwicklung und Umsetzung sind in [7] veröffentlicht worden und werden im Folgenden zusammengefasst dargestellt.

4.2 Methoden

4.2.1 Suspensionskatalyse in gekrümmten mikrostrukturierten Kanälen

4.2.1.1 Reaktorsysteme und Mikrokanaldesigns für die kontinuierliche Suspensionskatalyse

Das neue Konzept eines mikrostrukturierten Membranreaktors für die Direktsynthese von H₂O₂ wurde auf dem Design eines Reaktorsystems für die kontinuierliche Suspensionskatalyse, entwickelt im EU-FP7-Projekt „F3-Factory“ [164], aufgebaut. Das Labormodul besteht aus einer Boden- und einer Deckelplatte, dazwischen befindet sich eine austauschbare Platte, in welche die Mikrokanäle eingearbeitet sind. Eine Explosionszeichnung des Reaktors zeigt Abbildung 4.1.

Die mikrostrukturierte Platte hat eine Kühlseite und eine Reaktionsseite. Drei unabhängige Zonen auf der Kühlseite ermöglichen ein schnelles Aufheizen am Eintritt, eine stabile Temperatur über die Länge und ein schnelles Abkühlen am Austritt des Reaktors. Die Reaktionsseite

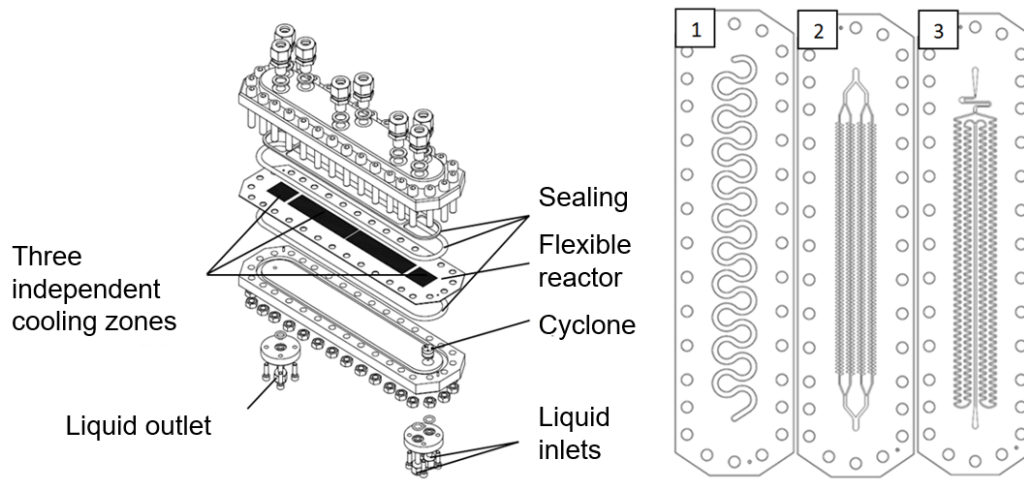


Abbildung 4.1: Explosionszeichnung des flexiblen „F3-Factory“-Laborreaktors (links) und der mikrostrukturierte Platten mit verschiedenen Kanalgeometrien (rechts) (Abbildung übernommen aus [7]).

hat gekrümmte Mikrostrukturen eingearbeitet. Die Geometrie wurde entwickelt, um Dean-Wirbel zur Erhöhung des Stofftransportes quer zur Strömungsrichtung nutzen zu können und um die Sedimentation von suspendierten Partikeln zu vermeiden. Die Umlenkung in den gekrümmten Strukturen sorgt für eine zentrifugale Beschleunigung des Fluids, wodurch sich an der Kanalwand Wirbel bilden. Das Phänomen zur Bildung der Wirbel [165] und die Auswirkungen auf die Quervermischung [166] sind in der Literatur gut erforscht. In der Theorie wird der Effekt der Krümmung auf die Strömung durch die dimensionslose Dean-Zahl De beschrieben [167–169]. Die Dean-Zahl De ist das Produkt aus der Reynolds-Zahl Re und einem geometrischen Faktor, der durch das Verhältnis aus dem hydraulischen Durchmesser D_{hyd} und dem Krümmungsradius R_c gegeben ist (Siehe Gleichung 4.1). Im Hinblick auf unterschiedliche Dean-Zahlen wurden mikrostrukturierte Platten mit drei unterschiedlichen Geometrien gefertigt (siehe Abbildung 4.1). Die geometrischen Details, sowie berechnete Reynolds- und Dean-Zahlen sind für mehrere Strömungsgeschwindigkeiten in der Veröffentlichung [7] zu finden.

$$De = Re \cdot \sqrt{\frac{D_{hyd}}{R_c}} \quad (4.1)$$

4.2.1.2 Experimenteller Aufbau und Durchführung der Experimente

Der experimentelle Aufbau zur Untersuchung der Strömung, Sedimentation und Reaktion innerhalb der gekrümmten Mikrokanäle war Teil der Vorgängerarbeiten. Im Wesentlichen wurden zwei HPLC-Pumpen verwendet, um die Ausgangslösungen über einen Mischer dem Reaktor zuzuführen, und ein Vordruckregelventil, um den Anlagendruck einstellen zu können.

Als Katalysator für die Suspension wurde ein kommerzielles System vom Typ 1 Gew.-% Pd/C verwendet. Neben Untersuchungen zur Sedimentation der Suspension wurden Reaktionsexperimente zur Transferhydrierung von 6-Nitrochinolin in den drei Mikrostrukturen durchgeführt. Die genauen Bedingungen sind der Veröffentlichung [7] zu entnehmen. Ein Foto des Reaktors mit PMMA-Deckel zeigt Abbildung 4.2.

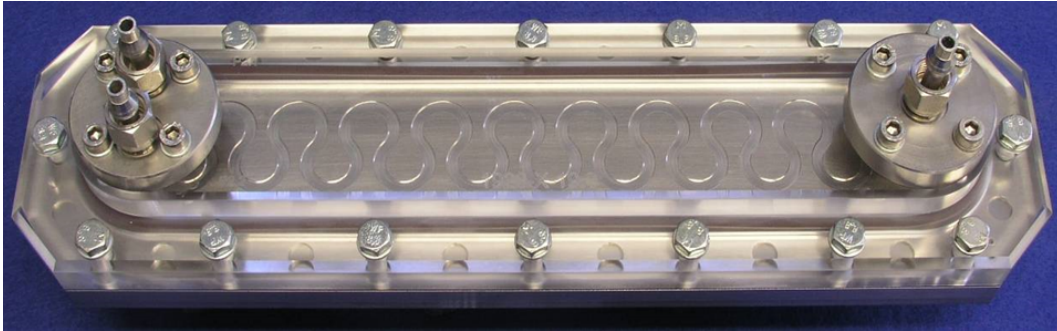


Abbildung 4.2: Reaktor mit integriertem Mischer und PMMA-Deckel zur Untersuchung der Strömung von Suspensionen (Abbildung übernommen aus [7]).

4.2.2 Der mikrostrukturierte Membranreaktor

4.2.2.1 Experimenteller Aufbau und Durchführung der Direktsynthese von H_2O_2

Das in dieser Arbeit entwickelte Konzept des mikrostrukturierten Membranreaktors für die Durchführung der Direktsynthese von H_2O_2 besteht im Wesentlichen aus zwei getrennten Gaszonen, eine für Wasserstoff und eine für Sauerstoff, welche über eine Membran mit dem Mikrokanal verbunden sind, in dem das Lösemittel strömt und in dem sich auch der Katalysator befindet. Zum Betreiben des Reaktors benötigt man daher für beide Gaszonen und das Lösemittel Dosiereinheiten und jeweils am Austritt der Zonen Druckregelungen, damit der Reaktor kontinuierlich bei hohen Drücken betrieben werden kann. In Abbildung 4.3 ist der Versuchsaufbau zur Durchführung der Direktsynthese von H_2O_2 mit dem mikrostrukturierten Membranreaktor schematisch dargestellt. Die gasförmigen Reaktanden, Wasserstoff und Sauerstoff, wurden mittels Massendurchflussreglern (Bronkhorst) dosiert. Das Lösemittel wurde mittels einer HPLC-Pumpe gefördert. Der Anlagendruck wurde mittels drei automatisierter Vordruckregler eingestellt, zwei Stück für die beiden Gasphasen (Bronkhorst) und einen für die Flüssigphase (Flowserve, Bronkhorst). Die getrennte und automatisierte Druckregelung hat einen gleichmäßigen Druckaufbau in allen Gaszonen ermöglicht. Am Austritt der flüssigen Phase befand sich ein Gas-Flüssig-Separator zur Abtrennung der gelösten Gase

von der Flüssigkeit. Daran anschließend befand sich ein Gefäß, in dem die Flüssigphase für die H_2O_2 -Analyse gesammelt wurde.

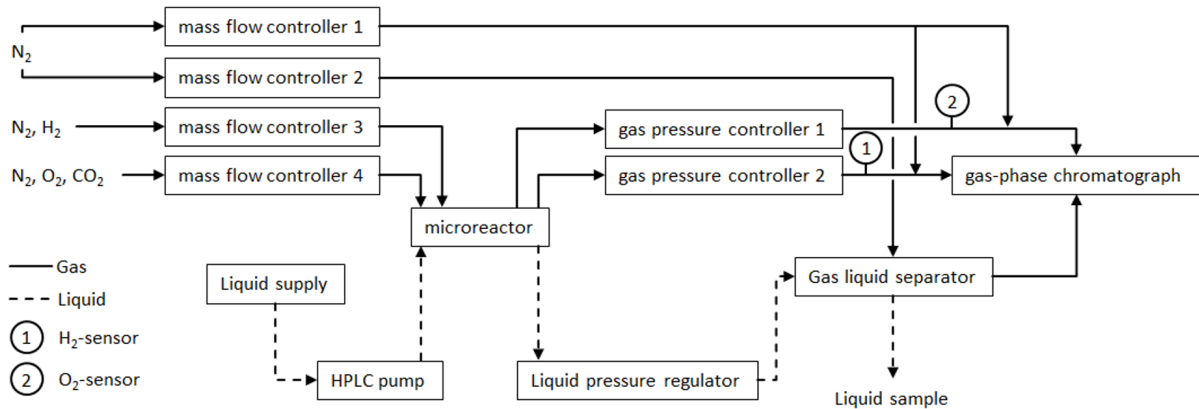


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zum Betrieb des mikrostrukturierten Membranreaktors (Abbildung aus [7] übernommen).

Zur Durchführung des „Proof of Concept“-Experiments wurde ein Katalysator vom Typ 5 Gew.-% Pd/C verwendet (Johnson Matthey, Fraktion: 0,03 - 0,1 mm). Als Membran kam kommerziell erhältliches, gewobenes PTFE (Polytetrafluorethylen) beschichtet mit einem porösen PTFE-Laminat (Porengröße: $100 \times 500 \mu\text{m}$) zum Einsatz. Für die Suspension wurde Wasser mit 1 Gew.-% des Katalysators angemischt. Zur Stabilisation des Produktes wurde mit Hilfe von Essigsäure ein pH-Wert von 5 eingestellt und es wurde NaBr in einer Konzentration von 1 mol/L hinzugegeben. Die Suspension wurde mit einem Volumenstrom von 7 ml/min dem Reaktor zugeführt. Die Gasströme wurden mit je 10 ml/min dosiert. Am Ausgang des Reaktors wurden zur Analyse Proben gezogen. Die H_2O_2 -Konzentration wurde mit einer Ceriumsulfat-Methode über Titration bestimmt. In der hier verwendeten Methode wurde die Probe mit Wasserstoffperoxid zu einer sauren Lösung gegeben (1:19 volumetrische Schwefelsäure/Wasser-Mischung). Mit Hilfe von Ferroin als Indikator wurde danach mit einer standardisierten Ceriumsulfat-Lösung titriert. Ein Farbumschlag von Rot zu einem blasen Blau zeigt dabei den Endpunkt der Titration an. Normalerweise wird diese Methode für H_2O_2 -Konzentrationen von 0,1 bis 30 Gew.-% angewandt. Es wurde versucht die Methode für niedrigere Konzentrationen anzupassen, allerdings wurde festgestellt, dass bei Konzentration unterhalb von 0,1 mmol/L der Fehler sehr groß ist und man nur noch von einer qualitativen Analyse reden kann. Die Titration mit Ceriumsulfat wurde im späteren Verlauf der Arbeit weiter optimiert und eine detailliertere Beschreibung befindet sich in Kapitel A.1.

4.2.2.2 Mehrphasen-CFD-Modell

Im Rahmen der Veröffentlichung wurde das Konzept des mikrostrukturierten Membranreaktors mit Hilfe von zwei- und dreidimensionalen CFD-Simulationen evaluiert. Zunächst wurde über Einphasensimulationen der Fokus auf die Vorgänge in der Flüssigphase gelegt. Dafür wurde ähnlich zu [158] eine simple rechteckige Geometrie gewählt. Die dreidimensionalen Simulationen wurden dann mit Beschreibung beider Phasen für das reale Design des mikrostrukturierten Membranreaktors durchgeführt, um zusätzliche Informationen über das Verhalten der Gasphase zu erhalten.

Aufbauend auf dem Modell aus [158] wurde die Beschreibung der Änderungen in der Gasphase implementiert, um abschätzen zu können, ob sich explosive Gasgemische bilden können und welche Auswirkung das Ausgasen in der „fremden“ Gaszone hat. Der Stoffaustausch zwischen Gas- und Flüssigphase wurde im Modell vereinfacht dadurch dargestellt, dass zwischen beide Phasen eine Wand in der Geometrie eingefügt wurde, welche zunächst eine Interaktion verhindert. Dadurch müssen die Phasengrenzen nicht näher aufgelöst werden. Die Vereinfachung erlaubt allerdings, dass das Modell aus [158] für Zellen an der phasentrennenden Wand eingefügt werden kann, um den Stoffaustausch zu beschreiben. Der wesentliche Unterschied ist, dass durch die Änderungen in der Gasphase die Konzentrationen x_i^* und Partialdrücke p_i^* an der Grenzfläche unbekannt sind (Gleichung 4.2). Um diese Unbekannten schrittweise abzuschätzen, können diese implizit durch ein angenommenes Gleichgewicht zwischen den einzelnen Rechenzellen der Gas- und Flüssigphase beschrieben werden (Gleichung 4.3). Entsprechend der Zwei-Film-Theorie ist diese Annahme gerechtfertigt für ein stationäres Problem und es ist daher notwendig, dass eine konvergente Lösung existiert. Im Falle eines instationären Problems wäre die Annahme eines Gleichgewichts zwischen Gas- und Flüssigphase fragwürdig, was ebenfalls der Fall ist während des Rechenvorgangs. Ein weiteres Phänomen wird durch die langsame Diffusion in der Flüssigphase erzeugt, welche die Stoffaustauschrate limitiert und dadurch definiert. Um eine geschlossene Massenbilanz zu garantieren muss daher der Flux in die Gasphase den Flux der Flüssigphase ausgleichen (Gleichung 4.4). Der Flux von Gas- und Flüssigphase kann nur dann unabhängig berechnet werden, wenn stationäre Bedingungen vorliegen. Während des Rechenvorgangs ist dies allerdings nicht gegeben.

$$x_i^* = \frac{p_i^*}{H_i} \quad (4.2)$$

$$n_{i,l} + n_{i,g} = n_{i,l}^* + n_{i,g}^* \quad (4.3)$$

$$f_{i,l} = -f_{i,g} = D_{i,l} \frac{(c_{i,l}^* - c_{i,l})}{\Delta y_l} \quad (4.4)$$

Eine weitere Anforderung an das Modell war, dass jedes Wandzellpaar von Gas- und Flüssigphase die gleiche Wandfläche teilt. Im Falle der komplexen Geometrie des realen Reaktordesigns war dies problematisch, da der runde, mäanderförmige Mikrokanal mit quadratischen Zonen für die Gaszufuhr verbunden werden musste, um das Rechengitter zu erstellen. Die einfachste Lösung war, den Mäander in eine rechteckige Geometrie mit ähnlichen Eigenschaften umzuwandeln, wie in Abbildung 4.4 dargestellt. Um diese Annahme zu rechtfertigen, wurden zur Validierung beide Geometrien mit dem Einphasenmodell verglichen und die Verteilung der Konzentrationen der Reaktanden war in guter Übereinstimmung.

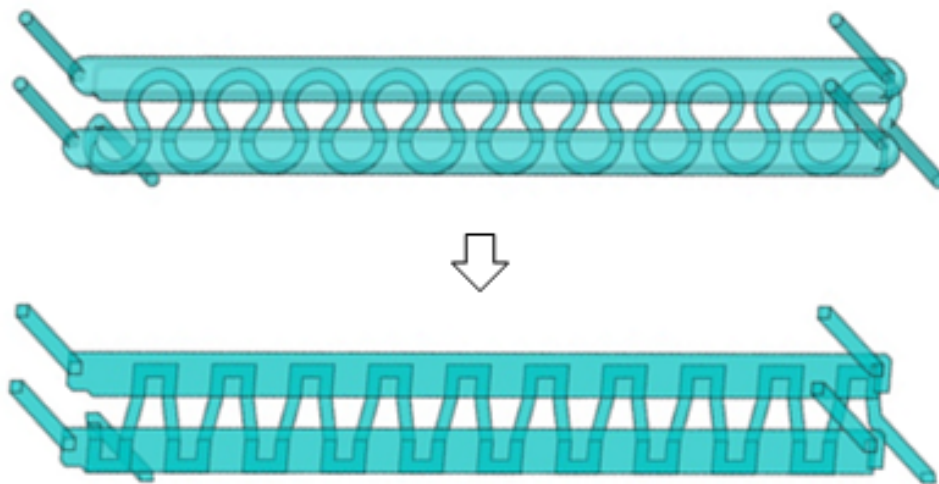


Abbildung 4.4: Vereinfachung der dreidimensionalen Reaktorgeometrie (Abbildung aus [7] übernommen).

In beiden Simulationen, ein- und zweiphasig, wurde zunächst die Membran nicht betrachtet. Dies ist dem geschuldet, dass es zu diesem Zeitpunkt noch viele unbekannte Membranparameter gab, wie z.B. Dicke, Porengröße, freie Querschnittsfläche und Position der Phasengrenzfläche. Allerdings war zu diesem Zeitpunkt bereits klar, dass das Modell im Falle einer Limitierung durch die Membran einfach angepasst werden kann, indem in Gleichung 4.4 die Flüssigphasendiffusion durch die Permeabilität ersetzt wird.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Suspensionskatalyse in gekrümmten mikrostrukturierten Kanälen

4.3.1.1 Beobachtungen zum Verhalten strömender Suspensionen

Die voran gegangenen Arbeiten am Institut für Mikroverfahrenstechnik haben wichtige Randbedingungen für den Betrieb der gekrümmten Mikrostrukturen mit Suspensionen geliefert. Es

wurden drei Fälle für suspendierte Partikel miteinander verglichen: in einer kontinuierlichen Strömung (Re ca. 100 bei 800 ml/h), bei sehr niedrigen Flussraten (Re ca. 10 bei 100 ml/h) und bei statischen Bedingungen ($\text{Re} = 0$). In den ersten beiden Fällen konnte den Berichten zufolge keine Sedimentation beobachtet werden. Wird der Fluss gestoppt, dann sedimentieren die Partikel. In einem weiteren Experiment wurde der Fluss der Suspension gestoppt und es wurde 45 Minuten gewartet, bis alle Partikel sedimentiert waren. Anschließend wurde die Strömung erneut gestartet und alle sedimentierten Partikel wurden selbst bei extrem niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten (3 ml/h) wieder in Suspension gebracht.

4.3.1.2 Reaktionsexperimente

Von den drei Kanalgeometrien (siehe Abbildung 4.1) wurden Geometrie 1 und 3 für die Reaktionsexperimente ausgewählt, da die engen Strukturen von Geometrie 2 zum Stau von Partikeln geführt haben. Über den Vergleich beider Geometrien bzw. deren Performance bei einer Variation der Flussrate konnte der Einfluss der Quervermischung herausgearbeitet werden. Ein positiver Effekt durch die Bildung von Sekundärströmungen konnte bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten über einen nicht linearen Verlauf des Umsatzes nachgewiesen werden. Es wurde zudem festgestellt, dass bei Dean-Zahlen größer ca. 40 keine weitere Verbesserung zu finden ist und man ab diesem Punkt von einer nicht limitierenden Quervermischung ausgehen kann. In Bezug auf die Direktsynthese von H_2O_2 ist daher bei Dean-Zahlen kleiner 40 von einem deutlichen Einfluss der Quervermischung auszugehen, falls diese limitieren sollte.

4.3.2 Entwicklung des mikrostrukturierten Membranreaktors

4.3.2.1 Konzept der alternierenden Dosierung

Basierend auf den Ergebnissen der vorangegangenen Veröffentlichung [158] und den Ergebnissen von Pashkova et al. [91, 157] wurde eine Verbesserung der Performance insbesondere durch kleinere Dimensionen des Kanals für die flüssige Phase erwartet. Aber auch die einmalige Sättigung des Lösemittels mit Reaktanden würde selbst mit einem hohen Umsatz und moderater Selektivität zu niedrigen H_2O_2 -Konzentrationen führen. Ein Lösungsvorschlag wäre eine kontinuierliche Eduktzufuhr über die Länge des Reaktionskanals oder die Umsetzung einer Rezyklierung zur Aufkonzentration des Produktes. Vor Beginn der vorliegenden Arbeit wurde daher das Konzept der alternierenden Dosierung über eine Membran in einen Mikrokanal, durch den eine Suspension aus Lösemittel und Katalysator fließt, entwickelt. Dieser Ansatz ist schematisch in Abbildung 4.5 dargestellt. Pashkova et al. konnte in ihren Arbeiten zeigen, dass die Konzentrationsprofile der Reaktanden in der flüssigen Phase aufgrund der Abhängigkeit der Reaktion vom H_2/O_2 -Verhältnis sehr wichtig sind. Da neben den positi-

ven Eigenschaften eines Membranreaktors eine alternierende Dosierung viele Freiheitsgrade zur Manipulation der Eduktzufuhr bietet, kann hierüber zusätzlich das Konzentrationsprofil positiv beeinflusst werden. Zum Beispiel ging man davon aus, dass das H_2/O_2 -Verhältnis so über die Länge des Mikrokanals bei einem gewünschten Wert konstant gehalten werden kann (siehe Abbildung 4.5). Daher war die alternierende Dosierung das Konzept, welches in dieser Arbeit umgesetzt werden sollte. Basierend auf den positiven Ergebnissen mit dem „F3-Factory“-Laborreaktor (siehe Abschnitt 4.3.1) wurde zunächst von einer Suspensionskatalyse ausgegangen, prinzipiell war die Katalysatorintegration allerdings eine offene Fragestellung.

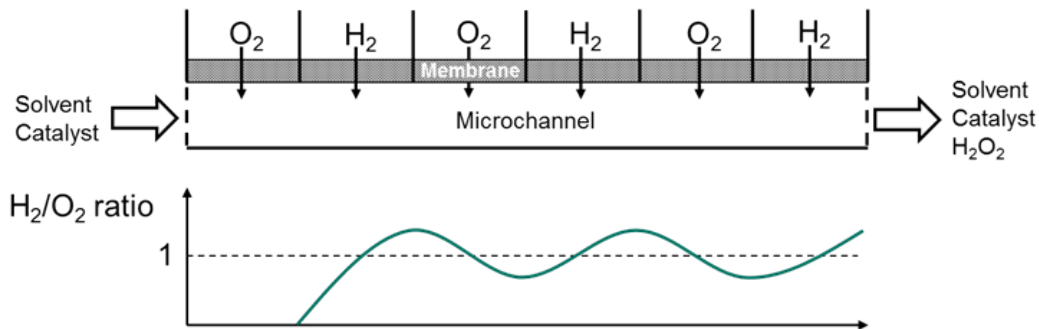


Abbildung 4.5: Konzept der alternierenden Dosierung über eine Membran in einen Mikrokanal (Abbildung aus [7] übernommen).

4.3.2.2 Validierung des Konzepts und Umsetzung in ein Design

Zur Validierung des Konzepts wurde zunächst ein Vergleich zwischen alternierender Dosierung und einer gegenüberliegenden Dosierung angestellt, da keine weiteren sinnvollen Konfigurationen für einen Vergleich gefunden wurden. Bei einer gegenüberliegenden Dosierung wäre der Mikrokanal z.B. ein Spalt und es würde oben und unten eine Membran zur Gasdosierung angelegt werden. Die Reaktanden würden von beiden Membranseiten zueinander diffundieren und an der Stelle des Kontaktes miteinander reagieren. Ein Beispiel für Konzentrationsprofile für beide Ansätze zeigt Abbildung 4.6. Die Profile zeigen, dass eine Alternierung zu einer besseren Verteilung der Reaktanden führt, zu sehen an den Zonen mit einem H_2/O_2 -Verhältnis von 1. Bei der gegenüberliegenden Dosierung findet die Reaktion im zwei-dimensionalen Fall lediglich im Zentrum des Kanals statt, wohingegen quasi keine Kontakt zwischen den Edukten nahe den Membranen besteht. Dies wird durch die Limitierung durch die Flüssigphasendiffusion erzeugt. Die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten von H_2 und O_2 haben zudem zur Folge, dass sich die Reaktionszone über die Länge des Kanals hin zur Sauerstoffmembran bewegt und dadurch im Großteil des Kanals eine wasserstofffrei-

che und damit für die Selektivität ungünstige Zone vorliegt. Entsprechend wurde das Konzept der alternierenden Dosierung vom Ansatz der Membrananordnung für validiert erklärt.

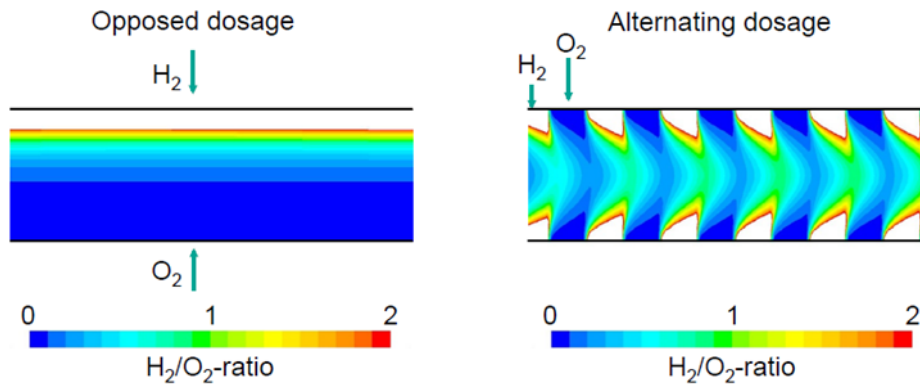


Abbildung 4.6: Simulierte H_2/O_2 -Verhältnisse für eine gegenüberliegende Dosierung (links) und eine alternierende Dosierung (rechts), gerechnet mit: 0,5 mm Kanalhöhe, 5 mm Dosierlänge für die alternierende Dosierung, 0,05 m/s Strömungsgeschwindigkeit und einer Katalysatorkonzentration von 1 gPd/L. In den freien Flächen übersteigt das H_2/O_2 -Verhältnis einen Wert von 2 (Abbildung aus [7] übernommen).

Im nächsten Schritt wurde die alternierende Dosierung genauer untersucht. Dafür wurde der Einfluss von Strömungsgeschwindigkeit, Druck, Dosierlänge und Kanaldimensionen studiert, die Ergebnisse sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Eine maximale Selektivität von 56 % wurde rechnerisch erreicht, dies passt gut zu den von Pashkova et al. [157] kommunizierten 50 % aus den Batch-Experimenten und auch zu der rechnerischen intrinsischen Selektivität von 53 %, gebildet über die Reaktionsgeschwindigkeiten und Eduktkonzentration von 1 mol/L. Mit steigender Flussrate nimmt die Selektivität zu und der Umsatz ab. Die Eduktkonzentration nimmt linear mit den entsprechenden Partialdrücken zu, ebenso die H_2O_2 -Konzentration. Entsprechend steigt mit dem Druck der Umsatz, allerdings nimmt die Selektivität ab. Aufgrund der fast linearen Zunahme der Produktkonzentration mit den Partialdrücken der Edukte, wurde die Eigenschaft, die Reaktion bei hohen Drücken durchführen zu können als eine der wichtigsten eingestuft. Ebenso wie der Druck führt die bessere Löslichkeit der Reaktanden in anderen Lösemitteln zu einer Erhöhung der Produktkonzentration, z.B. etwa fünffache Löslichkeit in Methanol im Vergleich zu Wasser.

Bei den Simulationen wurde eine maximale H_2O_2 -Ausbeute von 40 % in Abhängigkeit der Flussrate und der Kanallänge erreicht. Der Einfluss der Dosierlänge wurde untersucht, indem Längen von 5 und 20 mm bei verschiedenen Flussraten miteinander verglichen wurden. Bei niedrigen Flussraten nimmt die Selektivität mit zunehmender Dosierlänge ab, was an H_2 -reichen Zonen liegt, die sich bilden, wenn das Lösemittel mit Wasserstoff „übersättigt“ wird, bzw. der Sauerstoff an der Wasserstoffmembran vollständig verbraucht wird. Ist die Flussrate

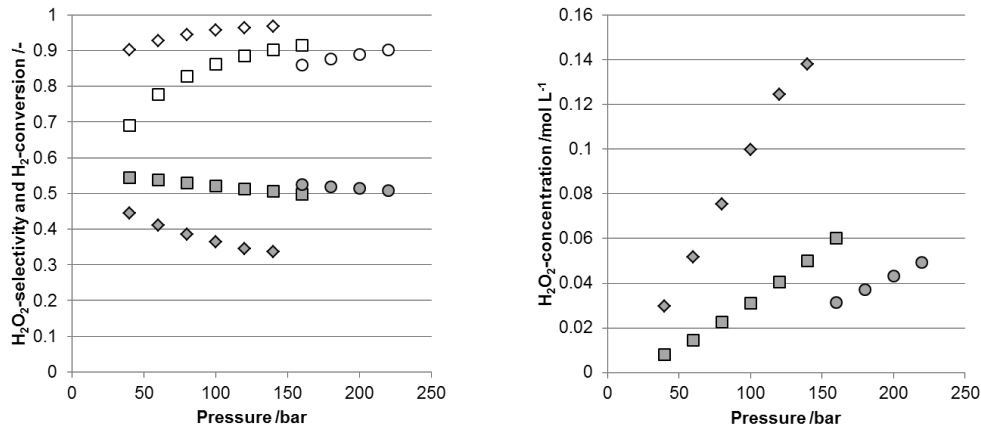


Abbildung 4.7: Linke Abbildung: Simulierte H_2O_2 -Selektivität (basierend auf H_2 -Umsatz) (Gefüllte Symbole) und H_2 -Umsatz (Leere Symbole). Rechte Abbildung: Simulierte H_2O_2 -Konzentration für verschiedene Flussraten des Lösemittels (Karus: 0,01 m/s, Rechtecke: 0,05 m/s, Kreise: 0,1 m/s) and für verschiedene Drücke. Eigenschaften: angenommene Katalysatorsuspension mit 1 g Pd/L, alternierende Dosierung, 5 mm Dosierlänge, 500 mm Kanallänge (100 Dosierungen, 50 H_2 , 50 O_2), 0,25 mm Kanalhöhe, Wasser als Lösemittel, Werte gemittelt angegeben für den Kanalaustritt. (Abbildung aus [7] übernommen)

ausreichend hoch, dann wird die Selektivität nicht durch die Dosierlänge beeinträchtigt.

Die Kanalhöhe wurde zwischen 0,2 und 0,3 mm bei einer Dosierlänge von 5 mm für verschiedene Flussraten variiert. Die Produktselektivität nimmt mit abnehmender Kanalhöhe bei niedrigen Flussraten ab, was ähnlich wie bei der Variation der Dosierlängen mit der „Übersättigung“ an der H_2 -Membran erklärt werden kann. Weiterhin deuten die Simulationen darauf hin, dass es eine optimale Flussrate für ein gegebenes Verhältnis aus Dosierlänge und Kanalhöhe zur Maximierung der Produktausbeute gibt.

Basierend auf diesen Ergebnissen schien das Konzept der alternierenden Dosierung vielversprechend zu sein. Die Simulationen sagen voraus, dass es in der Lage ist sowohl hohe Selektivitäten als auch hohe Umsätze zu erzielen. Der ideale Reaktor sollte kleine Dosierlängen haben und mit hohen Flussraten betrieben werden, um die Selektivität zu maximieren. Um den Umsatz zu erhöhen und um hohe Produktkonzentrationen zu erreichen, sollte der Mikrokanal so lang wie möglich sein. Nach der letzten Dosierung sollte genügend Verweilzeit zur Abreaktion der Edukte am Katalysator gegeben sein. Zur experimentellen Validierung des Reaktors war entsprechend ein variables Reaktordesign wünschenswert, um die über Simulationen getroffenen Annahmen zu überprüfen. Es sollte in der Lage sein Dosierlängen, Kanalhöhen und Kanallängen variabel einzustellen. Der Ansatz war, auf den mikrostrukturierten Mäander des „F3-Factory“-Laborreaktors eine Platte mit einer Membran zu setzen. Die Platte, welche die

Membran hält, hat zwei lange rechteckige Kanäle zur getrennten Zufuhr der beiden Edukte. Durch die Richtungswechsel des Mäanders passiert die flüssige Phase abwechselnd die rechteckigen Kanäle des Membranhalters, an dem sich die Membran befindet. Durch Anpassung des Verlaufs des mikrostrukturierten Kanals unterhalb des Membranhalters können dadurch in einem weiten Rahmen die geforderten Freiheitsgrade im Hinblick auf Dosierung und Geometrie erreicht werden. Zur Integration der Membran wurde ein Rahmen entworfen, der in der Lage war, dünne folienartige Membranen mit Dicken im $100\ \mu\text{m}$ -Bereich einzuspannen und an den Mäander zu pressen. Ein Schema des Reaktors ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

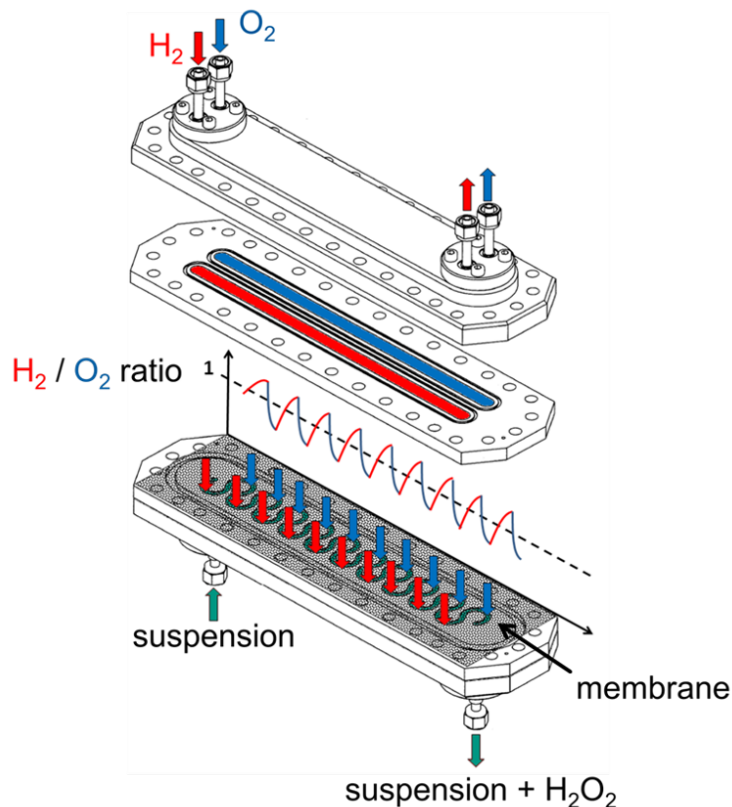


Abbildung 4.8: Design des mikrostrukturierten Membranreaktors (Abbildung übernommen aus [7]).

Das finale Design mit der konkreten Geometrie des Laborreaktors wurde dann anschließend mit Hilfe von weiteren zwei- und dreidimensionalen Simulationen untersucht, die Ergebnisse sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Die detaillierte Untersuchung des Designs konnte die positiven Ergebnisse der Konzeptstudie bestätigen. Im Vergleich zu den zweidimensionalen Simulationen zeigen die dreidimensionalen Simulationen prinzipiell eine höhere Produktkonzentration. Der Unterschied nimmt mit zunehmender Flussrate weiter zu. Dies zeigt an dieser Stelle den zu erwartenden Effekt der erhöhten Quervermischung durch die Ausbildung von Sekundärströmungen, welche in der Studie des „F3-Factory“-Laborreaktors bereits beschrieben

wurden. Der Reaktor wurde dann für Drücke bis 100 bar und für Raumtemperatur ausgelegt. Die Komponenten des Reaktors zeigt Abbildung 4.10.

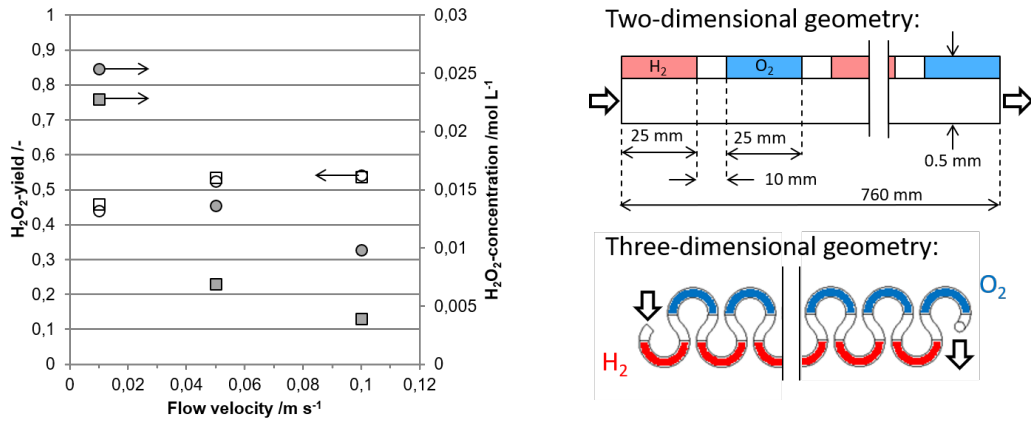


Abbildung 4.9: Linke Abbildung: Simulierte H_2O_2 -Ausbeute (leere Symbole) und simulierte H_2O_2 -Konzentration (gefüllte Symbole) für Ergebnisse des zweidimensionalen (Quadrate) und dreidimensionalen (Kreise) Modells des mikrostrukturierten Membranreaktors aus Abbildung 4.8. Rechte Abbildung: Schema und Dimensionen der zwei- und dreidimensionalen Modellgeometrie. Eigenschaften: Gesamtdruck von 40 bar, Wasser als Lösemittel und eine Katalysatorkonzentration von 1 g Pd/L. (Abbildung übernommen aus [7])

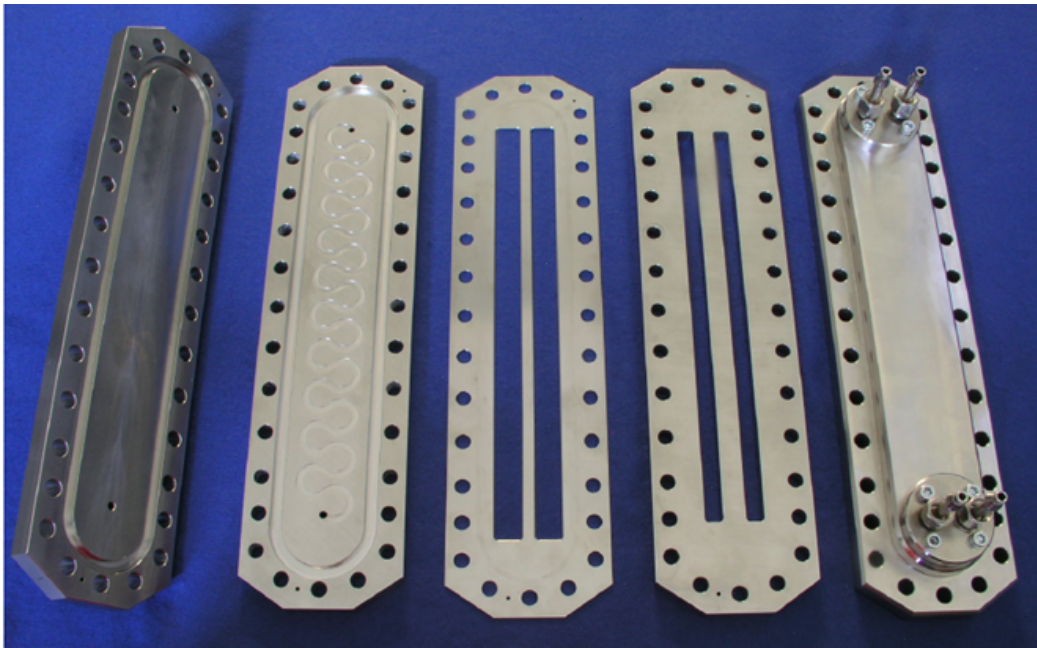


Abbildung 4.10: Komponenten des mikrostrukturierten Membranreaktors (Abbildung übernommen aus [7]).

4.3.2.3 Simultane Simulation von Gas- und Flüssigphase

Die Mehrphasensimulation wurde erstellt, um das Verhalten der Gas- und Flüssigphase bei verschiedenen Flussraten beider Phasen in Abhängigkeit voneinander zu untersuchen. Exemplarisch ist in Abbildung 4.11 die Akkumulation der Fremdgase in den Gaszonen dargestellt, sprich die Konzentration von H_2 in der O_2 -Gaszone und umgekehrt. Eine Druckvariation hat gezeigt, dass mit zunehmenden Gesamtdruck der Fremdgasanteil steigt. Daher wurde der Maximaldruck von 100 bar für die Variation der Flussraten verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Um den schlimmsten Fall abzubilden wurde keine Reaktion betrachtet. Wie zu erwarten steigt der Fremdgasanteil mit abnehmenden Gasvolumenstrom. Gleiches gilt bei Erhöhung der Flussrate der Flüssigphase. Entsprechend wurde festgestellt, dass es nötig ist die Gaszonen zu spülen, um die Ausbildung eines explosiven Gemischs zu vermeiden. Daher war die Durchführung einer Simulation auch ein Bestandteil des erforderlichen Protokolls, um später die Experimente sicher durchführen zu können. Als Nachteil kann davon ausgegangen werden, dass der Laborreaktor keine hohen Gesamtumsatzgrade erzielen wird. Durch Implementierung der Reaktion wurden Umsatzgrade für das Gesamtsystem von 11 % H_2 und 13 % O_2 bei 0,5 ml/min Gasvolumenstrom, 10 ml/min Flussrate der Flüssigphase und mit einer Katalysatorkonzentration von umgerechnet 1 g Pd/L erzielt. Bei dieser Simulation wurde an einigen Stellen das untere Explosionslimit überschritten indem maximale Fremd-gaskonzentrationen von 5 bis 6 % berechnet wurden.

4.3.2.4 „Proof of concept“-Experiment

In einem ersten Experiment wurde die Suspension mit 7 ml/min durch den Mikrokanal geleitet und es wurden unverdünnte Gase bei Umgebungsdruck eingesetzt. Dies ergab eine H_2O_2 -Konzentration von ca. 0,09 mmol/L. Aufgrund der Ungenauigkeit der Titration konnte die Analyse lediglich als qualitativer Nachweis von H_2O_2 gesehen werden. Eine genauere Analyse bietet die photometrische Analyse eines Komplexes aus H_2O_2 und wässrigen TiOSO_4 -Lösungen, wie in [170] beschrieben. Dieses Messverfahren wurde im späteren Verlaufe der Arbeit umgesetzt und ist im Anhang A.1 detailliert beschrieben. Die Bedingungen des Experiments wurden anschließend mit dem Einphasenmodell und der zweidimensionalen Reaktor-geometrie nachgerechnet. Durch die Simulation wurde eine H_2O_2 -Konzentration von 0,005 mmol/L vorhergesagt.

Eine tiefere Analyse bzw. ein tieferer Vergleich zwischen Simulation und Experiment machte zu diesem Zeitpunkt noch keinen Sinn, da der experimentelle Aufbau bzw. die Durchführung noch an den Anfängen stand. So wurde z.B. nach dem Auseinanderbauen des Reaktors gefunden, dass ein Teil der Suspension nicht dem Mikrokanal gefolgt ist und es daher zur

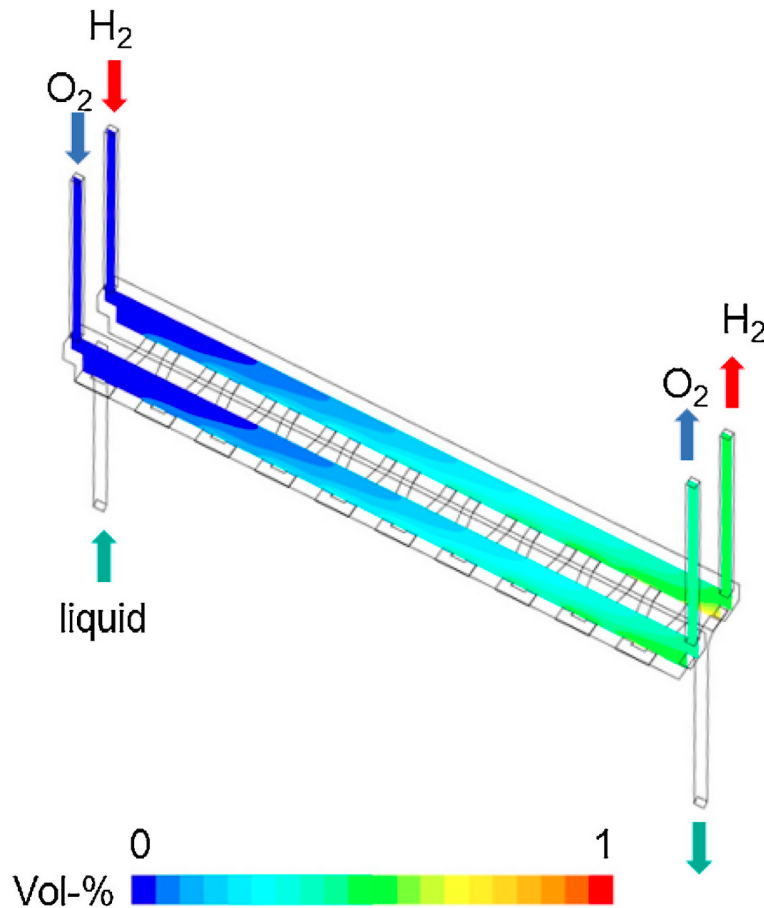


Abbildung 4.11: Konzentrationsprofile von H_2 in der O_2 -Gaszone und von O_2 in der H_2 -Gaszone. Eigenschaften: keine Reaktion, 5 ml/min Gasvolumenstrom, 2 ml/min Flussrate des Lösemittels, 100 bar Gesamtdruck und Wasser als Lösemittel. (Abbildung übernommen aus [7])

Bildung von Beipässen kam. Gezeigt werden konnte dies durch die Ablagerung von Katalysatorpartikeln zwischen mikrostrukturierter Platte und Membran (siehe Abbildung 4.13). Darüber hinaus wurden Gasblasen am Austritt der Flüssigphase beobachtet, was nicht dem Ziel der eigentlichen Funktionsweise entspricht, aber die im Vergleich zur Simulation zu „hohe“ experimentelle Konzentration an H_2O_2 erklären könnte. Eine verbesserte Kontrolle der Differenzdrücke, eine andere Membran und ein verbessertes Dichtungskonzept sollte in Zukunft für Verbesserung sorgen.

In einem weiteren Experiment wurden die Abhängigkeiten der Suspension von den Prozessparametern bestimmt, indem ein transparenter PMMA-Deckel anstelle des Membranrahmens zum Abdecken der mikrostrukturierten Platte verwendet wurde. Im Gegensatz zum System für die Transferhydrierung von 6-Nitrochinolin, wo keine Sedimentation beobachtet wurde, wurden bei Flussraten unterhalb von 2 ml/min bei dem hier verwendeten Katalysator Sedimente unabhängig von der Partikelbeladung gebildet (Siehe Abbildung 4.14). Eine wichtige Rolle

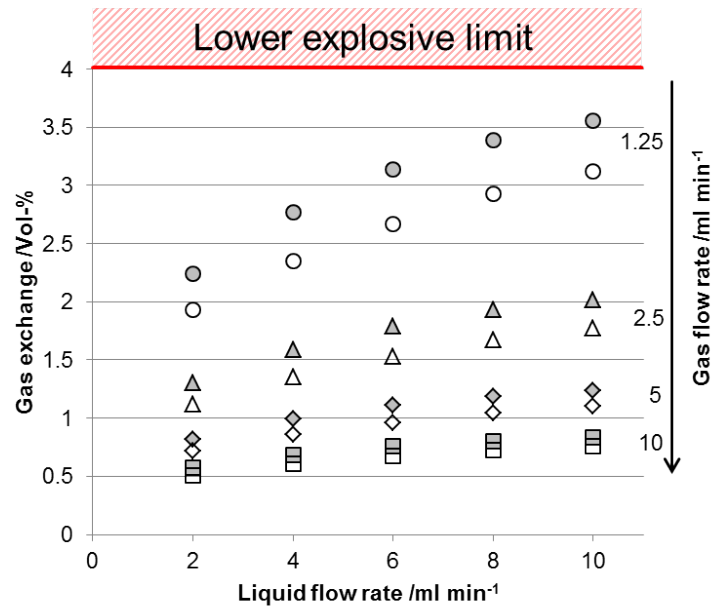


Abbildung 4.12: Maximale Gehalte in Vol.-% von H_2 in der O_2 -Gaszone (leere Symbole) und O_2 in der H_2 -Gaszone (gefüllte Symbole) bei 100 bar, ohne Reaktion und mit Wasser als Lösemittel für verschiedene Flussraten der Gas- und Flüssigphase (Abbildung übernommen aus [7]).

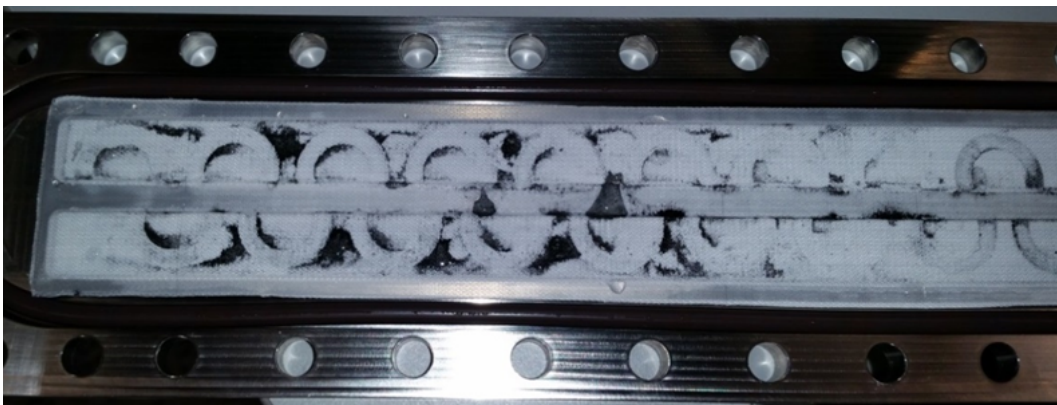


Abbildung 4.13: Bild des geöffneten Reaktors nach dem „Proof of concept“-Experiment. Zu sehen sind Katalysatorpartikel auf der Membran, wahrscheinlich entstanden durch Beipässe zwischen Membran und mikrostrukturierter Platte (Bild übernommen aus [7]).

dabei könnte das unterschiedliche Lösemittel spielen. Um die Sedimentation zu verhindern wäre eine genauere Untersuchung der Eigenschaften des Katalysators in Verbindung mit dem Lösemittel notwendig. Dies könnte z.B. durch die Wahl eines anderen Trägermaterials (z.B. ein Kunstharz) oder durch eine andere Form des Trägermaterials (z.B. Hohlkugeln) optimiert werden.



Abbildung 4.14: Transparenter PMMA-Deckel montiert auf die mikrostrukturierte Platte. Zu sehen sind Sedimente der Pd/C-Partikel im mäanderförmigen Mikrokanal (mit 0.3 Gew.-% Katalysator in Wasser bei 1,75 ml/min. (Abbildung übernommen aus [7])

4.4 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde das Konzept der alternierenden Dosierung und dessen theoretische Untersuchung betrachtet. Aufgrund der positiven Befunde wurde anschließend ein Design entwickelt, um das Konzept Realität werden zu lassen. Über zwei- und dreidimensionale Simulationen konnten die Möglichkeiten, aber auch Grenzen des mikrostrukturierten Membran-Laborreaktors aufgezeigt werden. Der Laborreaktor ist geeignet das Konzept der alternierenden Dosierung zu untersuchen und zu validieren. Allerdings ist der Reaktor im Gesamtumsatz limitiert, da die Gasphasen kontinuierlich gespült werden müssen, um explosive Gemische in der Gasphase zu vermeiden. Dies liegt hauptsächlich an der Membranauswahl, da bewusst auf

selektive Membranen verzichtet wurde, da diese insbesondere bei niedrigen Temperaturen, welche für die Direktsynthese notwendig sind, niedrige Permeationsraten aufweisen. Über die theoretischen Arbeit hinaus wurde eine Anlage zum kontinuierlichen und autarken Betrieb des entwickelten Reaktors entworfen und das Reaktordesign wurde in die Realität umgesetzt. In einem ersten Experiment konnte das Zielprodukt H_2O_2 qualitativ bei atmosphärischen Bedingungen nachgewiesen werden, auch wenn es zu diesem Zeitpunkt technisch noch nicht möglich war, den Reaktor am eigentlich avisierten Betriebspunkt anzufahren. Die experimentelle Untersuchung bei Drücken jenseits von 10 bar werden im nächsten Abschnitt evaluiert.

5 Experimentelle Untersuchung des mikrostrukturierten Membranreaktors

5.1 Hintergrund

Nach der Entwicklung und theoretischen Untersuchung stand die experimentelle Validierung des mikrostrukturierten Membranreaktors im Fokus. Dafür wurde zunächst die Versuchsanlage komplettiert und für den Betrieb des Reaktors bei hohen Drücken vorbereitet. Anschließend wurden die Kinderkrankheiten des Reaktors, wie Undichtigkeiten und Beipässe, beseitigt. In der experimentellen Untersuchung des Reaktors wurden dann die wesentlichen Einflussgrößen ermittelt, indem die Katalysatorintegration, der Einfluss der Geometrie, Reaktionsbedingungen und verschiedene Membranen studiert wurden. Die wichtigsten Ergebnisse dieses Prozesses wurden in [171] veröffentlicht und sind im Folgenden zusammengefasst dargestellt.

5.2 Methoden

5.2.1 Der mikrostrukturierte Membranreaktor

Der Aufbau und die Funktionsweise des Reaktors wurde bereits in Abschnitt 4.3.2 beschrieben. Im Verlauf der Arbeit wurden verschiedene mikrostrukturierte Platten gefertigt, um den Einfluss der Kanalgeometrie studieren zu können. Die Grundstruktur des Meanders wurde konstruiert, indem zwanzig 275° Kreisbogenabschnitte mit einem Durchmesser von 16 mm (Mitte des Kanalquerschnitts) aneinander gehängt wurden. Daraus entstand ein Kanal, der 768 mm lang ist. Von jedem Kreissegment waren 180° im Kontakt mit der Membran, wodurch eine Membrankontaktlänge bzw. Dosierlänge von 25 mm entstand. Aufgrund der Wand zwischen den Gaszonen waren von jedem Kreissegment 13 mm nicht in Kontakt mit der Membran. Auf Basis dieser Geometrie wurden Platten mit Kanälen unterschiedlicher Kanaltiefe gefertigt: ein 0,5 mm tiefer Einzelkanal, ein 0,125 mm tiefer Einzelkanal und drei 0,125 mm tiefe parallele Kanäle. Alle Kanäle hatten eine Gesamtlänge von 768 mm und eine Breite von 1 mm. Eine Skizze der Geometrie ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

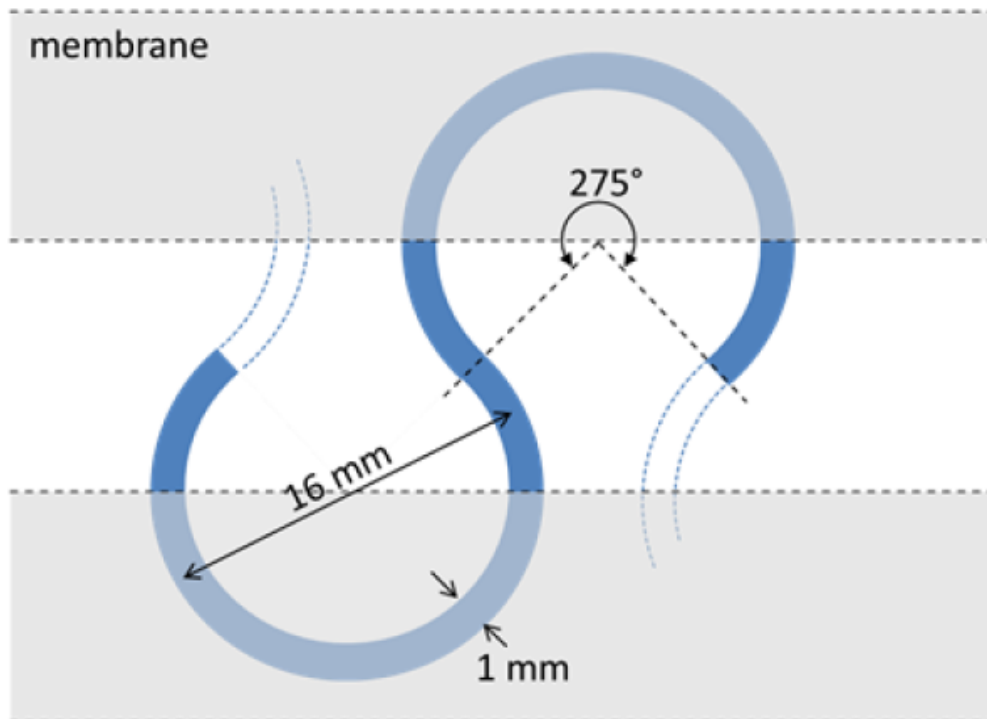


Abbildung 5.1: Skizze (Draufsicht) der meanderförmigen Mikrokanalgeometrie und die relative Position der beiden, den Kanal berührenden, Membranflächen (Abbildung übernommen aus [171]).

5.2.2 Membranintegration und -auswahl

Die Integration der Membran ist aus technischer Sicht die kritischste Stelle des Reaktors. Die technischen Anforderungen an die Membran sind: chemische Resistenz gegenüber den Lösemitteln und Additiven, hoher Widerstand gegen Durchbruch von Wasser in die Gasphase und von Gasblasen in die Flüssigphase. Auf der anderen Seite muss die Membran für eine hohe Produktivität auch hohe Permeationsraten aufweisen. Da die in der vorangegangenen Arbeiten verwendete PMMA-Membran aufgrund zu großer Poren zum Durchbruch von Gasblasen neigte, wurde eine Alternative gesucht. NafionTM wurde als technisch geeignet identifiziert, da es für ähnliche Anwendungen eingesetzt wird und in unterschiedlichen Formen und Arten kommerziell zur Verfügung steht. NafionTM ist sulfoniertes Tetrafluorethylen und ist üblicherweise als dünne Folien erhältlich. Um folienartige Membranen in den Reaktor zu integrieren, wurde ein Rahmen entwickelt, der diese einspannen kann. Durch die Geometrie des Rahmens wird die Membran an beiden Gaszonen dicht an die mikrostrukturierte Platte gelegt, sodass über einen Überdruck in der Gasphase die Membran an die unstrukturierte Fläche der Mikrostrukturplatte gedrückt wird und dadurch abdichtet. In Abbildung 5.2 ist der Rahmen im Querschnitt schematisch dargestellt und ein Foto zeigt ei-

ne 15 μm dicke NafionTM-Membran, nachdem diese für einen Test eingebaut war. Es wurden drei unterschiedliche NafionTM-Membranen eingesetzt: eine 180 μm dicke verstärkte NafionTM-Membran (fumasep[®] F-101180-PTFE), eine 30 μm verstärkte NafionTM-Membran (fumapem[®] FS-930-RFS) und eine 15 μm nicht verstärkte NafionTM-Membran (fumapem[®] FS-715-RFS).

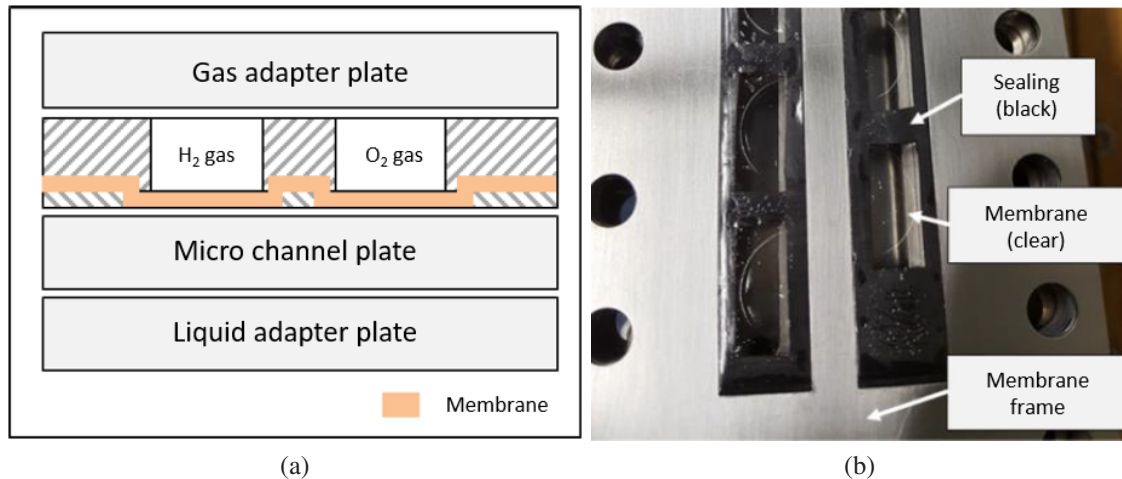


Abbildung 5.2: (a) Schema des Querschnitts des Membranrahmens und (b) ein Foto, das die Unterseite des zusammengebauten Membranrahmens mit einer 15 μm dicken NafionTM-Membran nach dem Ausbau zeigt (An der Oberfläche der Membran ist ein Abdruck der Meanderstruktur des Mikrokanals zu erkennen; die Abbildung wurde aus [171] übernommen).

5.2.3 Änderungen am experimentellen Aufbau zur Durchführung der Reaktion

Im Vergleich zum experimentellen Aufbau aus [7] wurden parallel zur Weiterentwicklung des Reaktors Änderungen an der Versuchsanlage vorgenommen. Die Anlage wird daher noch einmal vereinfacht in Abbildung 5.3 gezeigt. Die HPLC-Pumpe war nicht geeignet Suspensionen zu fördern, daher wurde diese durch eine Hochdruck-Spritzenpumpe für eine kontinuierliche Förderung ersetzt (Syrdos 2, Hitec Zang). Die Produktanalyse basierend auf der Ceriumsulfatmethode wurde zunächst weiterentwickelt und dann letztlich durch eine automatisierte Fließinjektionsanalyse (FIA) ersetzt. Die FIA wurde basierend auf dem System von Pashkova et al. [170] gebaut, programmiert und kalibriert. In der FIA wird eine definierte Probenmenge mit einer Titanoxysulfatlösung gemischt. In einer Reaktion mit H_2O_2 wird ein Komplex gebildet, dessen Absorption mit einem UV-VIS-Detektor bei 409 nm aufgenommen wird. Basierend auf einer Kalibriergerade wird das UV-Signal ausgewertet und die H_2O_2 -Konzentration bestimmt. Für Details zur FIA und der weiterentwickelten Ceriumsulfatmethode wird an dieser Stelle an die entsprechenden Abschnitte der Veröffentlichung [171] und an den im Anhang befindlichen Abschnitt A.1 über den Aufbau und der Charakterisierung der Analytik verwiesen.

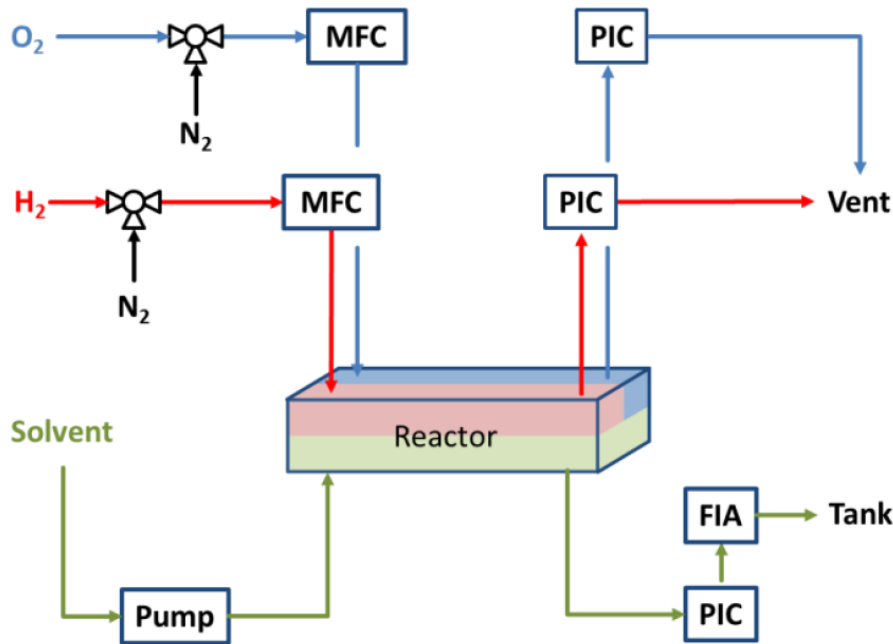


Abbildung 5.3: Vereinfachtes Schema des experimentellen Aufbaus zur kontinuierlichen Durchführung der Direktsynthese mit Massendurchflussreglern (MFC), Druckreglern (PIC) und Fließinjektionsanalyse (FIA) (Abbildung übernommen aus [171]).

Die Ausbeute an H_2O_2 ist definiert als Verhältnis aus der pro Zeiteinheit gebildeten Menge H_2O_2 bezogen auf den Einsatz eines der beiden Reaktanden, sprich den zugeführten Wasserstoff oder Sauerstoff. Aufgrund des Aufbaus des betrachteten Systems macht eine Bilanzierung über die flüssige Phase Sinn. Allerdings ist es experimentell schwierig, die tatsächlich über die Membran in der Flüssigkeit gelöste Menge an Reaktanden zu bestimmen, da die Änderungen in der Gasphase ebenso wie die Mengen an im Lösemittel gelösten Gas klein und damit schwierig zu detektieren sind. Für eine Bestimmung der Selektivität wäre darüber hinaus eine Detektion von Wasser, gebildet durch die Reaktion, nötig. Dieses Problem konnte im Rahmen der Arbeit experimentell nicht gelöst werden, daher wurde eine modifizierte Beschreibung der Ausbeute gewählt. Die Produktausbeute $Y_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ist in dieser Arbeit definiert als das Verhältnis aus der H_2O_2 -Konzentration am Reaktoraustritt $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ und der Sättigungskonzentration $c_{\text{H}_2,\text{sat}}$ von Wasserstoff nach dem Henry-Gesetz, entsprechend dem Partialdruck in der Wasserstoffgaszone (Siehe Gleichungen 5.1-5.2). Aufgrund der kontinuierlichen Zufuhr der Edukte über die Länge des Reaktionskanals kann gemäß dieser Definition eine Ausbeute größer 1 auftreten und ist daher ein Maß für die Fähigkeit des Systems das Lösemittel mehrfach nachzusättigen.

$$Y_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{c_{\text{H}_2\text{O}_2}}{c_{\text{H}_2,\text{sat}}} \quad (5.1)$$

$$c_{H_2, sat} = p_{H_2} \cdot H_{H_2, H_2O}^{cp} \quad (5.2)$$

5.2.4 Experimentelle Durchführung

Für die Durchführung der Experimente wurde zunächst der Reaktor vorbereitet und eingebaut, ohne die Anschlüsse für Zu- und Abfuhr der Flüssigkeit zu verbinden, um einen ungewollten Eintritt zu vermeiden. Im nächsten Schritt wurde Stickstoff mit 100 Nml/min in beide Gaszonen geleitet und der Druck auf 2 barü gebracht, wodurch die Membran an die mikrostrukturierte Platte gedrückt wird. Danach wurden die Anschlüsse auf der Flüssigseite verbunden und die Dosierung des Lösemittels gestartet, üblicherweise wurde demineralisiertes Wasser mit Additiven bei einer Rate von 1 ml/min eingesetzt. Nachdem am Austritt des Systems ein konstanter Fluss des Lösemittels gegeben war, wurde der Druck in allen drei Zonen langsam erhöht, wobei der Differenzdruck zwischen Gas- und Flüssigseite immer ca. 2 bar betragen hat. Wenn der Zieldruck auf der Flüssigkeitsseite erreicht war, z.B. 10 bar, wurde der Druck in der Gasphase langsam auf einen Differenzdruck von 100 mbar abgesenkt. Damit in den Gaszonen immer ein höherer Druck gegenüber der Flüssigkeitsseite gewährleistet war, wurde der Druck der Flüssigkeitsseite mit dem Druck vor dem Reaktor geregelt. Steigt der Druck in der Flüssigkeit über den Druck in den Gaszonen, wird die Membran angehoben und die Flüssigkeit folgt nicht mehr dem Mikrokanal. Um die Reaktion zu starten, wurden anschließend Wasserstoff und Sauerstoff kontinuierlich in die jeweiligen Gaszonen geleitet.

Hinter dem Druckregler der Flüssigkeitsseite wurden Proben zur Bestimmung der H_2O_2 -Konzentration genommen. In den früheren Experimenten wurde die Ceriumsulfatmethode eingesetzt (Tabelle 5.1, Exp.-Nr. 1-28). Dafür wurden 2 ml Proben im Abstand von 5 bis 20 Minuten genommen und analysiert, bis die titrierte Konzentration über einen Zeitraum von 30 bis 90 Minuten in Abhängigkeit der Flussrate des Lösemittels für stabil befunden wurde. Die späteren Experimente wurden für mehrere Stunden, üblicherweise zwischen 4 und 8 Stunden, an einem Betriebspunkt gehalten und es wurde von der FIA im 5-Minutentakt die Produktkonzentration am Austritt analysiert (Tabelle 5.1, Exp.-Nr. 29-66). Die für stabil befundenen Messungen wurden dann gemittelt.

Als Katalysatoren wurden für die Experimente ein kommerzieller Katalysator vom Typ 5 Gew.-% Pd/C (Sigma Aldrich 75992) und ein selbst präparierter Katalysator vom Typ 1 Gew.-% Pd/TiO₂ ausgewählt, da beide in der Literatur sowohl gute Selektivitäten als auch hohe Aktivitäten gezeigt haben [15, 90, 135]. Der Pd/TiO₂-Katalysator wurde nach einer Methode aus der Literatur erzeugt [135], die Prozedur und die Charakterisierung wurde in einer weiteren Veröffentlichung abgehandelt [172] und es sei diesbezüglich auf das Kapitel 6 verwiesen. Insgesamt wurden drei verschiedene Arten der Katalysatorintegration getestet. Der Pd/C-

Katalysator wurde mit Aktivkohle (Sigma Aldrich 242276) im Verhältnis 1 zu 9 gemischt, gepresst, zerbrochen und dann durch Sieben eine Fraktion mit einer Partikelgröße von 100 bis 250 μm abgetrennt. Von dem verdünnten Pd/C wurden dann 200 mg in den Mikrokanal als Festbett eingebracht. Von dem Pd/TiO₂ wurden ebenfalls 200 mg einer Fraktion von 100 bis 250 μm als Schüttung in dem Mikrokanal verwendet. Am Ausgang wurde Glaswolle eingebracht, um den Katalysator im Reaktor zu halten. Der hohe Druckverlust dieses Aufbaus hat allerdings dazu geführt, dass es häufig zum Abheben der Membran kam. Daher wurde Pd/TiO₂ zudem als Beschichtung getestet. Dafür wurde es gemörsert, in Aceton gerührt und dann mit einer Pipette in den Mikrokanal getropft und anschließend getrocknet. Unter experimentellen Bedingungen konnte die Beschichtung über zwei Tage Betrieb eine stabile Aktivität liefern, danach führte das Austragen der Partikel zu einem schnellen Einbruch der Produktivität. Abschließend wurden daher tubulare Festbettreaktoren eingesetzt, indem 50, 100 und 200 mg des Pd/TiO₂-Katalysators mit Hilfe von Glaswolle in ein PVC-Rohrstück eingebracht wurden. Diese wurden am Ausgang des eigentlichen Reaktors befestigt, wodurch der mikrostrukturierte Membranreaktor in diesem Fall lediglich zur Sättigung des Lösemittels verwendet wurde. In Abbildung 5.4 sind die unterschiedlichen Arten der Katalysatorintegration abgebildet. Die Einflussgrößen auf das System wurden in den Experimenten durch Variation folgender Prozessgrößen untersucht:

- Verweilzeitvariation der Flüssigphase zwischen 0,1 und 3 ml/min
- Systemdruckvariation zwischen 10 und 50 bar
- Variation des O₂/H₂-Verhältnisses zwischen 1 und 16 durch Verdünnung des H₂ mit N₂
- Variation der Permeabilität durch Verwendung von Membranen unterschiedlicher Dicke
- Variation der Additive bzw. Einfluss der Acidität: Essigsäure/Acetatpuffer bei pH 3 (60 mM CH₃COOH, 1 mM CH₃COONa); Lösung aus 5 mM H₃PO₄ und 25 mM H₂SO₄

Im Verlauf der Arbeit wurde herausgefunden, dass der verwendete Edelstahl und Katalysatorablagerungen außerhalb des Reaktors zur undefinierten Zersetzung von gebildetem H₂O₂ führen kann. Dies wurde gezeigt, indem eine Lösung mit 7 mM H₂O₂ in Wasser durch das System gepumpt wurde und am Austritt die Konzentration wiederum gemessen wurde. Daher wurde das System passiviert, indem es mit Salpetersäure gespült wurde [14]. Nach der Passivierung war eine Konzentration von 5 mM NaBr im Lösemittel ausreichend, um die Zersetzung selbst bei Zudosierung von H₂ zu vermeiden. Die durchgeführten Experimente sind in Tabelle 5.1 dargestellt.

Tabelle 5.1: Reaktionsbedingungen der Experimente¹.

| Exp.-Nr. | Mikro- kanal | Kat. | m_{Cat} mg | Konfig. ¹ | Membran | Flussrate (l) ml/min | p, bar | O_2/H_2 Verh. | Additive ² |
|----------|-----------------|---------------------|-----------------|----------------------|-------------|-------------------------|--------|--------------------|-----------------------|
| 1-4 | 0,5 mm | Pd/C | 200 | mfb | 180 μ m | 0,5-3 | 20 | 1 | 1 |
| 5-9 | 0,5 mm | Pd/TiO ₂ | 200 | mfb | 180 μ m | 0,25-1 | 20 | 1 | 1 |
| 10-12 | 0,5 mm | Pd/TiO ₂ | 200 | mfb | 180 μ m | 0,25-1 | 20 | 1 | 2 |
| 13-17 | 0,5 mm | Pd/TiO ₂ | 200 | mfb | 180 μ m | 0,1-2 | 10 | 1 | 2 |
| 18-24 | 0,5 mm | Pd/TiO ₂ | 200 | mfb | 180 μ m | 1 | 10 | 1-16 | 2 |
| 25-28 | 0,5 mm | Pd/TiO ₂ | 200 | mfb | 180 μ m | 0,1-1 | 10 | 9 | 2 |
| 29-33 | 0,5 mm | Pd/TiO ₂ | 100 | c | 180 μ m | 0,5 | 10-50 | 1 | 2 |
| 34-37 | 0,5 mm | Pd/TiO ₂ | 100 | c | 180 μ m | 0,5 | 10-40 | 1 | - |
| 38-40 | 0,5 mm | Pd/TiO ₂ | 100 | fb | 180 μ m | 0,1-0,5 | 10 | 1 | 3 |
| 41-43 | 0,5 mm | Pd/TiO ₂ | 200 | fb | 180 μ m | 0,1-0,5 | 10 | 1 | 3 |
| 44-45 | 0,5 mm | Pd/TiO ₂ | 50 | fb | 180 μ m | 0,1/0,5 | 10 | 1 | 3 |
| 46-48 | 3x125 μ m | Pd/TiO ₂ | 100 | fb | 180 μ m | 0,2-1 | 10 | 1 | 3 |
| 49-50 | 3x125 μ m | Pd/TiO ₂ | 100 | fb | 180 μ m | 0,2-1 | 10 | 1 | 4 |
| 51-53 | 3x125 μ m | Pd/TiO ₂ | 100 | fb | 180 μ m | 0,2-1 | 10 | 1 | 3 |
| 54-57 | 0,5 mm | Pd/TiO ₂ | 100 | fb | 15 μ m | 0,2-2 | 10 | 1 | 3 |
| 58-59 | 0,5 mm | Pd/TiO ₂ | 100 | c | 30 μ m | 1 | 10/40 | 1 | 3 |
| 60-62 | 0,5 mm | Pd/TiO ₂ | 100 | c | 30 μ m | 0,2-1 | 40 | 1 | 3 |
| 63-64 | 0,5 mm | Pd/TiO ₂ | 100 | fb | 30 μ m | 0,4-1 | 10 | 1 | 3 |
| 65-66 | 0,5 mm | Pd/TiO ₂ | 100 | fb | 30 μ m | 0,4-1 | 10 | 1 | 5 |
| 67-69 | 0,5 mm | Pd/TiO ₂ | 100 | fb | 30 μ m | 0,2-1 | 40 | 1 | 5 |
| 70 | 0,5 mm | Pd/TiO ₂ | 100 | fb | 30 μ m | 0,1 | 40 | 4 | 5 |

¹ Katalysatorintegration: mfb: Mikrokanal-Festbett; fb: PVC-Rohr mit Festbett; c: Beschichtung.

² Additive: 1: 0,15 mM NaBr, 0,15 mM H₂SO₄; 2: 4 mM NaBr, 0,15 mM H₂SO₄; 3: 5 mM NaBr; 4: 5 mM NaBr, Essigsäure/Acetat-Puffer, pH 3; 5: 5 mM NaBr, 4 mM H₃PO₄, 25 mM H₂SO₄

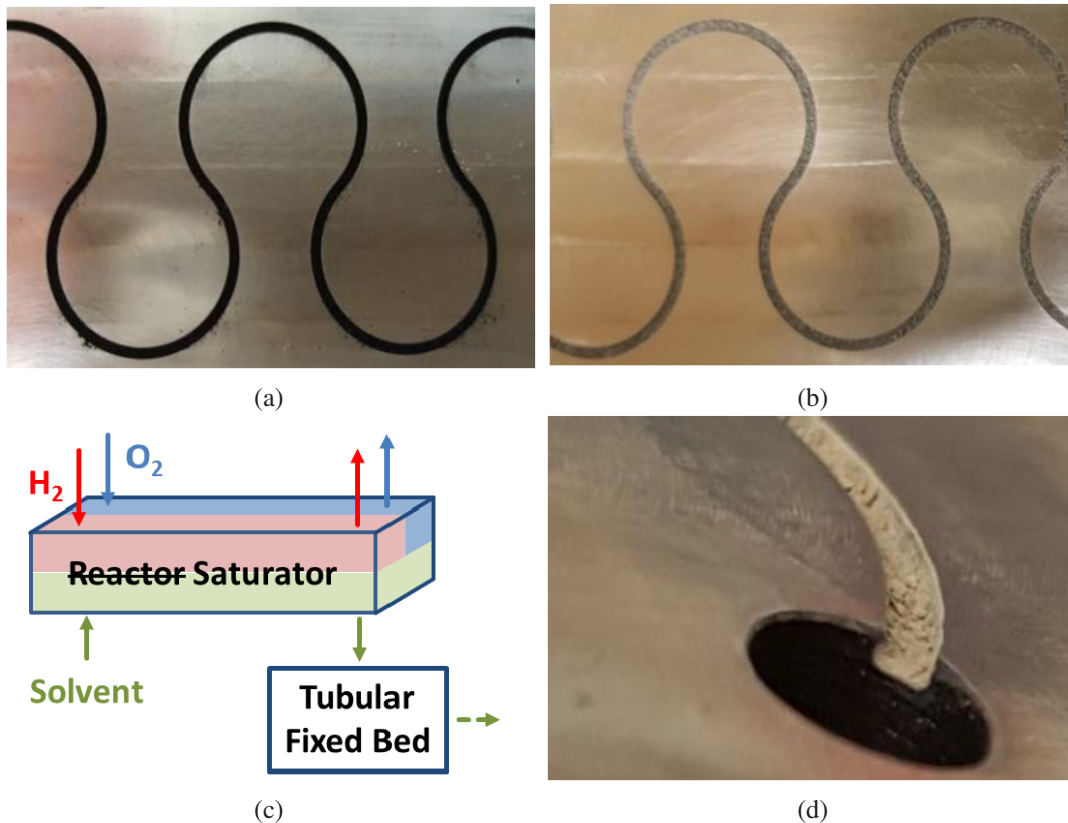


Abbildung 5.4: Fotos und Schema der verschiedenen Varianten zur Katalysatorintegration: Pd/C Mikrokanalfestbett (a), Pd/TiO₂ Mikrokanalfestbett (b), Pd/TiO₂ Festbett hinter dem Membranmodul (c) und Pd/TiO₂ Beschichtung im Mikrokanal (d) (Abbildung übernommen aus [171]).

5.3 Ergebnisse und Diskussion

5.3.1 Einfluss der Verweilzeit und des Katalysators

Die ersten Experimente wurden mit dem Pd/C-Katalysator als Mikrofestbett und Wasser als Lösemittel (0,15 mM NaBr, 0,15 mM H₂SO₄) bei 20 bar durchgeführt (Tabelle 5.1, Exp.Nr.: 1-12 und leere Quadrate in Abbildung 5.5). Die H₂O₂-Konzentration steigt mit sinkender Flussrate des Lösemittels, wie auch in den Simulationen gefunden. Eine maximale Ausbeute von 2 % wurde gefunden, jedoch hat ein weiteres Absenken der Flussrate zu einer Abnahme der H₂O₂-Konzentration geführt. Die initiale Steigerung der Konzentration mit sinkender Flussrate kann mit einer Diffusionslimitierung durch die Membran und langsame Diffusion im Lösemittel erklärt werden. Das Absinken bei niedrigeren Flussraten könnte durch eine beschleunigte Zersetzung und Hydrierung des Produkts entstehen, wie auch in den Simulationen durch die H₂-reichen Zonen zu erahnen war, aber sicherlich auch an einer längeren Kontaktzeit mit dem Katalysator und der Apparatur liegt. Bei ähnlichen Bedingungen hat der Pd/TiO₂-Katalysator die gleichen Tendenzen gezeigt, aber es wurde eine höhere maximale Ausbeute von 5 % bei

einer niedrigeren Flussrate erzielt. Um die konsekutiven Reaktionen weiter zu unterdrücken, wurde die NaBr-Konzentration von 0,15 mM auf 4 mM erhöht, wodurch die Ausbeute auf 14 % erhöht werden konnte. Die Tendenzen der Weiterreaktion bei sehr niedrigen Flussraten waren aber auch hier immer noch zu erkennen.

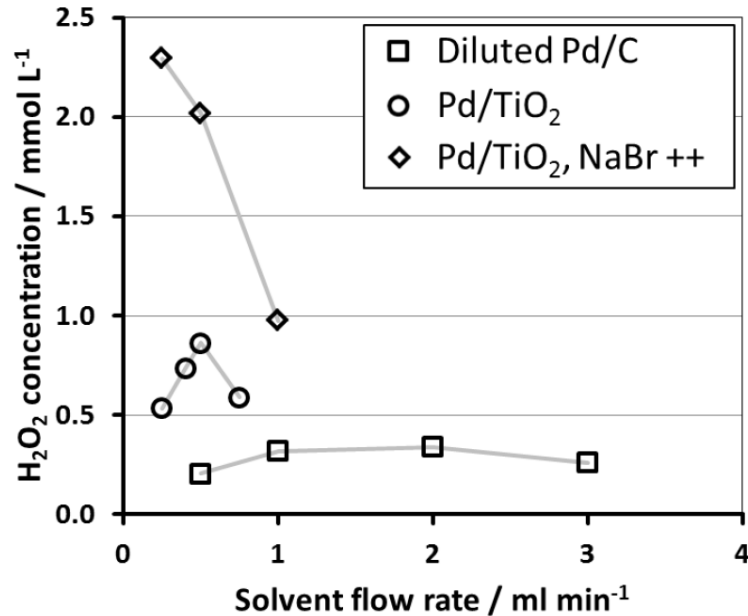


Abbildung 5.5: H₂O₂-Konzentration über die Flussrate des Lösemittels für die Mikrokanal-Festbetten in einem 0,5 mm tiefen Mikrokanal mit einer 180 μ m NafionTM-Membran bei 20 bar Systemdruck mit Wasser als Lösemittel: Quadrate: verdünntes Pd/C, 0.15 mM NaBr und 0.15 mM H₂SO₄ (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 1-4); Kreise: Pd/TiO₂, 0.15 mM NaBr und 0.15 mM H₂SO₄ (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 5-9); Karos: Pd/TiO₂, 4 mM NaBr und 0.15 mM H₂SO₄ (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 10-12). Abbildung übernommen aus [171].

Der Einfluss der Katalysatormasse auf die Reaktion wurde untersucht, indem der Reaktor als Sättiger betrieben wurde und Pd/TiO₂ in einem PVC-Rohr am Ausgang des Reaktors angeschlossen wurde (Tabelle 5.1, Exp.-Nr. 38-45 und Abbildung 5.6). Die höchste Produktkonzentration wurde mit 100 mg Katalysator erzeugt, was darauf hindeutet, dass bei 50 mg eine kinetische Limitierung vorlag und bei 200 mg die konsekutiven Reaktionen überwiegen haben. Im Vergleich mit einem Experiment im Mikrofestbett bei ähnlichen Bedingungen (Tabelle 5.1, Exp.-Nr. 13-17) wurde bei höheren Flussraten eine niedrigere Konzentration bzw. Ausbeute erreicht, was auf einen Effekt durch das Nachführen der Reaktanden schließen lässt. Bei der niedrigsten getesteten Flussrate war die Konzentration für 50 und 100 mg Katalysator im Festbett höher im Vergleich zum Mikrofestbett. Da im Experiment mit dem Mikrofestbett zusätzlich Säure verwendet wurde, kann der Effekt nicht ausschließlich auf die Katalysatorintegration zurückgeführt werden. Darüber hinaus zeigt aber die niedrige Produktkonzentration

bei den beiden Experimenten mit 0,25 ml/min Flussrate und 200 mg Katalysator die Sensibilität gegenüber der eingesetzten Katalysatormasse.

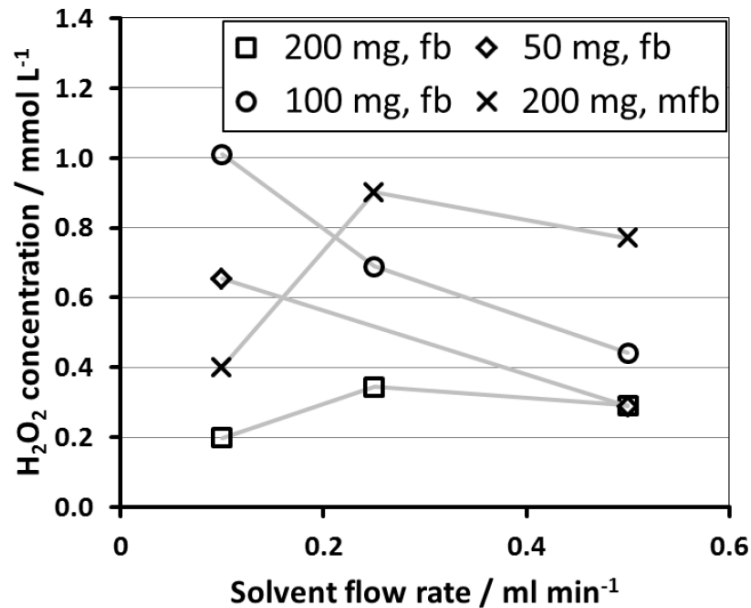


Abbildung 5.6: H₂O₂-Konzentration über die Flussrate des Lösemittels für verschiedene Katalysatormassen und Varianten der Katalysatorintegration in einem 0,5 mm tiefen Mikrokanal mit einer 180 μm NafionTM-Membran bei 10 bar Systemdruck mit Wasser und Additiven als Lösemittel: Quadrate: 200 mg Pd/TiO₂ im PVC-Rohr (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 41-43); Kreise: 100 mg Pd/TiO₂ im PVC-Rohr (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 38-40); Karos: 50 mg Pd/TiO₂ im PVC-Rohr (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 44-45); Kreuze: 200 mg Pd/TiO₂ im Mikrokanal-Festbett (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 13-17). Abbildung übernommen aus [171].

Es ist bekannt, dass das Eduktverhältnis eine wichtige Rolle in der Direktsynthese von H₂O₂ spielt und maßgeblich die Selektivität bestimmt. Im Gegensatz zur Stöchiometrie der Synthesereaktion scheint ein höherer Anteil an Sauerstoff die Folgereaktionen zu unterdrücken und dadurch die Selektivität zu erhöhen. Im mikrostrukturierten Membranreaktor kann das Eduktverhältnis über die Kontaktzeit bzw. Kontaktfläche der Flüssigkeit mit der Membran der jeweiligen Gaszone eingestellt werden. Für die Umsetzung über das Design wird ein Mikrokanal mit einem asymmetrischen Meander benötigt. In der vorliegenden Arbeit wurde der Partialdruck von Wasserstoff durch Beimischung von Stickstoff herabgesetzt, wodurch das Eduktverhältnis sehr komfortabel ohne Fertigung zusätzlicher Kanäle und ohne Austausch dieser zwischen den Experimenten in einem großen Bereich untersucht werden konnte.

Die Versuche wurden mit dem Pd/TiO₂-Katalysator als Mikrofestbett durchgeführt, wobei das Verhältnis der Partialdrücke von O₂ zu H₂ zwischen 1 und 16 variiert wurde (Tabelle 5.1, Exp.Nr.:18-24 und Abbildungen 5.7 und 5.8). Wie zu erwarten war, nimmt die Produktkonzentration mit sinkendem Wasserstoffpartialdruck ab. Durch die relative Erhöhung des Sauer-

stoffanteils steigt die Ausbeute mit Steigerung des O_2/H_2 -Verhältnis von 1 auf 5 zunächst stark von 5 % auf 18 % und durch weitere Erhöhung von 5 auf 16 auf 20 % an. Anschließend wurde über eine Verweilzeitvariation ein O_2/H_2 -Verhältnis von 1 und 9 miteinander verglichen. Für ein O_2/H_2 -Verhältnis von 9 konnte eine lineare Zunahme von Produktkonzentration und -ausbeute mit zunehmender Verweilzeit beobachtet werden. Bei der höchsten Verweilzeit wurde eine Ausbeute von 120 % bestimmt. Dies zeigt, dass eine Produktkonzentration größer als die Sättigungskonzentration von Wasserstoff erzeugt werden konnte, und ist damit ein deutliches Indiz für die Nachdosierung der Edukte über die Länge des Mikrokanals. Weiterhin kann aus der linearen Zunahme geschlussfolgert werden, dass die Selektivität nahezu konstant geblieben sein muss, obwohl die Verweilzeit um ca. einen Faktor 10 erhöht wurde. Da überschüssiger Sauerstoff während der Reaktion an der Palladiumoberfläche chemisorbiert vorliegt [172], scheint eine hoher Deckungsgrad nötig zu sein, um die Folgereaktionen am Katalysator zu unterdrücken.

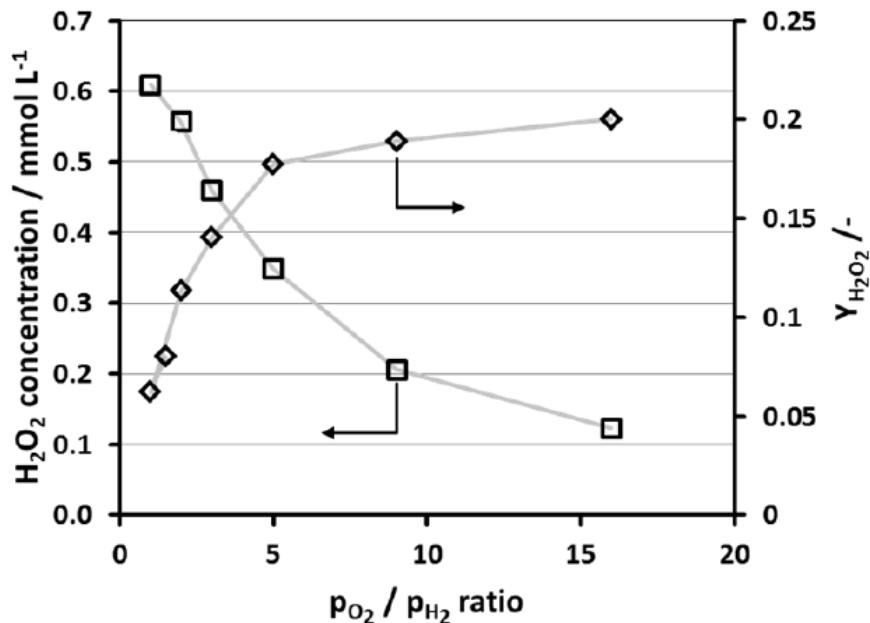


Abbildung 5.7: H_2O_2 -Konzentration (Quadrate) und H_2O_2 -Ausbeute (Karas) aufgetragen über das Partialdruckverhältnis von O_2 zu H_2 für Experimente mit Pd/TiO_2 im Mikrokanal-Festbett in einem 0,5 mm tiefen Kanal und einer $180 \mu m$ NafionTM-Membran bei 10 bar Systemdruck mit Wasser und Additiven als Lösemittel (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 18-24). Abbildung übernommen aus [171].

5.3.2 Einfluss des Systemdrucks

Der Einfluss des Systemdrucks wurde mit der Pd/TiO_2 -Beschichtung durch eine Druckvariation zwischen 10 und 50 bar und bei einem Eduktverhältnis von 1 untersucht (Tabelle 5.1,

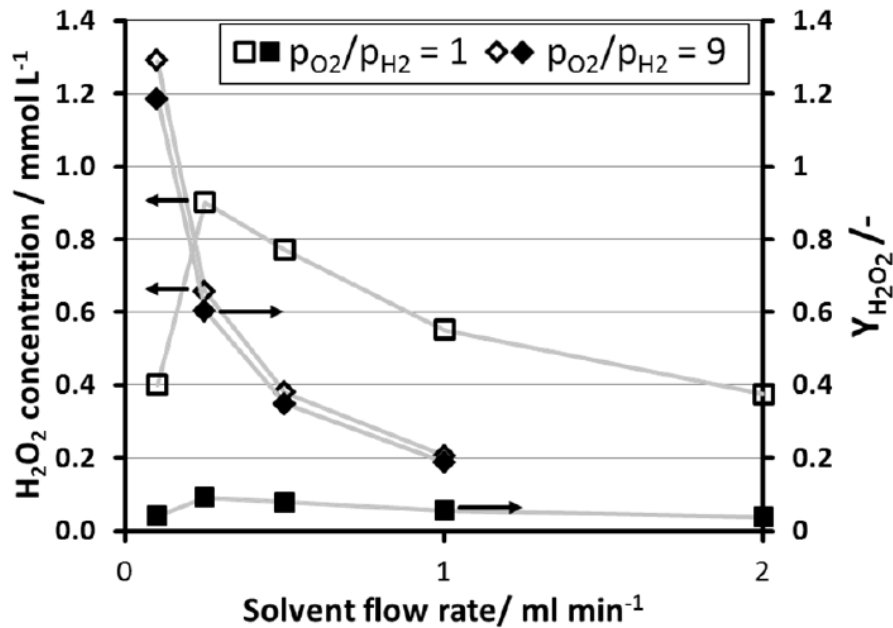


Abbildung 5.8: H₂O₂-Konzentration (Quadrate) und H₂O₂-Ausbeute (Karus) aufgetragen über die Flussrate des Lösemittels für Experimente mit Pd/TiO₂ im Mikrokanal-Festbett in einem 0,5 mm tiefen Kanal und einer 180 μm Nafion™-Membran bei 10 bar Systemdruck mit Wasser und Additiven als Lösemittel: Quadrate: p_{O₂}/p_{H₂} = 1 (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 13-17); Karos: p_{O₂}/p_{H₂} = 9 (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 25-28). Abbildung übernommen aus [171].

Exp.Nr.:29-33 und Abbildung 5.9). Die H₂O₂-Konzentration ist mit steigendem Druck linear angestiegen. Bei allen Drücken wurden Ausbeuten zwischen 15 und 18 % erreicht, wobei eine maximale Konzentration von 6,5 mM bei 50 bar erreicht wurde. Das Experiment wurde anschließend ohne Additive wiederholt (Tabelle 5.1, Exp.Nr.:34-37 und Abbildung 5.9). Es konnte wieder eine lineare Zunahme der Produktkonzentration und eine konstante Ausbeute beobachtet werden. Allerdings war sowohl die Produktkonzentration als auch die Ausbeute im Vergleich deutlich niedriger. Trotzdem konnte gezeigt werden, dass bei einer Druckerhöhung die Selektivität des Katalysators im untersuchten Bereich nicht beeinflusst wurde, im Gegensatz zu Beobachtungen aus der Literatur [61, 95, 107, 173].

5.3.3 Einfluss der Mikrokanalgeometrie und der Membran

Zuvor konnte bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten gezeigt werden, dass der Stofftransport durch die Membran und innerhalb der Flüssigphase die Leistung des mikrostrukturierten Membranreaktors limitiert. Zur Erhöhung des Stofftransports wurde eine mikrostrukturierte Platte mit 3 parallelen, 125 μm tiefen Kanälen gefertigt und mit der 180 μm dicken Membran und Pd/TiO₂ als Katalysator im Festbett hinter dem Reaktor, bzw. in diesem Fall nur Sättiger, betrieben (Tabelle 5.1, Exp.Nr.:46-48). Im Vergleich zum Kanal mit einer Tiefe von 0,5

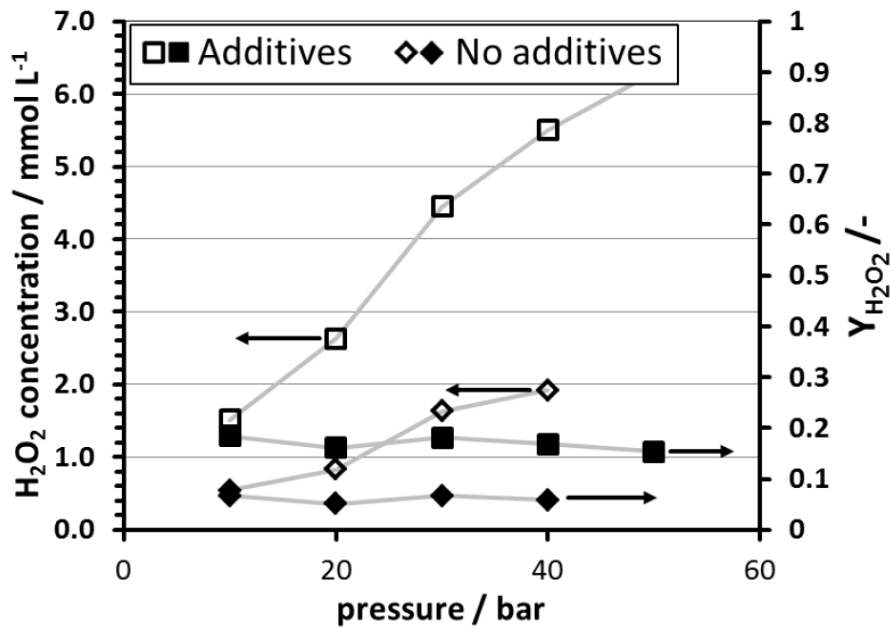


Abbildung 5.9: H₂O₂-Konzentration (Leere Symbole) und H₂O₂-Ausbeute (Ausgefüllte Symbole) aufgetragen über den Systemdruck für Experimente mit Pd/TiO₂ im Mikrokanal-Festbett in einem 0,5 mm tiefen Kanal und einer 180 μm Nafion™-Membran bei einer Flussrate des Lösemittels von 0,5 ml/min mit Wasser als Lösemittel: Quadrate: 4 mM NaBr, 0,15 mM H₂SO₄ (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 29-33), Karos: keine Additive (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 34-37). Abbildung übernommen aus [171].

mm (Tabelle 5.1, Exp.Nr.:38-40) wurde bei vergleichbaren Bedingungen eine deutlich größere Produktkonzentration gemessen. Folglich wurde auch eine höhere Ausbeute von 20 % gegenüber 8 % erzielt.

Weiter wurde der Stofftransport durch das Testen dünnerer Membranen untersucht (Tabelle 5.1, Exp.Nr.:54-57, 63-64). Wie zu erwarten wurde bei dünneren Membranen die Produktkonzentration und -ausbeute erhöht. Daraus kann man schlußfolgern, dass der Transport der Gase durch die Membranen langsamer ist als die Diffusion in der Flüssigphase. In der Literatur findet man Permeabilitäten für Wasserstoff und Sauerstoff für ähnliche Nafion™-Membranen [174–176], welche in der Größenordnung von 10^{-11} bis 10^{-10} m²/s bei 20 bar liegen. Zudem wird berichtet, dass die Permeabilität linear mit Feuchtigkeit, Temperatur und Druck ansteigt. Die Diffusion in der Flüssigphase, für die typische Diffusionskoeffizienten in der Regel bei circa 10^{-9} m²/s liegen, ist daher eine bis zwei Größenordnungen schneller. Theoretisch würde daher die Geschwindigkeit der Diffusion in der Membran ab Drücken von 100 bar diejenige in der Flüssigphase übersteigen und somit nicht mehr begrenzend wirken.

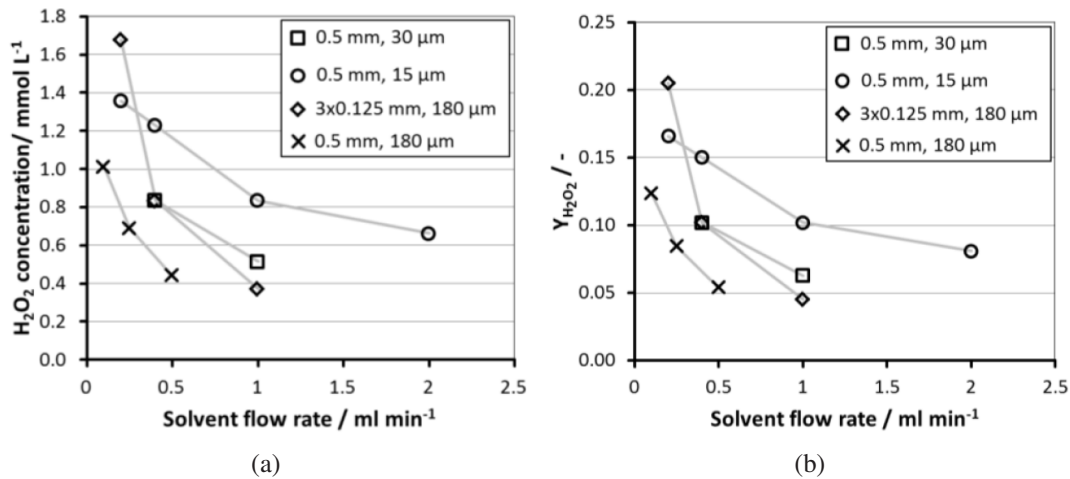


Abbildung 5.10: a) H_2O_2 -Konzentration und b) H_2O_2 -Ausbeute aufgetragen über die Flussrate des Lösemittels für Experimente mit 100 mg Pd/TiO₂ im PVC-Rohr-Festbett bei einem Systemdruck von 10 bar mit Wasser und Additiven als Lösemittel: Quadrate: 0,5 mm Mikrokanal, 30 μm NafionTM-Membran (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 63-64); Kreise: 0,5 mm Mikrokanal, 15 μm NafionTM-Membran (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 54-57); Karos: 3x0,125 mm Mikrokanal, 180 μm NafionTM-Membran (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 46-48); Kreuze: 0,5 mm Mikrokanal, 180 μm NafionTM-Membran (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 38-40). Abbildungen übernommen aus [171].

5.3.4 Einfluss von Additiven

Wie in Abschnitt 5.2.4 beschrieben, war die Zugabe von 5 mM NaBr zum Lösemittel entscheidend, um die Hydrierung mit Wasserstoff an den verwendeten Edelstahlkomponenten zu unterdrücken, auch nach Passivierung mit Salpetersäure. Säuren wie H_2SO_4 und H_3PO_4 werden auch oft verwendet, um das Produkt gegenüber dem Katalysator zu stabilisieren und dadurch die Ausbeute zu steigern. Weiter wird davon ausgegangen, dass H^+ einen positiven Effekt bei der Bildung von H_2O_2 hat [62], was z.B. auch die Forschung an festen Säuren als Katalysatorträger motivierte [76, 79]. Der Einfluss von H^+ -Ionen bzw. des pH-Wertes wurde durch einen Essigsäure/Acetatpuffer (pH-Wert 3) im Lösemittel untersucht (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 46-53 und 5.11). Die Einstellung des pH-Wertes über den Puffer hat keinen eindeutigen Effekt gegenüber einem Lösemittel mit nur NaBr als Stabilisator gezeigt. Im Gegensatz dazu wurde durch Zugabe von H_2SO_4 und H_3PO_4 (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 63-66 und 5.11) fast eine Verdopplung der Ausbeute gegenüber der Referenz (5 mM NaBr als Stabilisator) erzielt. Da der pH-Wert alleine keine Auswirkung gezeigt hat, liegt die Vermutung nahe, dass entweder die Sulfat- und Phosphationen, ähnlich wie bei den Bromidionen, eine stabilisierende Wirkung haben, oder dass Pd durch H_2SO_4 und H_3PO_4 in die Lösung übergeht und zum Teil eine homogen katalysierte Reaktion an gelöstem Pd abläuft. Durch eine ICP-OES (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)-Analyse konnten in der Produktlösung Pd-Ionen nachgewiesen werden. In einer weiteren experimentellen Versuchsreihe wur-

de ein Lösemittel mit 5 mM H_3PO_4 und 25 mM H_2SO_4 bei 40 bar getestet. Es konnte eine H_2O_2 -Konzentration von 6,5 mM bei einem Wasserstoffpartialdruck von 10 bar über mehrere Stunden konstant erzeugt werden, was einer Ausbeute von 80 % entsprach.

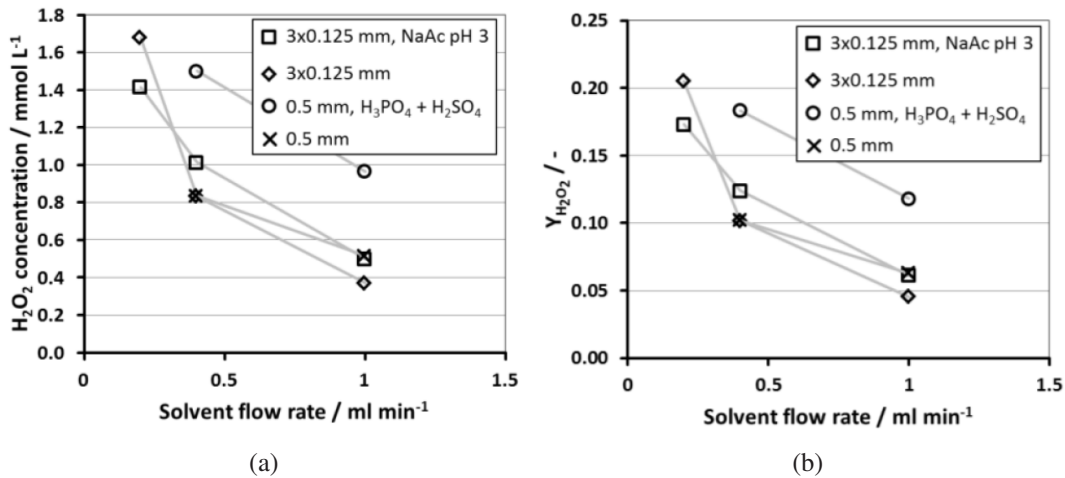


Abbildung 5.11: a) H_2O_2 -Konzentration und b) H_2O_2 -Ausbeute aufgetragen über die Flussrate des Lösemittels für Experimente mit 100 mg Pd/TiO₂ im PVC-Rohr-Festbett bei einem Systemdruck von 10 bar mit Wasser und Additiven als Lösemittel: Quadrate: 3x0,125 mm Mikrokanal, 180 μm NafionTM-Membran, 5mM NaBr, pH 3 Pufferlösung (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 49-50); Karos: 3x0,125 mm Mikrokanal, 180 μm NafionTM-Membran, 5 mM NaBr (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 46-48); Kreise: 0,5 mm tiefer Mikrokanal, 30 μm NafionTM-Membran, 5 mM NaBr, 4 mM H_3PO_4 , 25 mM H_2SO_4 (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 65-66); Kreuze: 0,5 mm tiefer Mikrokanal, 30 μm NafionTM-Membran, 5 mM NaBr (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 63-64). Abbildungen übernommen aus [171].

5.3.5 Produktivität des Systems

Vergleicht man die beiden verwendeten Katalysatoren, dann war die Produktivität von Pd/TiO₂ nur geringfügig besser als die von Pd/C, wenn man diese auf die eingesetzte Masse an Pd bezieht (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 1-9). Bei gleichen Bedingungen haben beide Katalysatoren eine lineare Zunahme der Produktivität mit steigender Flussrate des Lösemittels gezeigt. In der Literatur wurde dieser Effekt auch von Biasi et al. [77, 87] beobachtet und ist ein weiteres Indiz für die Stofftransportlimitierung durch die Membran. Die gleiche Tendenz konnte auch in den Experimenten mit dem PVC-Rohr als Festbett und den Versuchen mit Beschichtungen gefunden werden. Weiter konnte festgestellt werden, dass die Produktivität mit dem Druck zunimmt. Die höchste Produktivität wurde dementsprechend in einem Experiment bei 50 bar mit dem Pd/TiO₂-Katalysator als Beschichtung gemessen und betrug 189 mol_{H₂O₂}/kg_{Pd}/h (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 33). Die zweithöchste Produktivität von 110 mol_{H₂O₂}/kg_{Pd}/h wurde mit PVC-Rohr als Festbett bei 40 bar und H_2SO_4 und H_3PO_4 als Stabilisatoren erreicht (Tabelle

5.1 Exp.-Nr. 67). Im Vergleich mit der Literatur hat lediglich Biasi et al. von ähnlich niedrigen Produktivitäten von $180 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{Pd}}/\text{h}$ bei Verwendung eines Rieselbettreaktors mit Methanol als Lösemittel (ohne Additive) berichtet. Die meisten Arbeitsgruppen berichteten bei kontinuierlichen Experimenten Produktivitäten zwischen 1500 und $6000 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{Pd}}/\text{h}$ [61, 77, 87–92]. Die verwendeten Reaktoren waren dreiphasige Systeme mit den verbundenen Sicherheitsrisiken. Der erhöhte Stoffaustausch zwischen Gas- und Flüssigphase hat zu der höheren Produktivität geführt. Im Gegensatz dazu hat in dieser Arbeit die NafionTM-Membran eine Limitierung eingeführt, aber dafür die Sicherheit des Systems gewährleistet, welche Grundvoraussetzung für eine praktische Anwendung ist.

5.4 Zusammenfassung

Die NafionTM-Membranen, welche in dieser Arbeit verwendet wurden, haben einen Stofftransportwiderstand zwischen Gas- und Flüssigphase eingefügt. Das konnte durch Variationen der Flussrate des Lösemittels und den Einfluss auf die Produktkonzentration und Ausbeute gezeigt werden. Durch den Einsatz von dünneren NafionTM-Membranen konnten daher höhere Produktivitäten erreicht werden. Theoretisch kann durch Erhöhung des Gesamtdrucks der Stofftransport durch die Membran angehoben werden, sodass letztlich der Transport in der Flüssigphase limitiert. Für die dünneren Membranen liegt dieser Punkt basierend auf Permeabilitäten aus der Literatur bei circa 100 bis 200 bar. Aufgrund der ansonsten guten Eigenschaften bei der Einstellung der Phasengrenzfläche und der technischen Integration in den Reaktor wurden NafionTM-Membranen als eine geeignete Lösung für das System identifiziert.

Die Ausbeute des Systems war hauptsächlich von zwei Faktoren abhängig, Stabilisatoren und das O_2/H_2 -Verhältnis. Eine Kombination aus NaBr, H_2SO_4 und H_3PO_4 , welche auch von Inoue et al. verwendet wurden, kann die Ausbeute stark erhöhen. Der pH-Wert alleine zeigt dabei allerdings weniger Wirkung, wie mit dem Essigsäure/Acetat-Puffer gezeigt wurde. Daher öffnen sich zwei mögliche Interpretationen. Entweder haben die Anionen von H_2SO_4 und H_3PO_4 einen ähnlichen positiven Einfluss wie die Bromid-Ionen durch ein Hindern der Readsorption des Produkts an der Katalysatoroberfläche. Oder der positive Effekt hängt damit zusammen, dass Pd durch H_2SO_4 und H_3PO_4 gelöst wird, was mittels einer ICP-Analyse auch nachgewiesen werden konnte. Durch Variation des Eduktverhältnisses konnte gezeigt werden, dass die Ausbeute bei einem Partialdruckverhältnis von O_2 zu H_2 von 5 bis 10 stark zunimmt. Wenn H_2 limitiert, dann ist die Pd-Oberfläche hauptsächlich mit Sauerstoff bedeckt, was ähnlich zu dem Einfluss von Bromid dazu passt, dass die Selektivität sehr stark von der Konfiguration der Pd-Oberfläche abhängt.

Auch wenn Stabilisatoren verwendet wurden, konnte ohne Erhöhung des Eduktverhältnisses

eine Ausbeute von 20 % nicht überschritten werden. Durch Sauerstoffüberschuss konnte hingegen die Ausbeute in einem Experiment mit dem Reaktor im Sättiger-Modus auf 80 % erhöht werden. In Experimenten mit einem Mikrokanalfestbett konnten Produktausbeuten oberhalb der Sättigungskonzentration von Wasserstoff erzielt werden. Dies bestätigt die Fähigkeit des Konzepts die Edukte über die Länge des Mikrokanals kontinuierlich zu- und nachzuführen, ohne dass die Edukte in der Gasphase in Berührung sind.

Abschließend konnte gezeigt werden, dass eine lineare Abhängigkeit der Produktivität vom Druck, die Einstellbarkeit des Eduktverhältnisses, die Freiheitsgrade im Mikrokanaldesign und der Betrieb bei hohen Drücken die grundsätzliche Eignung des Reaktorkonzepts bestätigen. Die wesentlichen Annahmen des Konzeptes konnten in dieser Arbeit validiert werden. Zur weiteren Optimierung von Produktivität und Ausbeute des mikrostrukturierten Membranreaktors sollten Drücke jenseits 100 bar mit dünnen Membranen realisiert werden. Aufgrund des niedrigen Druckverlustes hat sich eine Katalysatorbeschichtung als geeignet gezeigt. Eine beständige, aktive und selektive Beschichtung müsste in einem weiteren Schritt entwickelt werden.

6 Untersuchung der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid durch Operando-Spektroskopie

6.1 Einleitung

Für die Entwicklung und Untersuchung des mikrostrukturierten Membranreaktors ist der Mechanismus und die Kinetik der Reaktion, sowie die von den Versuchsbedingungen abhängige Aktivität und Selektivität sehr wichtig. Im Rahmen des Forschungsprogramms Science and Technology of Nanosystems wurde daher eine Zusammenarbeit zur Direktsynthese von Wasserstoffperoxid zwischen dem ITCP und dem IMVT gestartet. Die Idee war, die Expertise des ITCP in XAS-Messungen mit der Expertise des IMVT im kontinuierlichen Durchführen von anspruchsvollen chemischen Reaktionen in einem Experiment zu vereinen. Dafür wurde Anfang 2016 eine Bewerbung erfolgreich für eine Strahlzeit zur Untersuchung der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid durch Operando-Spektroskopie beim DESY in Hamburg eingereicht. Für die im November 2016 stattgefundenene Strahlzeit wurde dann eine mobile Anlage zur Durchführung der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid und eine mobile Analytik zur Detektion von Wasserstoffperoxid in der Flüssigphase gebaut und an der Strahlenquelle installiert. Das Ziel war es, die XANES und EXAFS der Aktivkomponente, Palladium, während der ablaufenden Reaktion aufzunehmen. Im Anschluss an das Experiment wurden weitergehende Experimente mit der mobilen Anlage am IMVT durchgeführt und der Katalysator wurde vorwiegend durch das ITCP charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Kooperation wurden publiziert [172] und sind im Folgenden zusammengefasst wiedergegeben.

6.2 Methoden

6.2.1 Katalysatorpräparation

Pd/TiO₂ wurde als Katalysator ausgewählt, da TiO₂ die nötigen Eigenschaften als Träger für kontinuierliche Experimente mitbringt. Es ist bekannt dafür eine starke Verbindung mit Metallen einzugehen, wodurch das Pd fein verteilt bleibt, weiterhin ist es sehr stabil in Wasser. Darüber hinaus ist Pd/TiO₂ bekannt für seine gute Selektivität und die hohe Reaktionsrate,

wie in der Literatur beschrieben [15, 135]. Es wurde ein Pd/TiO₂-Katalysator mit 1 Gew.-% Pd für die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid nach einer Vorschrift zur Nassimprägnierung aus der Literatur von Inoue et al. [135] hergestellt. Dafür wurden 167 mg PdCl₂ (Sigma Aldrich, 99 %) in 100 ml einer 1 M Salzsäurelösung gelöst. Anschließend wurden 10 g TiO₂ (Nanostructured & Amorphous Materials Inc., 50 nm APS, 99.9 %, Rutilphase wurde mittels XRD bestätigt - siehe Abbildungen im nächsten Abschnitt) unter Rühren zugegeben. Die Suspension wurde über einer Heizplatte getrocknet, bis die ganze Flüssigkeit verdampft war. Der feste Rückstand wurde dann gemörsert und in Luft bei 350 °C für 6 Stunden kalziniert. Danach wurde das Material in einer Gasströmung aus 5 Vol.-% H₂ in Ar für 3 Stunden bei 350 °C reduziert. Abschließend wurde das Pulver zu Tabletten verpresst, zerkleinert und zu einer Primärpartikelgröße von 100 bis 250 μm gesiebt.

6.2.2 Katalysatorcharakterisierung

Eine Analyse des Metallgehalts wurde mittels ICP-OES (Agilent 725) durchgeführt. Dafür wurden Proben des flüssigen Produktes während der Experimente gesammelt. Zum Vergleich wurden Proben des Lösemittels nach der Präparation genommen. Für die (S)TEM-((Raster) Transmissionselektronenmikroskopie)Aufnahmen wurden Proben des Katalysators gemörsert und trocken auf ein Kupfergitter (200 mesh) bedeckt mit einem Kohlenstofffilm (holey carbon) geladen. Die Katalysatorproben wurden dann in einem FEI Titan 80-300 Elektronenmikroskop untersucht. STEM-Bilder wurden mittels eines HAADF STEM Detektors (Fischione model 3000) aufgenommen. Dabei wurden folgende Katalysatorproben untersucht: (i) nach der Kalzinierung bei 350 °C in Luft für 6 Stunden, (ii) nach der Reduktion bei 350 °C in 5 Vol.-% H₂ in Ar, (iii) nach der In-situ-XAS-Studie am DESY. Die Partikelgrößenverteilung wurde durch manuelles Zählen von ca. 200 Partikeln für jede Probe mittels der Software ImageJ durchgeführt [177]. XRD-Aufnahmen wurden mit einem D8 Advance Diffraktometer (Bruker) mit Cu K-alpha ($\lambda = 0,154$ nm) Strahlung mit Ni-Filter in einem 2-theta Bereich von 20° bis 90° in 0,015° Schritten (2 s Haltezeit) aufgenommen.

6.2.3 Experimenteller Aufbau, Reaktionszelle und Versuchsdurchführung

Der experimentelle Aufbau zur kontinuierlichen Durchführung der Direktsynthese von H₂O₂ ist schematisch in Abbildung 6.1 dargestellt. Fotos des Aufbaus an der Strahlenquelle sind in Abbildung 6.2 gezeigt. Das Design der Anlage mit zwei getrennten Behältern für die Sättigung des Lösemittels bietet zwei Vorteile. Erstens werden explosive Gasmischungen von H₂ und O₂ prinzipiell vermieden, wodurch unverdünnte Gase eingesetzt werden können. Dadurch kann die Eduktkonzentration auf eine sichere Art und Weise erhöht werden. Zweitens kann darüber

das Eduktverhältnis über den Fluss der beiden Mikro Zahnradpumpen (HNP Mikrosysteme, mizr7205) eingestellt werden.

Zur Durchführung der Experimente wurden die beiden 5-L-Behälter mit je 2 L demineralisiertem Wasser mit 5 mM NaBr als Stabilisator befüllt. Das Setup wurde auf Blindaktivität getestet, eine H_2O_2 Produktion konnte nicht nachgewiesen werden. Da aber bekannt war, dass Edelstahlbauteile H_2O_2 zersetzen, wurde der gesamte Aufbau einer Passivierung unterzogen [14]. Nach dem Befüllen wurden beide Behälter hintereinander drei mal auf 10 bara gedrückt, ein Behälter mit reinem Wasserstoff und der andere mit reinem Sauerstoff, um die Luft aus dem System zu entfernen. Nachdem der Zieldruck eingestellt war, wurde das Lösemittel mit den Gasen gesättigt, indem die Flüssigkeiten mit den Mikro Zahnradpumpen vom Boden der jeweiligen Behälter zu einem Tauchrohr am Kopf gepumpt und über Düsen in den Gasraum versprüht wurden. Es wurde davon ausgegangen, dass die Flüssigkeit nach einer Stunde Pumpen im Kreis mit 200 ml/min gesättigt war. Die Flüssigkeiten wurden dann in einem T-Stück gemischt und über die gleichen Pumpen der Reaktionszelle zugeführt. Es wurden Rückschlagventile installiert, sodass eine Rückvermischung von H_2 und O_2 in den Behältern vermieden wurde. Der Druck in der Reaktionszelle wurde auf 11 bara eingestellt, um den Pumpen einen Druckverlust für die Förderung zu geben. Temperatur und Druck wurde am Ein- und am Ausgang der Zelle gemessen. Der Aufbau wurde entworfen, um mobil am Synchrotron eingesetzt zu werden. Eine modifizierte Version wurde für Experimente im Labor verwendet, wie am Ende dieses Abschnitts erläutert wird.

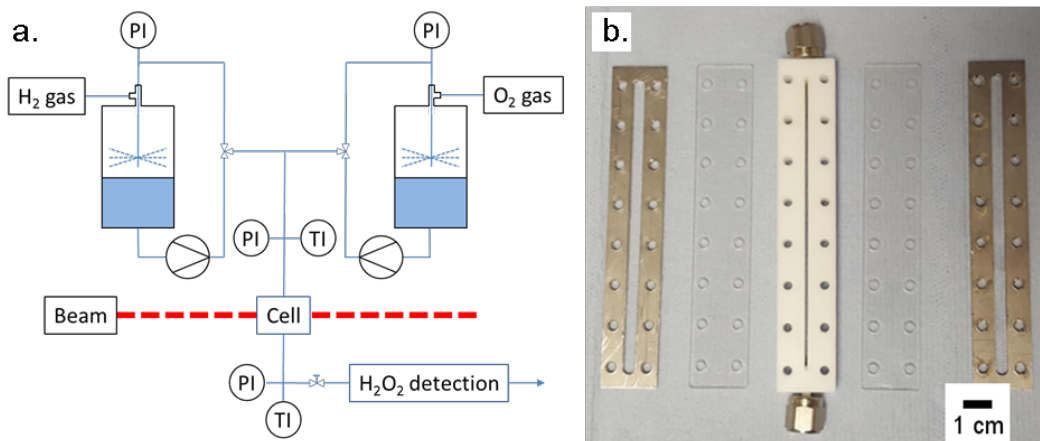


Abbildung 6.1: (a.) Übersicht über den experimentellen Aufbau zur Durchführung der kontinuierlichen Direktsynthese von H_2O_2 und (b.) In-situ-Reaktionszelle für Operando-XAS-Messungen (Abbildung übernommen aus [172]).

Die Reaktionszelle für die Operando-XAS-Messungen ist in Abbildung 6.1b gezeigt. Diese bestand aus einem PTFE-Körper mit einem 100 mm langen, 1 mm weiten und 10 mm tiefen

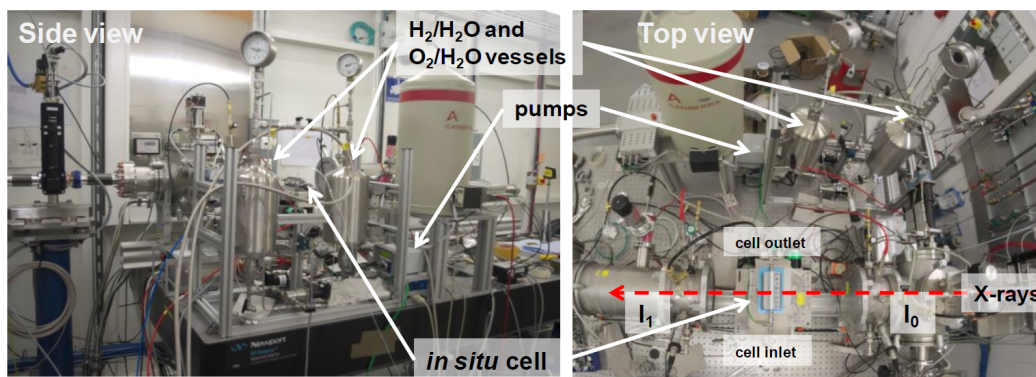


Abbildung 6.2: Fotos des experimentellen Aufbaus installiert an der PETRA III P65 Strahlenquelle am DESY in Hamburg (Abbildung übernommen aus [172]).

Schlitz, der das Katalysatorfestbett hielt. Am Eingang und am Ausgang wurden tubuläre 3 mm Adapter platziert, um eine Verbindung mit der Peripherie herzustellen. Die offene Ober- und Unterseite wurde mit einer 2 mm dicken Polycarbonatplatte als Fenstermaterial mit einem Metallrahmen verschlossen. Um das Katalysatorbett zu generieren, wurde zunächst eine Seite mit dem Polycarbonat und dem Metallrahmen verschlossen. Dann wurde ein Stopfen aus Glaswolle am Ausgang der Zelle eingebracht. Anschließend wurde der zuvor gewogene Katalysator eingefüllt. Bevor die Zelle verschlossen wurde, wurde mit einem weiteren Stopfen aus Glaswolle das Festbett gegen den Ausgang der Zelle gepresst. Die Tiefe des Schlitzes wurde in einem vorangehenden Experiment ermittelt, indem eine optische Weglänge von 10 mm als passend gefunden wurde, um Transmissionsmessungen mit einem Röntgenstrahl an dem gewählten Pd/TiO₂-Katalysator durchzuführen.

Vor den Reaktionsmessungen wurden an der Strahlenquelle Referenzmessungen durchgeführt, um den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf den Katalysator zu ermitteln. Dafür wurde die Zelle mit 100 mg des Katalysators befüllt. Als erstes wurde der Katalysator im trockenen Zustand in Luft vermessen (Exp. nr. 1). Dann wurde die Zelle mit der Peripherie verbunden und der Katalysator wurde im nassen Zustand beim Durchströmen mit demineralisiertem Wasser mit 5 mM NaBr bei Umgebungsdruck untersucht (Exp. nr. 2). Für den abschließenden Vorversuch wurde das Lösemittel eines Behälters mit reinem Wasserstoff bei 10 bar gesättigt und danach wurde diese Lösung durch die Zelle gepumpt, wodurch eine Referenz im reduzierten Zustand erzeugt wurde (Exp. nr. 3).

Für die Experimente zur H₂O₂-Synthese an der Strahlenquelle wurde der zweite Behälter mit reinem Sauerstoff bei 10 bar gesättigt. Beide flüssigen Reaktionsmedien wurden dann im Fluss kombiniert in die Reaktionszelle geleitet. In diesem Experiment wurden 25 mg des Pd/TiO₂-Katalysators verwendet. Es wurden drei Eduktverhältnisse untersucht, welche wie

folgt beschrieben wurden: wasserstoffreich ($H_2/O_2 > 2$), wasserstoffarm ($H_2/O_2 < 0,5$) und ausgeglichen ($H_2/O_2 = 0,5$ bis 2) (Exp. nr. 4-7). Danach wurde der Einfluss der Verweilzeit untersucht, indem die Flussrate von $0,45$ ml/min auf $0,22$ ml/min reduziert wurde (Exp. nr. 8-9). Für die Experimente Nr. 1-9 wurde zunächst eine Position am Ausgang des Festbettes mittels Röntgenstrahlen solange gemessen, bis zwei aufeinanderfolgende identische Spektren erhalten wurden. Dann wurde ein zugehöriges XAS-Spektrum am Eingang des Festbettes aufgenommen.

Nach den Operando-XAS-Studien wurden weitere Experimente im Labor am IMVT durchgeführt. Die Mikrozahnrumpfen wurden durch HPLC-Pumpen ersetzt, um die Genauigkeit der Dosierung bei höheren Drücken zu erhöhen. Die Experimente mit wasserstoffarmen, -reichen und ausgeglichenem H_2/O_2 -Verhältnis wurden dann mit der Reaktionszelle und dem noch verbauten Katalysator von den XAS-Messungen bei einem Fluss von 1 ml/min und bei 10 bar wiederholt (Exp. nr. 10). Die PEEK-Schläuche wurden durch Edelstahlkapillaren ersetzt, um eine Wasserstoffdiffusion durch die Kunststoffe zu vermeiden, welche wahrscheinlich bei den Operando-XAS-Studien aufgetreten war. Es ist anzumerken, dass flexible Leitungen verbaut wurden, um bei dem Experiment die Bewegungen des Tisches mit dem optischen Aufbau nicht einzuschränken. In den nachfolgenden Experimenten wurde Wasserstoffdiffusion an der Reaktionszelle aus PTFE und Polycarbonat mit einem Gasetektor festgestellt. Daher wurden 25 mg des Katalysators in einem 6 mm Edelstahlrohr als Reaktor eingebracht, um auch hier das Austreten von Wasserstoff zu vermeiden (Exp. nr. 11).

Abschließend wurde der Einfluss von Säuren studiert, welche bekannt dafür sind die Selektivität der Reaktion zu erhöhen [2], indem 1 mM H_2SO_4 den Lösemitteln in beiden Behältern zugegeben wurde. Zunächst wurde ein Experiment mit 100 mg des Katalysators ohne Säure mit einem Fluss von $1,5$ ml/min und bei 10 bar durchgeführt und danach wurde dieses mit Säure wiederholt (Exp. nr. 12-13).

Die Produktanalytik wurde mit der Fließinjektionsanalyse durchgeführt, die in Kapitel A.1 ausführlich beschrieben ist. Am Ausgang der Reaktionszelle wurde der Flüssigkeitsstrom nach der Druckabsenkung der Analytik zugeführt, um die H_2O_2 -Konzentration zu bestimmen. Die Produktausbeute $Y_{H_2O_2}$ wurde hier so bestimmt, dass die gemessene H_2O_2 -Konzentration $c_{H_2O_2,FIA}$ durch die Wasserstoffkonzentration im Feed $c_{H_2,feed}$ geteilt wurde. Die Wasserstoffkonzentration wurde über das Henry-Gesetz berechnet, wobei der Wasserstoffpartialdruck berechnet wurde, indem der Druck im H_2 -Behälter $p_{H_2,vessel}$ mit dem Anteil des dosierten H_2 -gesättigten Volumenstroms am insgesamt dosierten Volumenstrom multipliziert wurde. Die Gleichungen sind im Folgenden aufgeführt,

Tabelle 6.1: Reaktionsbedingungen der Experimente¹ (Tabelle übernommen aus [172]).

| Exp. nr. | Description | $m_{cat.}$ | \dot{V}_{liquid}^2 | c_{H_2} | c_{O_2} | H_2/O_2^3 , mol/mol | SV ⁴ |
|----------|----------------------|------------|----------------------|-----------|-----------|-----------------------|-----------------|
| | | mg | ml/min | mmol/L | mmol/L | mol/mol | mol/gPd/h |
| 1 | ex situ | 100 | - | - | - | - | - |
| 2 | H_2O flow, wet | 100 | ~ 1 | - | - | - | - |
| 3 | H_2 in H_2O flow | 100 | ~ 1 | 8.2 | - | - | 0.49 |
| 4 | hydrogen rich | 25 | 1.2 | > 6 | < 3 | > 2 | 2.59 |
| 5 | balanced | 25 | 1.1 | 4.8 - 6 | 4.8 - 3 | 1 - 2 | 2.53 - 2.38 |
| 6 | balanced | 25 | 1 | 3.4 - 4.8 | 6.8 - 4.8 | 0.5 - 1 | 2.45 - 2.30 |
| 7 | hydrogen lean | 25 | 1 | < 3.4 | > 6.8 | < 0.5 | 2.45 |
| 8 | hydrogen lean | 25 | 0.45 | < 3.4 | > 6.8 | < 0.5 | 1.1 |
| 9 | hydrogen lean | 25 | 0.22 | < 3.4 | > 6.8 | < 0.5 | 0.54 |
| 10 | cell repeated | 25 | 1 | 1.2 - 6.6 | 9.9 - 2.2 | 0.12 - 3 | 2.67 - 2.12 |
| 11 | steel tube | 25 | 1 | 1.4 - 6.3 | 9.6 - 2.6 | 0.15 - 2.4 | 2.64 - 2.15 |
| 12 | steel tube | 100 | 1.5 | 1.8 - 6.3 | 9 - 2.6 | 0.2 - 2.4 | 0.98 - 0.81 |
| 13 | steel tube, acid | 100 | 1.5 | 1.8 - 5.2 | 9 - 4.3 | 0.2 - 1.2 | 0.98 - 0.85 |

¹ All experiments were conducted at room temperature under a pressure of 10 bars in the vessels using the 1 wt.-% Pd/TiO_2 catalyst. Solvents used: 5 mM NaBr in demineralized water (exp. nr. 1-12); 5 mM NaBr and 1 mM H_2SO_4 in demineralized water (exp. nr. 13). Experiment performed at: synchrotron radiation source (exp. nr. 1-9), laboratory (exp. nr. 10-13); Reactors used: in situ cell (exp. nr. 1-9), steel tube (exp. nr. 10-13).

² Measured liquid flow rate by weighing the mass collected at the system outlet over time.

³ Estimated molar H_2/O_2 ratio based on the saturation concentration of the reactants at 10 bar, the settings of the pumps and the experimental observations.

⁴ Estimated space velocity, defined as: $SV = \frac{(c_{H_2} + c_{O_2}) \cdot \text{liquid flow rate}}{\text{mass of Pd in the reaction cell}}$

$$Y_{H_2O_2} = \frac{c_{H_2O_2} FIA}{c_{H_2}^{feed}} \quad (6.1)$$

$$c_{H_2}^{feed} = p_{H_2}^{vessel} \cdot H_{H_2, H_2O}^{cp} \cdot \frac{\dot{V}_{H_2}^{pump}}{\dot{V}_{H_2}^{pump} + \dot{V}_{O_2}^{pump}} \quad (6.2)$$

wobei H_{H_2, H_2O}^{cp} die Henry-Konstante für H_2 in Wasser ist ([159]).

6.2.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie und Datenanalyse

Die Röntgenabsorptionsspektren (XANES und EXAFS) an der Pd-K-Absorptionskante wurden an der P65-Strahlenlinie der Petra III Synchrotronquelle (DESY, Hamburg) im Trans-

missionsmodus aufgenommen. Weitere Details zu den verwendeten Röntgenstrahlen und der verwendeten Einrichtung für die Messungen am DESY sind in der Veröffentlichung [172] zu finden.

Zur Auswertung der Spektren wurde zunächst eine Hauptkomponentenanalyse mit allen Spektren durchgeführt. Dabei wurden Pd⁰, PdO und PdH_x als mögliche Komponenten gefunden. Der mittlere Oxidationszustand von Pd wurde mittels XANES über Ermittlung der isosbestischen Punkte von Pd⁰-PdH_x-Spektren bestimmt, auch an dieser Stelle sei auf die Veröffentlichung [172] verwiesen. Die Modellierung der EXAFS-Spektren wurde mit den folgenden Zielen durchgeführt: 1) Abschätzung der Anzahl an nächsten Pd-Pd-Nachbarn, um mögliche Änderungen der Pd-Nanopartikelgröße und des Oxidationszustands zu bestimmen; 2) Abschätzung der Anzahl an O-Atomen in der ersten Hülle, um weitere Informationen über den Oxidationszustand von Pd zu erhalten; 3) Abschätzung der mittleren Bindungslänge von Pd-Pd als Indikator für den in Form von PdH_x gespeicherten Wasserstoff. Details zur Modellierung der EXAFS-Spektren sind ebenfalls in der Veröffentlichung [172] zu finden.

6.3 Ergebnisse und Diskussion

6.3.1 Katalysatorcharakterisierung

Mittels XRD konnte gezeigt werden, dass der Pd/TiO₂-Katalysator Titandioxid ausschließlich in der Rutilphase enthält. Es wurden keine Reflektionen von Pd oder PdO gefunden, was für sehr kleine Nanopartikel spricht, da die Partikelgröße unterhalb der Detektionsgrenze des XRD liegt, welche ca. bei 3 nm liegt. Dies konnte auch durch die EXAFS- und TEM-Messungen bestätigt werden. Im XRD waren keine Unterschiede zwischen dem frisch präparierten, kalzinierten, reduzierten und gebrauchten Proben (nach den XAS-Messungen am DESY) zu erkennen. Dies lässt den Schluß zu, dass die Partikelgröße und der TiO₂-Träger durch die verschiedenen Bedingungen nicht stark verändert wurden. Die XRD-Muster sind in Abbildung 6.3 dargestellt.

Ein Auswahl der STEM-Aufnahmen werden in Abbildung 6.4 gezeigt. Die Aufnahmen haben gezeigt, dass der TiO₂-Träger im Falle der kalzinierten Probe mit vielen feinverteilten Pd-Partikeln bedeckt ist, welche zu klein sind, um sie zu zählen. Nachdem die Probe ca. 5 Minuten dem Elektronenstrahl des Mikroskops ausgesetzt war, sind die Pd-Partikel aggregiert und wurden besser sichtbar. Der reduzierte und der verbrauchte Katalysator sahen sich sehr ähnlich mit vielen kleinen Pd-Clustern feinverteilt auf dem TiO₂. Die Pd-Partikelgrößenverteilungen der Proben (wo möglich) sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Während der Reduktion hat die

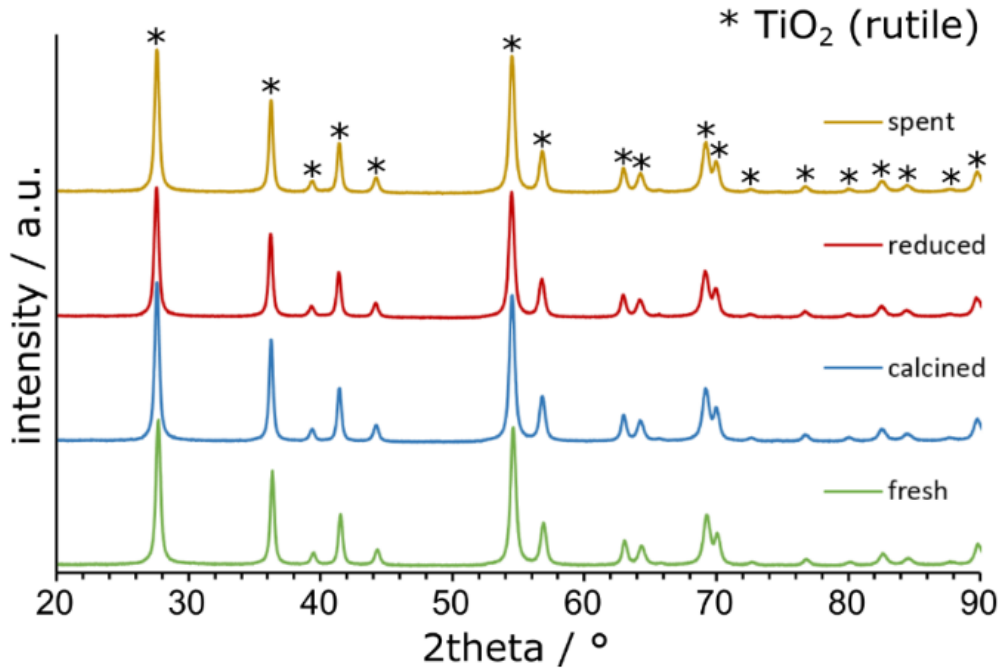


Abbildung 6.3: XRD-Muster von Proben des frisch präparierten, kalzinierten, reduzierten und gebrauchten 1 Gew.-% Pd-TiO₂-Katalysators. Das Referenzmuster wurde der ICSD Datenbank entnommen (Collection code 9161). (Abbildung übernommen aus [172])

Tabelle 6.2: Pd-Partikelgrößenverteilung des Pd/TiO₂-Katalysators basierend auf den STEM-Analysen (Tabellewerte übernommen aus [172])

| Katalysator | Partikelanzahl | Min. Partikelgröße (nm) | Max. Partikelgröße (nm) | gem. Partikelgröße (nm) |
|-------------|----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Kalziniert | - | <1 | <1 | - |
| Reduziert | 193 | 1,47 | 4,78 | 2,81 |
| Gebraucht | 186 | 1,18 | 3,7 | 2,11 |

Pd-Partikelgröße deutlich zugenommen, wie durch mildes Sintern, Aggregation und Clusterbildung zu erwarten war. Allerdings wurde nach der Reaktion eine leichte Abnahme verzeichnet. Der kalzinierte Katalysator hatte eine orange-braune Farbe, während der reduzierte und gebrauchte Katalysator grau waren, was ebenfalls das Vorhandensein von sehr kleinen Pd-Partikeln im Falle der kalzinierten Probe zeigt. Darüber hinaus konnte mittels EDX gezeigt werden, dass nach der Präparation kein Cl mehr vorhanden war. Das EDX-Spektrum ist im Anhang der Veröffentlichung [172] zu finden.

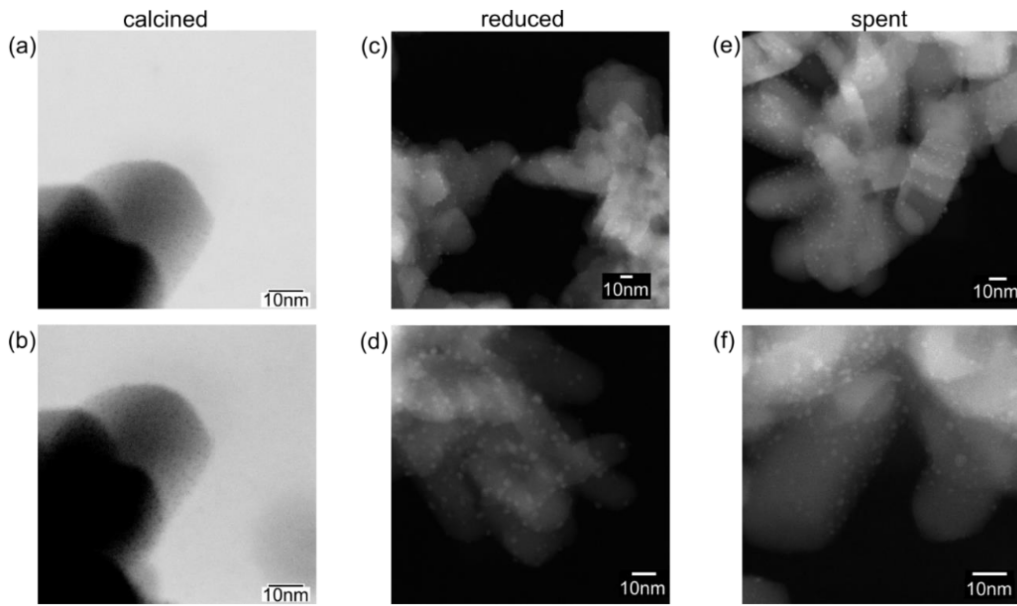


Abbildung 6.4: Invertierte STEM-Aufnahmen (910k mag.) des kalzinierten 1 Gew.-% Pd/TiO₂ (a) nach 0 Minuten (b) nach 5 Minuten im Strahl. Standard STEM-Aufnahmen des reduzierten 1 Gew.-% Pd/TiO₂ (c) 320k mag. und (d) 640k mag.; und gebrauchter Katalysator nach den In-situ-XAS-Studien bei (e) 450k mag. und (f) 910k mag.. (Abbildung übernommen aus [172])

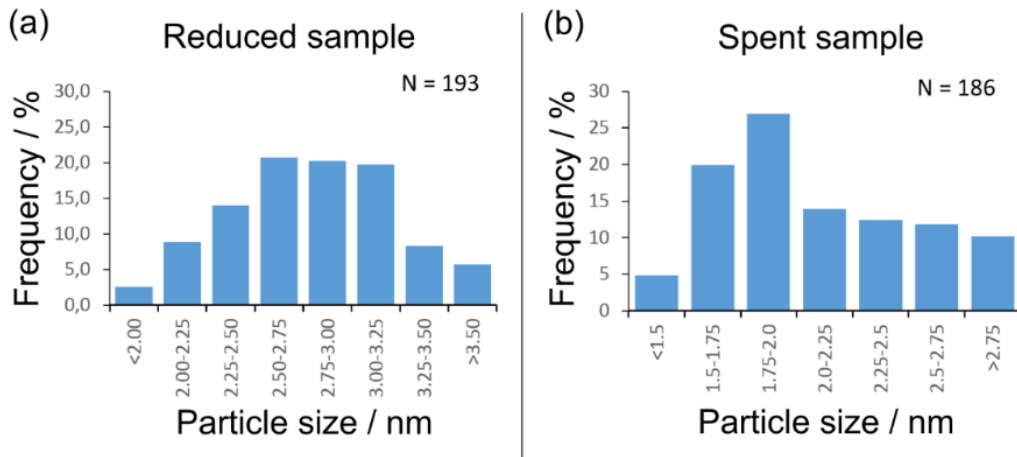


Abbildung 6.5: Pd-Partikelgrößenverteilung des Pd/TiO₂-Katalysators basierend auf den STEM-Analysen: (a) reduzierte Probe und (b) gebrauchte Probe nach den In-situ-XAS-Studien (Abbildung übernommen aus [172]).

6.3.2 Experimentelle Untersuchungen zur H_2O_2 -Synthese

In den Experimenten an der Strahlenquelle wurde das H_2/O_2 -Verhältnis über drei Regime hinweg bei einer Flussrate von 1 ml/min untersucht: wasserstoffreich ($H_2/O_2 > 2$), ausgeglichen ($0,5 < H_2/O_2 < 2$) und wasserstoffarm ($H_2/O_2 < 0,5$). Für ein ausgeglichenes H_2O_2 -Verhältnis wurde H_2O_2 qualitativ detektiert. Die Konzentration konnte auf 0,03 bis 0,08 mmol/L geschätzt werden. In den übrigen Fällen, wasserstoffreich und wasserstoffarm, konnte kein H_2O_2 detektiert werden. Im wasserstoffreichen Fall ist das plausibel, da ein Überschuss an H_2 die Zersetzung des Produkts und die parallele Wasserbildung fördert. Allerdings sollte dies bei einem Überschuss an Sauerstoff nicht der Fall sein, da die Produktselektivität steigen sollte [2]. Eine Erklärung war eine unzureichende Verweilzeit, daher wurde die Flussrate auf 0,4 und 0,2 ml/min bei dem wasserstoffarmen Fall herabgesetzt. Bei beiden höheren Verweilzeiten wurde H_2O_2 qualitativ detektiert, obwohl kein Unterschied in der H_2O_2 -Konzentration festgestellt werden konnte. Abschließend konnten die Reaktionsbedingungen optimiert werden, um eine quantitative Produktanalyse zuzulassen. Bei ausgeglichenen Eduktbedingungen konnte bei 0,8 ml/min, 25 mg Katalysator und einem H_2/O_2 -Verhältnis von ca. 1,5 eine Konzentration von 0,11 mmol/L H_2O_2 detektiert werden (Der experimentelle Punkt ist in Abbildung 6.6 dargestellt). Mit einem H_2/O_2 -Verhältnis von 1,5 und mittels Henry-Gesetz kann die Ausbeute bezogen auf den Wasserstoffeinsatz daraus zu 2 % bestimmt werden. Die Ergebnisse der Röntgenmessungen sind im nächsten Kapitel dargestellt.

Nach den XAS-Studien wurden weiterführende Experimente mit einem partiell modifizierten Aufbau im Labor am IMVT durchgeführt, um den Einfluss auf die Produktausbeute zu untersuchen. Die Ergebnisse der Experimente sind in Abbildung 6.6 zusammen mit den Ergebnissen aus den Versuchen am DESY dargestellt. Zuerst wurden die Experimente vom Synchrotron wiederholt. Es wurde eine maximale H_2O_2 -Konzentration von 0,1 mmol/L bei einem H_2/O_2 -Verhältnis zwischen 1,2 und 1,8 gemessen, was mit den Messungen am Synchrotron und dem Verhalten bei verschiedenen Eduktverhältnissen übereinstimmt. Im nächsten Schritt wurde der Aufbau optimiert, um Wasserstoffdiffusion zu verhindern. Dadurch konnte die maximale H_2O_2 -Konzentration auf 0,31 mmol/L erhöht werden und der Punkt der maximalen Produktkonzentration hat sich zu einem niedrigeren H_2/O_2 -Verhältnis zwischen 0,5 und 1 verschoben. An diesem Maximum konnte eine rechnerische Ausbeute von 12 % ermittelt werden. Es wurde dann die Verweilzeit erhöht, um auch diesen Einfluss zu untersuchen. Die erhöhte Verweilzeit brachte vergleichbare Ergebnisse über den gesamten Bereich der untersuchten Eduktverhältnisse. Es kann daher von einem sehr hohen Umsatz des limitierenden Edukts ausgegangen werden. Zuletzt wurde dem Lösemittel Säure als Stabilisator hinzugegeben. Dadurch wurde eine maximale Produktkonzentration von 0,79 mmol/L und eine Ausbeute von

38 % bei einem H_2/O_2 -Verhältnis von 0,3 erreicht.

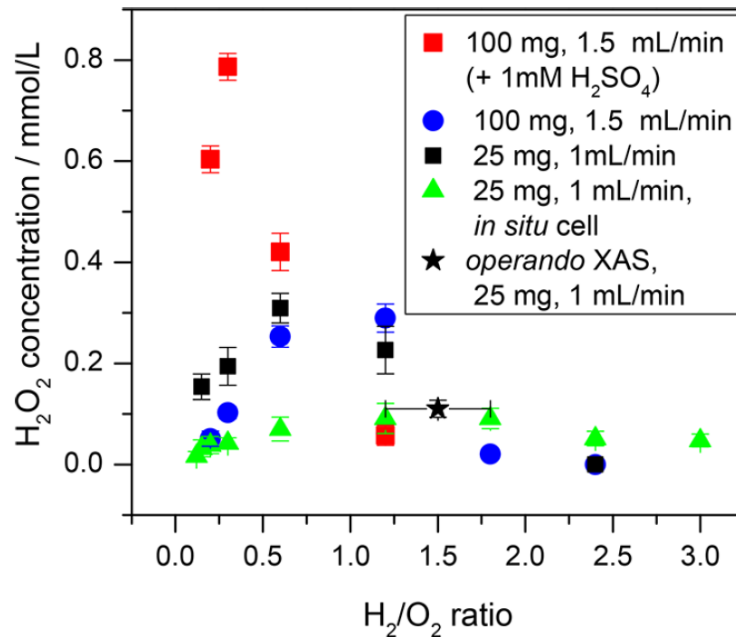


Abbildung 6.6: H_2O_2 Synthese-Experimente: einzelne Messung der In-situ-XAS-Studien (schwarzer Stern) im Vergleich zu Laborexperimenten. Fehlerbalken für die H_2O_2 -Konzentration zeigen die Standardabweichung. (Abbildung übernommen aus [172])

Durch den Vergleich der Ergebnisse am Synchrotron und am IMVT konnte bestimmt werden, dass die Wasserstoffdiffusion durch das Material der Verbindungsschläuche und auch durch das Material der In-situ-Zelle der Hauptgrund für die niedrige Produktkonzentration während den XAS-Messungen war. Trotzdem war es möglich am Synchrotron semi-quantitative H_2O_2 -Analysen durchzuführen und darüber Zusammenhänge zwischen Pd-Struktur und Aktivität abzuleiten. Eine minimale Ausbeute von 10 % kann für den eingesetzten Pd/TiO₂-Katalysator unter den Bedingungen der Experimente am Synchrotron angenommen werden, wenn die Reaktion in Wasser mit NaBr bei Raumtemperatur durchgeführt wird. Die Ausbeute kann durch Zugabe von Säure deutlich erhöht werden, allerdings konnte durch Messungen des Metallgehalts in der Produktlösung ein Auflösen des Palladiums durch das Vorhandensein von Pd-Ionen in der Produktlösung nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der ICP-Analyse sind in Tabelle 6.3 aufgeführt.

Tabelle 6.3: Ergebnisse der ICP-OES Metallgehaltanalyse (Tabellenwerte übernommen aus [172]).

| Proben Bezeichnung | Pd $\mu\text{g/ml}$ | Al $\mu\text{g/ml}$ | Ca $\mu\text{g/ml}$ | Fe $\mu\text{g/ml}$ | Na $\mu\text{g/ml}$ |
|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Feed - Exp. Nr. 13 | < 0,2 | 0,94 | 1,65 | 1,45 | 127 |
| Product - Exp. Nr. 13 | 0,21 | 0,72 | 0,83 | 1,84 | 117,7 |
| Feed - Exp. Nr. 1-3 | < 0,2 | < 0,1 | 0,36 | < 0,1 | 115,2 |
| Product - Exp. Nr. 1-3 | < 0,2 | 0,1 | 0,99 | < 0,1 | 113 |
| Feed - Exp. Nr. 4-9 | < 0,2 | 0,17 | 0,7 | 0,08 | 107 |
| Product - Exp. Nr. 4-9 | < 0,2 | < 0,1 | 1,1 | 0,07 | 108 |

6.3.3 Daten der Operando-XANES und -EXAFS während der Direktsynthese von H_2O_2

Über PCA konnten die relevanten Pd-Spezies identifiziert werden, es konnte darüber aber nicht direkt eine Quantifizierung vorgenommen werden. Aufgrund der starken Ähnlichkeit zwischen den XANES-Spektren von Pd^0 und PdH_x konnte auch keine verlässliche Quantifizierung mittels LCA (Linear Combination Analysis) vorgenommen werden. Daher wurde eine Methode über isosbestische Punkte gewählt, um den Oxidationszustand abzuschätzen (Die Methode ist in Veröffentlichung [172] beschrieben). Die Ergebnisse der Modellierung der EXAFS-Parameter für alle Referenzmaterialien der Operando-Experimente zusammen mit den jeweiligen Bedingungen sind in Tabelle 6.4 aufgelistet (Exemplarische Fits werden im Anhang der Veröffentlichung [172] gezeigt).

Tabelle 6.4: Zusammenfassung der Ergebnisse der EXAFS-Modellierung von ausgewählten experimentellen Spektren (Tabelle übernommen aus [172]).

| Exp. nr. | Description | $c_{H_2O_2}$ mmol/L | d (Pd-O) ³ Å | CN (O) ³ | d (Pd-Pd) ³ Å | CN (Pd) ³ | σ^2 ³ 10^{-3} Å^2 | δE_0 ³ eV | ρ ³ % |
|----------|-------------------------------|------------------------|----------------------------|---------------------|-----------------------------|----------------------|--|---------------------------------|--------------------------|
| - | Pd foil ¹ | | n.a. | n.a. | 2.74±0.003 | 12 | 4.7±0.6 | 1.3±0.7 | 1.1 |
| - | PdO tetragonal ² | | 2.02 | 4 | 3.03 | 4 | | | |
| - | PdO hexagonal ² | | 2.02 | 4 | 3.42 | 8 | | | |
| 1 | ex situ | | 1.98±0.02 | 2.6±0.4 | 2.73±0.01 | 5±1.0 | 6.6±1.4 | 1.2±1.5 | 2.4 |
| 2 | H_2O flow, wet | | 1.97±0.02 | 2.2±0.4 | 2.74±0.01 | 5.3±1.1 | 6.3±1.4 | 2.1±1.5 | 2.4 |
| 3 | H_2 in H_2O flow | | 1.99±0.1 | 0.4±0.4 | 2.814±0.005 | 10.3±1.0 | 7.7±0.7 | -0.2±0.6 | 0.7 |
| 4 outlet | $H_2/O_2 > 2$, 1.2 ml/min | ~ 0 | n.a. | 0 | 2.815±0.005 | 9.2±0.9 | 6.9±0.6 | 0.0±0.6 | 0.6 |
| 5 outlet | H_2/O_2 1-2, 1.1 ml/min | 0.05 - 0.08 | 1.97±0.03 | 1.1±0.4 | 2.733±0.007 | 7.2±1.0 | 6.2±0.9 | 0.2±1.0 | 1.1 |
| 5 inlet | | 0.05 - 0.08 | 1.98±0.04 | 0.9±0.4 | 2.734±0.004 | 7.8±0.9 | 6.0±0.7 | 0.3±0.8 | 0.7 |
| 6 outlet | H_2/O_2 0.5 -1, 1 ml/min | 0.05 - 0.08 | 1.97±0.02 | 1.5±0.4 | 2.736±0.005 | 7.5±0.8 | 6.8±0.7 | 0.3±0.8 | 1 |
| 6 inlet | | 0.05 - 0.08 | 1.98±0.05 | 1.0±0.5 | 2.736±0.006 | 7.9±1.2 | 6.5±1.0 | 0.7±1.0 | 1.5 |
| 7 outlet | $H_2/O_2 < 0.5$, 1 ml/min | ~ 0 | 1.97±0.02 | 1.6±0.4 | 2.731±0.007 | 7.0±1.0 | 6.0±0.8 | 0.0±1.0 | 1.3 |
| 7 inlet | | ~ 0 | 1.99±0.03 | 1.1±0.3 | 2.733±0.005 | 7.4±0.8 | 6.0±0.7 | 0.4±0.8 | 0.8 |
| 8 outlet | $H_2/O_2 < 0.5$, 0.45 ml/min | qualitative | 1.97±0.02 | 1.5±0.4 | 2.738±0.006 | 6.9±0.9 | 6.2±0.9 | 0.5±1.0 | 1.2 |
| 8 inlet | | qualitative | 1.98±0.04 | 1.2±0.4 | 2.735±0.006 | 7.4±1.0 | 6.0±0.9 | 0.4±1.0 | 1.3 |
| 9 outlet | $H_2/O_2 < 0.5$, 0.22 ml/min | qualitative | 1.98±0.02 | 1.6±0.4 | 2.735±0.007 | 6.6±0.9 | 5.7±0.8 | 0.3±1.0 | 1.2 |
| 9 inlet | | qualitative | 1.98±0.04 | 1.3±0.6 | 2.736±0.007 | 8.3±1.3 | 6.7±1.1 | 0.8±1.2 | 1.5 |

¹ Pd model from the ICSD database (collection code 52251) was used for the fit.

² Values taken from [178].

³ bond distances d (Pd-O), d (Pd-Pd); Number of nearest neighbors CN (O), CN (Pd); Debye-Waller factor σ^2 ; Energy shift δE_0 ; absolute misfit between theory and experiment ρ .

In Abbildung 6.7 sind XAS-Spektren des Pd/TiO₂-Katalysators im Fluss mit Wasser (nicht entgast, also gesättigt mit Sauerstoff aus der Luft), unter Reaktionsbedingungen (Exp. nr. 6, Tabelle 6.4) und mit Wasser gesättigt mit H₂ gezeigt. Bei einem ausgeglichenem Eduktverhältnis (H₂/O₂-Verhältnis von 0,5 bis 1) wurde die Bildung von H₂O₂ beobachtet und die Spektren liegen zwischen denen von Pd/TiO₂ in H₂O und in H₂/H₂O. Daher liegen die Pd-Partikel nachweislich während der Reaktion vorwiegend als Metall vor, mit nur einem geringen Anteil an Sauerstoff, was man an dem Anstieg der Intensität der XANES-Spektren bei Signal A und an der Rückstreuung bei 1,6 Å in den EXAFS-Spektren in Abbildung 6.7 erkennen kann.

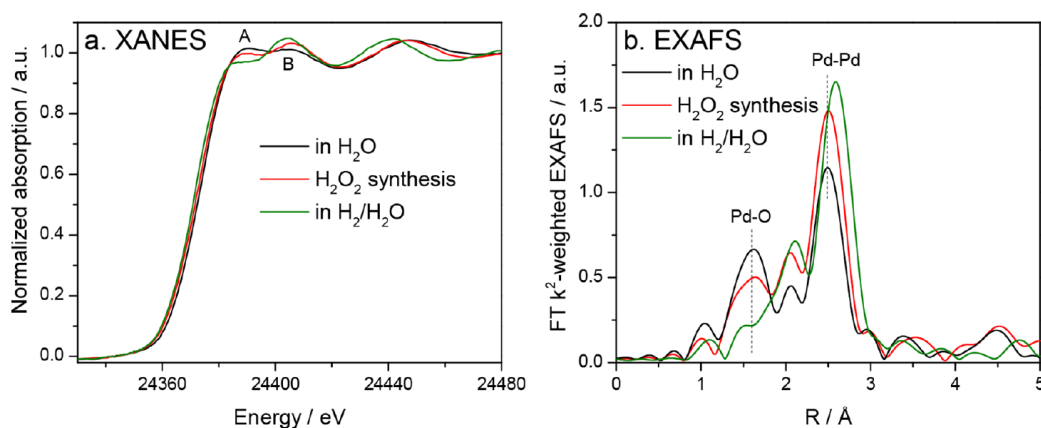


Abbildung 6.7: (a) XANES und (b) FT k^2 -gewichtete EXAFS-Spektren des 1 Gew.-% Pd/TiO₂ in H₂O, in H₂/H₂O und unter ausgeglichenen Synthesebedingungen (H₂/O₂-Verhältnis = 0,5-1, Exp. nr. 6, Outlet)(Abbildung übernommen aus [172]).

In Abbildung 6.8a wird der PdO-Anteil für die Variation des H₂/O₂-Verhältnisses (Exp. nr. 4-6, Tabelle 6.4) und der Verweilzeit (Exp. nr. 7-9, Tabelle 6.4) im Vergleich zu den Referenzversuchen gezeigt. Die ex-situ-Probe und die Probe in H₂O haben beide einen PdO-Anteil von ca. 22 % gezeigt, wobei die Probe in H₂O etwas weniger oxidiert war. Im Gegensatz dazu war die Probe mit H₂/H₂O mit einem PdO-Anteil von 2 % nahezu vollständig reduziert. Der gleiche reduzierte Zustand wurde bei den wasserstoffreichen Reaktionsbedingungen mit H₂/O₂-Verhältnis > 2 beobachtet. Dies kann über die Stöchiometrie der Wasserbildung erklärt werden, da maximal ein H₂/O₂-Verhältnis von 2 durch die Reaktion verbraucht wird und das übrige H₂ das Pd über die Zeit reduziert. Alle weiteren Reaktionsexperimente mit einem H₂/O₂-Verhältnis < 2 haben einen PdO-Anteil von ca. 15 % am Ausgang und einen Anteil von 10 % am Eintritt der Katalysatorschüttung gezeigt. Der Oxidationszustand des aktiven Katalysators (ausgeglichenes H₂/O₂-Verhältnis zwischen 0,5 und 2) liegt daher zwischen dem vollständig reduzierten und dem partiell oxidierten Zustand der ex-situ-Probe. Die ex-situ-Probe wurde wahrscheinlich durch atmosphärischen Sauerstoff partiell oxidiert, da der Katalysator nach der Reduktion nicht unter Luftausschluss gelagert wurde. Weiter wurde beobachtet, dass

der Katalysator am Eintritt der Schüttung immer mehr reduziert vorlag als am Austritt (Abbildung 6.8). Dies spricht dafür, dass mehr H_2 im Vergleich zu O_2 verbraucht wurde, was für eine favorisierte Wasserbildung spricht und mit der niedrigen Ausbeute zusammenpasst. Darüber hinaus kann also geschlossen werden, dass die Reaktion nicht nur durch das H_2/O_2 -Verhältnis am Eintritt beeinflusst wird, sondern sich das H_2/O_2 -Verhältnis über die Länge der Schüttung ändert. Der Trend des PdO-Anteils, der aus den XANES-Spektren ermittelt wurde (Abbildung 6.8a), konnte durch die mittlere Koordinationszahl von Sauerstoff in der ersten Schale von Pd der EXAFS-Analyse (Abbildung 6.8b) bestätigt werden.

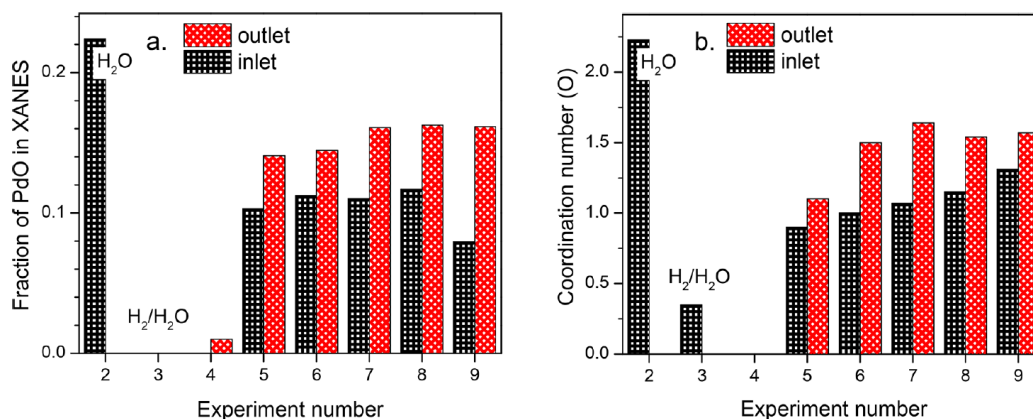


Abbildung 6.8: (a) PdO-Anteil ermittelt aus den XANES-Analysen und (b) gemittelte Koordinationszahl von Pd in Bezug auf die O-Rückstreuung der EXAFS-Modellierung (Abbildung übernommen aus [172]).

Üblicherweise wird die Bildung und Stöchiometrie von Palladiumhydrid über die Pd-Pd-Bindungslänge identifiziert, z.B. aus EXAFS- oder XRD-Messungen [179, 180], aus den ersten beiden in den XANES-Spektren bei 24390,5 eV und bei 24406,6 eV (Signal A und B in Abbildung 6.7a genannt, wobei ein niedrigeres Verhältnis aus A/B eine Signatur von PdH_x ist) und auch über die Verschiebung von Signal B (zu niedrigeren Energien für PdH_x , siehe Abbildung 6.9) [181]. Die Probe, welche mit $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ gespült wurde, die Palladiumfolie und das Experiment unter wasserstoffreichen Bedingungen (H_2/O_2 -Verhältnis > 2) haben die kleinsten Werte für das Verhältnis der Signale A/B in den XANES-Spektren gezeigt (Abbildung 6.10). Die höchsten Werte wurden für die ex-situ-Probe und die mit Wasser gespülte Probe bestimmt. Alle weiteren Messungen der Reaktionsexperimente, bei ausgeglichenem und wasserstoffarmem Eduktverhältnis, lagen zwischen den Extremen. Das A/B-Verhältnis ist aufgrund der Ähnlichkeit zu den Ergebnissen des PdO-Anteils wahrscheinlich sehr stark durch den Grad der Reduktion beeinflusst. Obwohl der qualitative Trend in Abbildung 6.10a mit einer möglichen PdH_x -Bildung bei hohem H_2/O_2 -Verhältnis übereinstimmt, genügt dieses daher nicht als Beweis. Gleiches gilt für den Anstieg der Bindungslänge der Pd-Pd-Bindung,

nm Pd-Nanopartikel) auf 9,0 (PdH_x) in der Gasphase berichtet wird. In dieser Arbeit könnte der Anstieg der Pd-Pd-Koordinationszahl auch mit einer Reduktion zusammenhängen (zu sehen anhand der Abnahme der PdO-Koordinationszahl und an der Intensität von Signal A in den XANES-Spektren in Abbildung 6.9). Mit den Änderungen der Reaktionsbedingungen könnten sich die Pd-Partikel abhängig von den Bedingungen in Form und Größe verändern. Der Wechsel der Morphologie von einer flachen zu einer halbkugelförmigen Partikelgeometrie wurde durch reversible Variationen der Pd-Pd-Koordinationszahl über Reduktion und Oxidation von Pd-Nanopartikeln in der Literatur gezeigt [185]. Zlotea et al. haben basierend auf XRD-Messungen vorgeschlagen, dass die Wasserstoffaufnahme eine Transformation der Struktur der Pd-Nanopartikel von einem Kuboktaeder zu einem Ikosaeder zur Folge hat [184]. Ein Kuboktaeder ist an der Oberfläche von $\{100\}$ - und $\{111\}$ -Ebenen umgeben, worin die Pd-Atome 8 bzw. 9 nächste Nachbarn haben, während im Ikosaeder die Koordinationszahl steigt, da die Oberfläche aus $\{111\}$ -Ebenen besteht.

Theoretisch würde eine Kombination aus 10-15 % von einzelnen Pd^{2+} -Komplexen in der Flüssigphase und sauerstofffreie PdH_x -Nanopartikel ebenso die gefundene mittlere Oxidationszahl von Pd erklären. Allerdings ist es sehr unwahrscheinlich, dass der gemessene Oxidationszustand mit dem auf der Annahme von Oberflächensauerstoff basierenden übereinstimmt. Ein Lösen von Pd in die Flüssigphase wird bekräftigt durch die ICP-Messungen, welche bei Abwesenheit von Säuren im Lösemittel keine Pd-Ionen im Produktstrom nachweisen konnten, und dadurch, dass die Höhe der Pd K Absorptionskante in den XANES-Spektren unverändert blieb (vor der Normierung, nicht gezeigt).

Im Vergleich zu reinem Palladiumoxid (3 \AA [178]) und den Experimenten mit Wasserstoffüberschuss ist der Pd-Pd-Abstand bei allen Reaktionsexperimenten kürzer. Dies bedeutet, dass Gittersauerstoff während der Reaktion sehr unwahrscheinlich ist, da eine Vergrößerung der Pd-Pd-Bindungslänge [186] für die wasserstoffarmen Experimente und die frisch präparierte Probe nicht beobachtet wurde.

Eine anschließende STEM-Analyse (siehe Abbildung 6.4) hat gezeigt, dass der kalzinierte Katalysator Pd-Partikel im Subnanometerbereich aufweist. Nach der Reduktion ist die Partikelgröße auf $2,8 \pm 1,5 \text{ nm}$ angewachsen. Eine STEM-Analyse des Katalysators nach den Reaktionsexperimenten am Synchrotron hat gezeigt, dass die Partikelgröße auf $2,1 \pm 1,2 \text{ nm}$ abgenommen hat. Dieser Effekt stimmt mit dem Befund aus den EXAFS-Messungen überein, dass die Zunahme der Pd-Pd-Koordinationszahl während der Reaktion mit einer Restrukturierung der Pd-Nanopartikel einhergeht. Die Ikosaeder-Bildung führt zu einer erhöhten Dichte und folglich einem reduzierten Volumen. Ein Auflösen des Palladiums wurde bei Abwesenheit von Säuren durch eine ICP-Analyse und eine konstante Höhe der Pd-K-Absorptionskante ausgeschlossen.

Während der Studie ist aufgefallen, dass ein höherer Wasserstoffgehalt und folglich eine Reduktion des Palladiums (Exp. nr. 1-3, Tabelle 6.4) zu einem erhöhten Debye-Waller Faktor σ^2 führt. Ein Anstieg des Debye-Waller Faktors in Pd-H₂-Systemen wurde auch in der Literatur beobachtet [179, 182, 184, 187] und mit einer inhomogenen Verteilung von Wasserstoff erklärt (mehr Wasserstoff in der Pd-Hülle als im Pd-Kern), was zu einer breiteren Verteilung der Pd-Pd-Bindungslänge führt. Daher unterstützt der erhöhte Debye-Waller Faktor die Hypothese, dass während der Reaktion eine PdH_x-Phase vorlag.

Ein weiterer Hinweis auf eine PdH_x-Bildung ist eine Verschiebung der Absorptionkante im XAS-Spektrum. Eine Oxidation von Pd führt zu einer Verschiebung der Absorptionkante zu höheren Energien, während die Verschiebung in dieser Arbeit im PdH_x-Spektrum zu niedrigeren Energien stattfand (Abbildung 6.9). Abbildung 6.10b fasst die Positionen der Absorptionkante der gemessenen XANES-Spektren bei einer normierten Absorption von 0,815 (isosbestischer Punkt von Pd⁰ und PdO) zusammen. Im Gegensatz zum A/B-Verhältnis ist dieser Wert nicht durch eine Oxidation von Pd beeinflusst. Mit Wasserstoffüberschuss ist eine Verschiebung zu niedrigen Energien deutlich zu erkennen. Im Gegensatz zu dem Befund über das A/B-Verhältnis wurde eine Verschiebung zu niedrigeren Energien für alle Reaktionsmessungen am Austritt des Katalysatorbettes gefunden. Da das A/B-Verhältnis sowohl durch die PdH_x-Bildung als auch durch den PdO-Anteil beeinflusst wird, wird angenommen, dass der Trend der Verschiebung der Absorptionkante für die Abschätzung des Wasserstoffgehalts im Pd-Hydrid verwendet werden kann. Dies führt zu einer unerwarteten Beobachtung, dass der Katalysator am Austritt der Katalysatorschüttung im Vergleich zum Eingang einen höheren Anteil an PdH_x und einen etwas höheren Sauerstoffanteil hat. Eine mögliche Erklärung ist, dass Ensembles von Sauerstoff- und Wasserstoffatomen für die Reaktion notwendig sind, so dass bei niedrigen Partialdrücken Sauerstoff- und Wasserstoffatome auf oder in dem Pd sitzen, ohne zu reagieren.

6.3.4 Reaktionsmechanismus

Basierend auf den Ergebnissen dieser Studie ist ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen worden. Dieser ist in Abbildung 6.11 schematisch dargestellt. Während der H₂O₂-Synthese lag der Sauerstoff eindeutig auf der Palladiumoberfläche vor und war nicht in das Gitter eingebaut. Wasserstoff wurde im Palladium gelöst, in der Form von α -PdH_x, während der Bildung von H₂O₂ bei einem ausgeglichenen H₂/O₂-Verhältnis (Abbildung 6.11, mittlerer Zustand). Im Gegensatz dazu wurde die Bildung der β -PdH_x-Phase bei Zuständen mit Wasserstoffüberschuss, an welchen kein H₂O₂ detektiert wurde nachgewiesen (Abbildung 6.11, Zustand

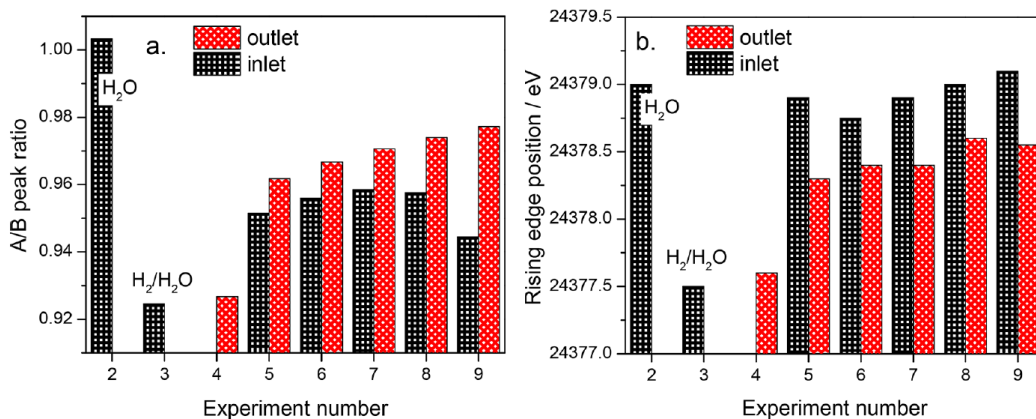


Abbildung 6.10: (a) A/B-Signalverhältnis und (b) Position der Absorptionskante bei einer normierten Absorption von 0,815 der XANES-Spektren des 1 Gew.-% Pd/TiO₂ unter H₂O₂-Synthese- und Referenzbedingungen (Abbildung übernommen aus [172]).

rechts). In beiden Fällen werden Oktaederstellen im Pd-Gitter durch einzelne Wasserstoffatome besetzt, was als aktivierter Zustand beschrieben werden könnte [188]. Folglich hat diese Arbeit experimentelle Hinweise darauf geliefert, dass der Gitterwasserstoff eine wichtige Rolle in der Direktsynthese von H₂O₂ an Palladium spielt, während Sauerstoff von der Pd-Oberfläche reagiert. Diese Schlussfolgerung stimmt mit Aussagen aus der Literatur überein, dass Wasserstoff unterhalb der Oberfläche eine wichtige Rolle in der Reaktion spielt [54–56]. Außerdem gibt sie eine alternative Erklärung dafür, dass nach Wilson et al. ein Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus nicht in der Lage ist die Reaktion zu beschreiben [62]. Als Konsequenz der Befunde dieser Arbeit ist, neben der Katalysatoroberfläche, dessen Geometrie, Volumen und die Kinetik der Wasserstoffaufnahme bei der Beschreibung der Gesamtkinetik in Betracht zu ziehen.

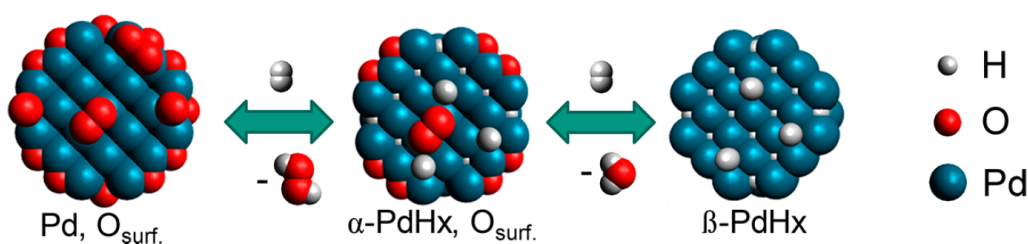


Abbildung 6.11: Schematische Darstellung der Struktur eines Pd-Nanopartikels an verschiedenen Stufen der Direktsynthese von H₂O₂ beobachtet durch Operando-XAS-Messungen (Abbildung übernommen aus [172]).

Im Hinblick auf die Produktselektivität wird häufig beobachtet, dass ein Überschuss an Sauerstoff eine bessere Selektivität zu H₂O₂ zeigt. Zum einen liegt das an der Stöchiometrie der

Reaktion, zum anderen wird die Adsorption von Sauerstoff auf der Pd-Oberfläche begünstigt [188]. Daher sinkt die Menge an Wasserstoff an der Pd-Oberflächen (vorausgesetzt, dass die gleichen Plätze geteilt werden) oder die Adsorption wird zumindest verlangsamt. Ebenso könnte die Aufnahme des Wasserstoffs in das Pd-Gitter verlangsamt werden, wie auch von Arrigo et al. vorgeschlagen wird, dass Einschlüsse im Pd die Selektivität zu H_2O_2 durch Limitierung der H_2 -Aufnahme erhöhen können [54, 55]. Beides könnte einen positiven Effekt auf die Selektivität zur Folge haben, indem die gesamte Reaktion verlangsamt wird und dadurch die Hydrierung von H_2O_2 zu H_2O limitiert wird. Dies könnte durch eine reduzierte Menge und Mobilität des H_2 im partiell oxidierten Pd-Gitter erklärt werden [52]. Zudem verringert inaktiver Sauerstoff an der Pd-Oberfläche die Anzahl an freien Adsorptionsplätzen. Wenn das Gitter allerdings vollständig oxidiert als PdO vorliegt, kann die Reaktion nicht über Gitterwasserstoff ablaufen, sondern nur über Oberflächenwasserstoff und H^+ -Ionen im Lösemittel. Ein ähnliches Verhalten wurde durch Operando-Studien über die Hydrierung von Alkinen an Pd gefunden [189]. In diesem Fall war eine selektive Hydrierung nur nach der Entkopplung von Oberflächen- und Gittervorgängen möglich. Abschließend bleibt die Frage, welche Form von Wasserstoff die aktive und selektive ist: Wasserstoff gelöst im Pd-Gitter, Wasserstoff adsorbiert an der Pd-Oberfläche oder H^+ -Ionen gelöst im Reaktionsmedium. Die Antwort darauf liefert wichtige Informationen für das Design zukünftiger Katalysatoren, um die Produktivität und Selektivität der Direktsynthese von H_2O_2 zu steigern.

6.4 Zusammenfassung

Diese Arbeit beinhaltet die erste Operando-XAS-Studie der kontinuierlichen Direktsynthese von H_2O_2 bei erhöhten Drücken. Die Experimente konnten neue Einblicke in den Reaktionsmechanismus bieten, indem reaktionstechnische Messungen mit Operando-XAS-Messungen verknüpft wurden. Durch XANES- und EXAFS-Spektren konnten Pd-Nanopartikel mit metallischen Kern beobachtet werden. Unter Reaktionsbedingungen wurde Sauerstoff chemisorbiert an der Pd-Oberfläche gefunden, während Wasserstoff gelöst im Pd-Gitter über die Bildung von PdH_x gefunden wurde. Bei H_2/O_2 -Verhältnissen kleiner 2 wurde α - PdH_2 identifiziert und bei H_2/O_2 -Verhältnissen größer 2 β - PdH_x . Die Bildung von H_2O_2 wurde nur zusammen mit α - PdH_x gefunden, was dazu passt, dass ein H_2/O_2 -Verhältnis zwischen 0 und 2 für die Synthese geeignet ist. Bei Bedingungen mit überschüssigem Wasserstoff (H_2/O_2 -Verhältnis > 2) wurde β - PdH_x gefunden, wodurch die Bildung von Wasser gefördert wird. Für beide Hydrid-Phasen wurden Änderungen im Pd-Gitter über die Anzahl der Pd-Nachbarn festgestellt. Bei der Bildung der β - PdH_x -Phase wurde eine Expansion der Pd-Pd-Bindung beobachtet, die auch in der Literatur beschrieben wurde.

Die Ergebnisse der XAS-Messungen sind der Beweis für eine Reaktion von an der Pd-Oberfläche chemisorbiertem Sauerstoff und im Pd-Gitter gelöstem Wasserstoff. Dieses Phänomen liefert eine Erklärung dafür, dass ein Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus nicht in der Lage ist die Reaktion an Pd-Nanopartikeln zu beschreiben. Aufgrund der Abhängigkeiten der Wasserstoffaufnahme sind für eine adäquate Beschreibung der Reaktionskinetik die Form und das Volumen der Pd-Nanopartikel mit zu betrachten. Allerdings ist nicht ausgeschlossen, dass Gitterwasserstoff nicht die einzige aktive H-Spezies im Reaktionssystem ist. Abhängig von den Bedingungen ist es sehr wahrscheinlich, dass auf der Katalysatoroberfläche oder im Lösemittel weitere aktive H-Spezies vorliegen.

Um die Frage zu beantworten, welche H-Spezies die aktive und selektive zur Bildung von Wasserstoff ist, sind weitere Experimente mit Variation der H-Spezies nötig. Dies könnte erreicht werden, indem das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Pd-Nanopartikel variiert wird oder Nanopartikel mit einem Pd-PdO-Phasengemisch im Gitter bzw. nur partiell reduzierte Pd-Nanopartikel mit einer metallischen Hülle und einem oxidischen Kern synthetisiert werden.

7 Zusammenfassung

Im Vordergrund der Arbeit stand von Anfang an die Entwicklung des mikrostrukturierten Membranreaktors. Für die Auslegung war es nötig den Ansatz der alternierenden Dosierung auf die Anforderungen der Reaktion möglichst exakt anzupassen. Bei dem Versuch die Vorgänge im angedachten System zu beschreiben wurde schnell klar, dass die alternierende Dosierung ein mehrdimensionales Problem erzeugt. Dies ist der Eduktzufuhr quer zur Strömungsrichtung geschuldet. Zur Beschreibung der wesentlichen Vorgänge wurde zunächst ein mathematisches Modell erarbeitet und in eine CFD-Simulation eingebettet. Dieser Weg wurde gewählt, da dieser Ansatz für die Lösung mehrdimensionaler Strömungs- und Diffusionsprobleme entwickelt wurde und darüber hinaus die Implementierung einer Reaktionskinetik bietet. In dieser Arbeit wurde dafür die kommerzielle Software ANSYS® Fluent verwendet. Die Ergebnisse dieses Abschnitts wurden in der Fachzeitschrift *Catalysis Today* veröffentlicht [158].

Zur Verifikation der zur Simulation verwendeten mathematischen Modelle wurde ein bereits experimentell untersuchter Membranreaktor aus der Literatur herangezogen. Durch Simulation dieses Systems konnte das verwendete Modell bestätigt werden und ein guter Einblick in die komplexen Stofftransportvorgänge in derartigen Systemen geschaffen werden. Die Untersuchung eines Membranreaktors aus der Literatur hat bestätigt, dass die Produktivität derartiger Systeme hauptsächlich durch den Stofftransport der Reaktanden bestimmt wird. Auf Basis der Simulationen wurden daher Vorschläge für das Design des mikrostrukturierten Membranreaktors entwickelt, um den Einfluss des Stofftransportes zu minimieren.

Im nächsten Schritt auf dem Weg zum realen Reaktor wurde das Konzept der alternierenden Dosierung betrachtet und theoretisch untersucht. Dadurch konnte für das Konzept eine passende Geometrie und deren konkrete Dimensionierung entwickelt werden. Über zwei- und dreidimensionale Simulationen konnten die Möglichkeiten, aber auch Grenzen eines mikrostrukturierten Membran-Laborreaktors aufgezeigt werden. Der Laborreaktor wurde entwickelt, um das Konzept der alternierenden Dosierung experimentell zu untersuchen und zu validieren. Allerdings war der Reaktor im Gesamtumsatz limitiert, da die Gasphasen kontinuierlich gespült werden müssen, um explosive Gemische in der Gasphase zu vermeiden. Dies liegt hauptsächlich an der Membranauswahl. Es wurde bewusst auf selektive Membranen verzichtet,

da diese insbesondere bei niedrigen Temperaturen, welche für die Direktsynthese notwendig sind, niedrige Permeationsraten aufweisen. Über die theoretischen Arbeit hinaus wurde eine Anlage zum kontinuierlichen und autarken Betrieb des entwickelten Reaktors entworfen und das Reaktordesign wurde in die Realität umgesetzt. Die Ergebnisse dieses Abschnitts wurden in einer weiteren Publikation in der Fachzeitschrift *Catalysis Today* veröffentlicht [7].

Die experimentellen Untersuchungen mit dem mikrostrukturierten Membranreaktor haben gezeigt, dass die Ausbeute hauptsächlich von zwei Faktoren abhängt, Stabilisatoren und das O_2/H_2 -Verhältnis. Eine Kombination aus NaBr, H_2SO_4 und H_3PO_4 , welche auch in der Literatur empfohlen werden, kann die Ausbeute stark erhöhen. Der pH-Wert alleine zeigt dabei allerdings weniger Wirkung, wie in einem Experiment mit einem Essigsäure/Acetat-Puffer gezeigt wurde. Es öffnen sich zwei mögliche Interpretationen. Entweder haben die Anionen von H_2SO_4 und H_3PO_4 einen ähnlichen positiven Einfluss wie die Bromid-Ionen durch ein Hindern der Readsorption des Produkts an die Katalysatoroberfläche, oder der positive Effekt hängt damit zusammen, dass Pd durch H_2SO_4 und H_3PO_4 gelöst wird. Pd-Ionen konnten mittels einer ICP Analyse nachgewiesen werden, was diese Theorie stützt. Durch Variation des Eduktverhältnisses konnte zudem gezeigt werden, dass die Ausbeute bei einem Partialdruckverhältnis von O_2 zu H_2 von 5 bis 10 stark zunimmt. Wenn H_2 limitiert, dann ist die Pd-Oberfläche hauptsächlich mit O_2 bedeckt, was ähnlich zu dem Einfluss von Bromid dazu passt, dass die Selektivität sehr stark von der Konfiguration der Pd-Oberfläche abhängt. Die Ergebnisse dieses Abschnitts wurden in der Fachzeitschrift *Catalysts* veröffentlicht [171].

Auch wenn Stabilisatoren verwendet wurden, konnte ohne Erhöhung des Eduktverhältnisses eine Ausbeute von 20 % nicht überschritten werden. Durch Sauerstoffüberschuss konnte hingegen die Ausbeute in einem Experiment mit dem Reaktor im Sättiger-Modus auf 80 % erhöht werden. In Experimenten mit einem Mikrokanalfestbett konnten Produktausbeuten überhalb der Sättigungskonzentration von Wasserstoff erzielt werden. Dies bestätigt die Fähigkeit des Konzepts die Edukte über die Länge des Mikrokanals kontinuierlich zu- und nachzuführen, ohne dass die Edukte in der Gasphase in Berührung sind. Abschließend konnte gezeigt werden, dass eine lineare Abhängigkeit der Produktivität vom Druck, die Einstellbarkeit des Eduktverhältnisses, die Freiheitsgrade im Mikrokanaldesign und der Betrieb bei hohen Drücken die Eignung des Reaktorkonzepts bestätigen. Die wesentlichen Annahmen des Konzeptes konnten in dieser Arbeit somit gezeigt und bestätigt werden.

Obwohl das System hinsichtlich der Minimierung von Stofftransportlimitierungen entwickelt wurde, wurde durch die Membranauswahl die Produktivität entscheidend eingeschränkt. Die NafionTM-Membranen, welche in dieser Arbeit verwendet wurden, haben einen Stofftransportwiderstand zwischen Gas- und Flüssigphase eingefügt. Das konnte durch Variationen der Flussrate des Lösemittels und den damit verbundenen Einfluss auf die Produktkonzentration

und Ausbeute gezeigt werden. Durch den Einsatz dünnerer NafionTM-Membranen konnten höhere Produktivitäten erreicht werden. Theoretisch kann durch Erhöhung des Gesamtdrucks der Stofftransport durch die Membran angehoben werden, sodass letztlich der Transport in der Flüssigphase limitiert. Für die dünneren Membranen liegt dieser Punkt basierend auf Permeabilitäten aus der Literatur bei circa 100 bis 200 bar. Aufgrund dessen und der ansonsten guten Eigenschaften bei der Einstellung der Phasengrenzfläche und der technischen Integration in den Reaktor wurden NafionTM-Membranen als eine geeignete Lösung für das System identifiziert.

Für die Entwicklung und Untersuchung des mikrostrukturierten Membranreaktors ist der Mechanismus und die Kinetik der Reaktion, sowie die von den Versuchsbedingungen abhängige Aktivität und Selektivität sehr wichtig. Daher wurde neben der Entwicklung und Untersuchung des mikrostrukturierten Membranreaktors ein mobiler Teststand für die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid in Festbetten für ein Experiment in Kooperation mit dem Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (ITCP, KIT) an dem Synchrotron DESY in Hamburg und eine mobile Analytik zur Detektion von Wasserstoffperoxid in der Flüssigphase aufgebaut.

Mit dem mobilen Teststand wurde in einem ersten Experiment seiner Art die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid in kontinuierlichem Fluss bei erhöhtem Druck mittels einer Operando-XAS Studie am Synchrotron in Hamburg untersucht. Dadurch konnten bisher unbekannte Phänomene des Reaktionsmechanismus experimentell nachgewiesen werden, indem die reaktionstechnischen Messungen der mobilen Analytik mit den Röntgenmessungen verbunden werden konnten. Die Ergebnisse dieses Abschnitts wurden in der Fachzeitschrift ACS Catalysis veröffentlicht [172].

Mittels XANES und EXAFS konnten Pd-Nanopartikel mit einem metallischen Kern beobachtet werden. Unter Reaktionsbedingungen und unter der Bildung von Wasserstoffperoxid wurde chemisorbierter Sauerstoff an der Oberfläche gefunden, während der Wasserstoff den Ergebnissen zufolge im Pd-Gitter gelöst vorlag. Die Ergebnisse legen somit nahe, dass Sauerstoff von der Oberfläche mit Wasserstoff aus dem Pd-Gitter zu Wasserstoffperoxid reagiert. Diese Erkenntnis führte zu der Schlussfolgerung, dass für eine adequate Beschreibung des Reaktionsmechanismus auch die Form und das Volumen der Pd-Partikel in Betracht gezogen werden sollten. Darüber hinaus lieferte sie eine Erklärung für viele Phänomene, die in der Literatur gefunden wurden, z.B. dass Pd-Partikel, die in Legierungen als kleinere Cluster isoliert vorliegen, eine bessere Selektivität zu Wasserstoffperoxid zeigen als größere unlegierte Pd-Partikeln. Des Weiteren konnte der Grundstein gelegt werden, um weitere Experimente zur Entschlüsselung des Reaktionsmechanismus zu definieren.

Die Analytik zur kontinuierlichen Detektion von Wasserstoffperoxid durch Photometrie wurde

basierend auf einem System aus der Literatur aufgebaut. Durch den Einsatz von unterschiedlichen Lösungsmitteln konnte die Genauigkeit des Systems erheblich verbessert werden, indem die Interferenz von TiOSO_4 , einem Reaktanden zur Bildung des detektierbaren Komplexes, und der Probenlösung bei der Messung der Absorption im UV-Licht ausgeschaltet wurde. Dies hat eine Kalibrierung in einem weiteren Bereich von 0,1 bis 10 mmol/L Wasserstoffperoxid erlaubt. Neben der Erhöhung der Genauigkeit wurde auch die Messzeit für eine einzelne Messung um den Faktor fünf bis zehn reduziert, wodurch die zeitliche Auflösung gestiegen ist und der Einsatz an Chemikalien reduziert wurde.

Darüber hinaus wurden zwei Methoden vorgeschlagen, um den Bereich der messbaren Konzentrationen einzustellen, die Variation des Volumenstroms der Lösungen und die Variation des Probenschleifenvolumens. Es konnte zudem gezeigt werden, dass die Messungen dem Gesetz von Lambert-Beer streng folgen, wodurch eine mathematische Beschreibung für das System entwickelt werden konnte. Dadurch kann die Analyse nun gezielt auf den interessierenden Bereich der Wasserstoffperoxidkonzentration eingestellt werden, ohne eine erneute Kalibrierung vorzunehmen.

8 Ausblick

Abschließend ist zu erwähnen, dass im Rahmen der Arbeit der Ansatz der alternierenden Dosierung mittels eines eigens entwickelten mikrostrukturierter Membranreaktors in die Realität umgesetzt werden konnte und theoretisch, sowie experimentell untersucht wurde. Die wesentlichen Ansätze der alternierenden Dosierung über eine Membran in einen Mikrokanal konnten dabei nachgewiesen werden. Als Schwachpunkt hat sich dabei herausgestellt, dass, ohne Stabilisatoren (NaBr und Säuren) und ohne Überschuss an Sauerstoff, nur eine mäßige Selektivität erreicht werden konnte. Die Abhängigkeit von Stabilisatoren bedeutet, dass in einem industriellen Prozess entweder eine Abtrennung der Additive vorgesehen werden muss oder ausschließlich Katalysatoren in Frage kommen, welche die Eigenschaften der Stabilisatoren in sich vereinen (z.B. durch saure Trägermaterialien, wie in der Literatur beschrieben). Zudem konnte gezeigt werden, dass Pd durch den Einsatz von Säuren gelöst und der Katalysator somit deaktiviert wird. Der Überschuss an Sauerstoff limitiert die Reaktion insofern, dass der Partialdruck bzw. die dosierte Menge an Wasserstoff gesenkt werden muss und dadurch die Raumzeitausbeute sinkt. Ansätze zur Kontrolle der Reaktion über die Art der Pd-Nanopartikel könnten Abhilfe schaffen. Erste Ansätze wurden in Zusammenarbeit mit dem ITCP auf Basis der Operando-XAS-Experimente erarbeitet. Dafür sollte die Präparation der Pd-Nanopartikel speziell eingestellt werden, um eine Reaktion von Sauerstoff an der Pd-Oberfläche mit Wasserstoff aus dem Pd-Gitter zu optimieren. In der Literatur zeigen daher Legierungen von Pd mit z.B. Au eine bessere Selektivität. Die Optimierung auf dieser Basis bietet daher ein enormes Innovationspotential.

Ein weiterer Schwachpunkt des Systems ist die niedrige Ausbeute. Durch Simulation des Stofftransports zwischen den alternierenden Gaszonen konnte gezeigt werden, dass sich im Gasraum fremdes Gas ansammeln und somit ein explosives Gemisch bilden kann. Daher wurden die Gaszonen des Laborreaktors kontinuierlich gespült, wodurch der tatsächliche Umsatz stark sinkt. Der Einsatz von selektiven Membranen wäre prinzipiell eine Lösung des Problems, würde allerdings im Vergleich zu den verwendeten Membranen einen größeren Stofftransportwiderstand einführen. Es könnte sinnvoll sein, das Konzept abzuwandeln, indem die Gasdosierung von der Katalyse getrennt wird. Ein Beispiel wird in Abbildung 8.1 gezeigt. Mit Hilfe von zwei Sättigern wird über eine Membran in einen Mikrokanal das Lösemittel

gesättigt. Der Einsatz einer Membran und eines Mikrokanals führt dabei zu einer starken Reduktion von Gas- und Flüssigkeitsvolumen, prinzipiell kann aber auch ein anderes System zum Einsatz kommen. Die beiden Ströme werden vereint einem Reaktor zur Synthese von H_2O_2 zugeführt. Da mit einem Sauerstoffüberschuss gearbeitet wird, sollte am Austritt des Reaktors kein H_2 mehr vorhanden sein. Die flüssige Phase wird dann zu einem Teil zu dem O_2 -Sättiger zurück- und dadurch erneut dem Kreislauf zugeführt. Ein zweiter Teil muss zunächst entgast werden, um eine Mischung von H_2 und O_2 in der Gasphase zu vermeiden, und kann dann zu dem H_2 -Sättiger zurückgeführt werden. Letztlich wird die aufkonzentrierte Lösung als Produktstrom abgeführt. In diesem Konzept wird ein theoretischer H_2 -Umsatz von 100 % erreicht und Sauerstoff wird lediglich zu einem Teil abhängig von der Rezyklierung, dem Mischungsverhältnis und dem Rückführungsverhältnis umgesetzt. Ein Wiedereinsatz des entgasten Sauerstoffes (z.B. durch Kompression) scheint daher notwendig, um die gesamte Effizienz zu steigern.

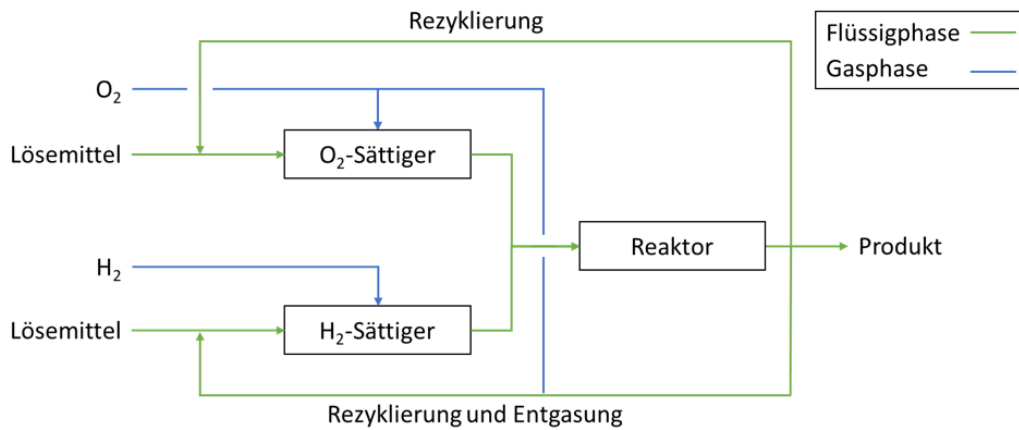


Abbildung 8.1: Konzept zur Produktion von Wasserstoffperoxid aus den Elementen mittels separaten Sättigermodulen und einem Reaktor.

A Anhang

A.1 Entwicklung und Validierung einer automatisierten Analytik für die spektroskopische Quantifizierung von Wasserstoffperoxid in der Flüssigphase

A.1.1 Hintergrund

In diesem Abschnitt ist der Aufbau, die Kalibrierung und die Weiterentwicklung einer Fließinjektionsanalyse zur Detektion von Wasserstoffperoxid in der Flüssigphase beschrieben, die an vielen Stellen der gesamten Arbeit kurz angesprochen und verwendet wurde. Die Analytik wurde basierend auf einem von Pashkova et al. vorgestellten automatisierten System aufgebaut. Grundlage ist die Bildung eines Komplexes der im UV-Licht selektiv absorbiert, wenn H_2O_2 mit Titanylulfat (TiOSO_4) zur Reaktion gebracht wird. Im Vergleich zu dem System aus der Literatur konnten einige Verbesserungen vorgenommen werden, wie die Stabilisierung der Basislinie und die Reduktion der Messzeit. Das Prinzip der Analyse ist in Abbildung A.1 dargestellt.

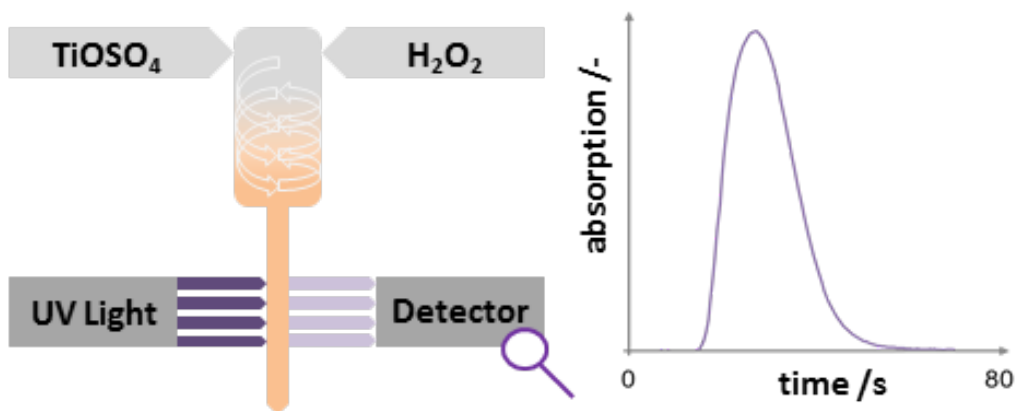
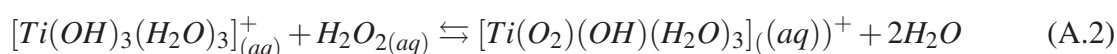
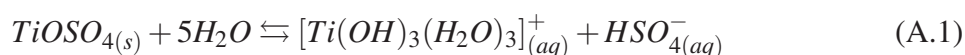


Abbildung A.1: Schematische Darstellung des Prinzips der automatisierten Fließinjektionsanalyse von Wasserstoffperoxid in der Flüssigphase.

A.1.2 Einleitung

Die in der Literatur verwendete Methode zur quantitativen Detektion von H_2O_2 ist in der Regel Titration, z.B. mit Cersulfat oder mit Permanganat [190, 191]. Obwohl die Titrationsmethoden im Kontext einfach manuell umzusetzen sind, sind sie zeitaufwändig, anfällig für Fehler durch die Bedienung und es ist schwierig Probennahme und Titration gemeinsam zu automatisieren. Eine automatisierte Methode ist interessant, um die Geschwindigkeit, mit der Daten erzeugt werden können, zu erhöhen und dadurch die Entwicklung der Direktsynthese selbst zu beschleunigen. Passende Methoden für eine automatisierte Analyse beinhalten immer eine Messung im kontinuierlichen Fluss, der an den experimentellen Aufbau angeschlossen werden kann. Diese Methoden sind in der Regel optischer Natur wie Fluoreszenz [192], Chemilumineszenz [193], Kolorimetrie [194], Spektrometrie [195–197] oder Elektrochemie [198]. In den Biowissenschaften werden diese Methoden bereits eingesetzt, um H_2O_2 in verschiedenen Konzentrationsbereichen exakt detektieren zu können. Allerdings ist für Untersuchungen zur Direktsynthese von H_2O_2 die Detektion in einem sehr breiten Konzentrationsbereich von 1 mmol/L bis 1 mol/L nötig.

2009 wurde von Pashkova et al. [170] über eine automatisierte Fließinjektionsanalyse für die Detektion von H_2O_2 basierend auf der spektrometrischen Analyse eines farbigen Komplexes berichtet. Aufgrund der Verfügbarkeit von kommerziellen Lichtquellen und Detektoren ist das beschriebene System ein günstiges und einfach zu realisierendes System [199]. Es basiert auf der spektrometrischen Messung eines orangefarbenen Komplexes, welcher sich durch eine Reaktion zwischen H_2O_2 und Titanylsulfat in einer sauren Lösung bildet (siehe Gleichungen A.1 und A.2).



Mit dem Aufbau von Pashkova et al. war es möglich, H_2O_2 im Bereich von 1 mmol/L bis 1 mol/L in Wasser und in Methanol zu analysieren. Eine einzelne Analyse hat in etwa 5 bis 10 Minuten gedauert. Obwohl das System gut funktioniert hat, gab es Raum für Weiterentwicklungen in Bezug auf den detektierbaren Konzentrationsbereich, sowie auf die Messgeschwindigkeit und -genauigkeit. Zum Beispiel haben Gruppen, die an der Katalysatorentwicklung für die Direktsynthese von H_2O_2 arbeiten, üblicherweise eine Konzentration unterhalb von 1 mmol/L [62], während andere Gruppen an der Entwicklung von kontinuierlichen Systemen arbeiten und Konzentrationen oberhalb von 1 mol/L erzeugen [142]. Aus diesen Gründen wäre es vorteilhaft, ein System mit flexiblen Detektionsgrenzen zu entwerfen. Darüber hinaus

würde eine schnellere Messung eine höhere Auflösung der Vorgänge erlauben. Dies ist insbesondere für zeitabhängige Experimente, wie Batch- und Semibatch-Experimente, interessant. Im Falle von quasi-stationären kontinuierlichen Systemen, die über Tage oder Wochen betrieben werden, spart eine schnelle Methode nicht nur Chemikalien, sondern erhöht auch die Auflösung der Dynamik des Systems. Die Entwicklung und Validierung der Weiterentwicklung der Methode in Bezug auf Geschwindigkeit, Genauigkeit und Flexibilität wird im Folgenden beschrieben.

A.1.3 Materialien und Methoden

A.1.3.1 Aufbau der Fließinjektionsanalyse

Ein Fließschema der Fließinjektionsanalyse aus dieser Arbeit wird in Abbildung A.2 gezeigt. Zwei HPLC-Pumpen (Knauer Smartline 100) ausgerüstet mit keramischen Köpfen (10 ml/min) wurden verwendet, um die beiden Flüssigkeiten, eine Referenz für das Reaktionsmedium und die TiOSO_4 -Lösung, zu dosieren. Die TiOSO_4 -Lösung wurde entsprechend dem Rezept von Pashkova et al. [170] hergestellt, indem 25 g/L TiOSO_4 (Sigma-Aldrich) zu 2 mol/L H_2SO_4 in demineralisiertem Wasser gegeben wurden. Die Referenz für das Reaktionsmedium wurde so genau wie möglich an das tatsächliche Reaktionsmedium angepasst. Dadurch wird vor der Injektion der Probe eine exakte Basislinie erzeugt. Für die Probeninjektion wurde ein mehrkanaliges Probenschleifenventil (VICI CHEMINERT C22Z) mit Probenschleifen in verschiedenen Größen verwendet (5, 60, 120 und 240 μL). Die TiOSO_4 -Lösung und die Referenzlösung wurden dann getrennt einem Mikrozyklonmischer zugeführt, eine Beschreibung des Mixers ist bei Kölbl et al. zu finden [200]. In diesem Mischertyp werden die beiden zu mischenden Ströme einer zylindrischen Kammer (0,5 mm Durchmesser, 10 mm Länge) tangential von gegenüberliegenden Seiten zugeführt und zusammen über einen Ausgang am anderen Ende der Kammer ausgeleitet. Für die UV-Messung wurde eine UV-Flusszelle (Knauer semi preparative flow cell) mit einer optischen Weglänge von 3 mm und einem Volumen von 2 μL zusammen mit einem Deuterium-Halogen-Licht (DT-MINI-2-GS, Ocean Optics) und einem UV-Detektor (USB4000-UV-VIS, Ocean Optics) verwendet. Ein Teflonschlauch (1 m lang, 0,8 mm Innendurchmesser) wurde zwischen dem Injektionsventil und dem Zyklonmischer verbaut, um das Schaltsignal von dem Probensignal zeitlich zu trennen. Zwischen dem Zyklonmischer und der Flusszelle wurde ein PEEK-Schlauch (3 m lang, 0,5 mm Innendurchmesser) verbaut, um zusätzliche Mischzeit zu gewährleisten und das Probensignal zu glätten.

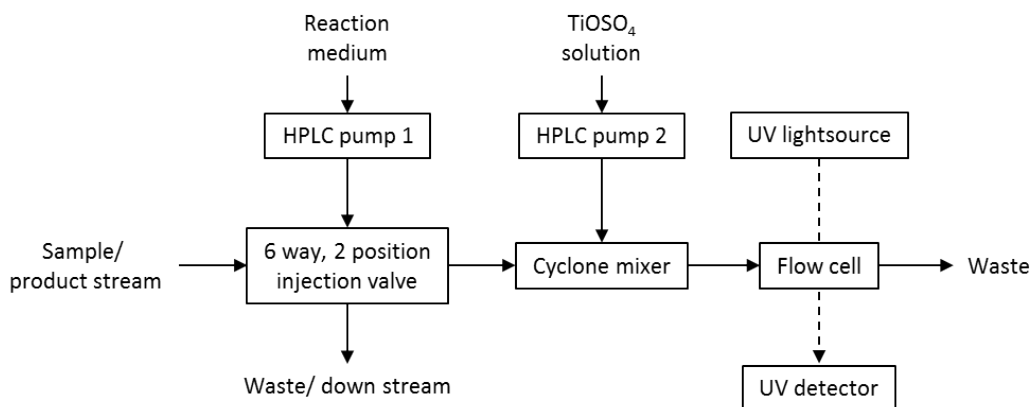


Abbildung A.2: Fließschema der Fließinjektionsanalyse.

A.1.3.2 Automatisierung und Signalauswertung

Die Automatisierung des Systems wurde mit der Software LabVIEW (National Instruments) erstellt. Zuerst werden beide HPLC-Pumpen mit einem definierten Volumenstrom gestartet, um das System für 30 Sekunden zu spülen. Danach wird die Intensität mit dem UV-Detektor für 10 Sekunden aufgenommen, um die Basislinie für die Probenmessung zu generieren. Anschließend wird die Probe über das Ventil injiziert. Gleichzeitig wird die Aufzeichnung des Messsignals gestartet und das Signal für 70 Sekunden aufgenommen. Während dieses Schrittes wird die zeitabhängige Absorption mit dem Gesetzes von Lambert-Beer über die Intensität I_0 aus dem vorherigen Schritt und die momentane Intensität I für alle detektierbaren Wellenlängen (200 - 850 nm) berechnet (Gleichung A.3).

$$A(t) = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{A.3})$$

Im letzten Schritt werden die gespeicherten Daten der Absorption ausgewertet, indem das Signal integriert und über eine Kalibrierung die H_2O_2 -Konzentration berechnet wird. Ein beispielhafter Datensatz der Absorption eines Signals ist in Abbildung A.3 dargestellt. Für die Quantifizierung der Absorptionsdaten wird das Signal über die Zeit und über die Wellenlänge integriert (Gleichung A.4). Die Idee war die Qualität der Messung zu erhöhen, indem ein größerer Datensatz verwendet wird.

$$V_{\text{Signal}} = \int \int A dt d\lambda \quad (\text{A.4})$$

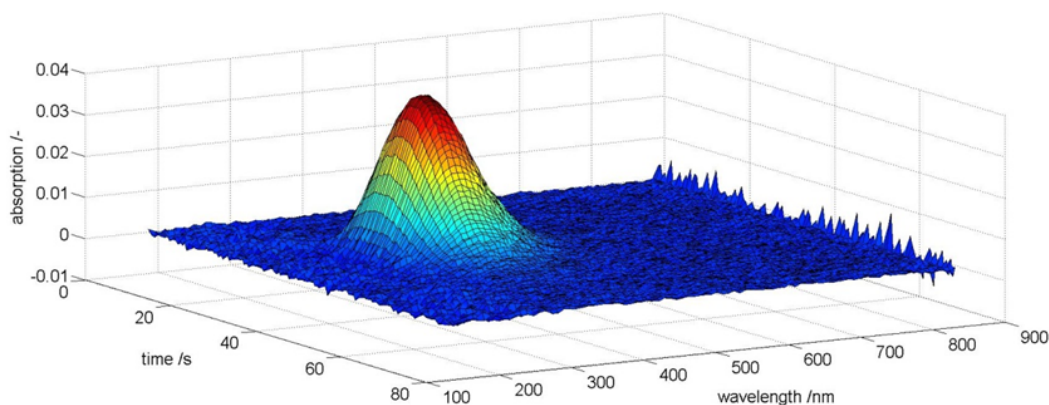


Abbildung A.3: Beispielhaftes Absorptionssignal für die Injektion einer H_2O_2 -Probe über 70 Sekunden und Wellenlängen zwischen 200 und 850 nm.

A.1.3.3 Cerimetrische Titration

Die Konzentration der H_2O_2 -Referenzproben für die Kalibrierung des Systems wurden über eine cerimetrische Titration bestimmt. Zuerst werden mehrere Tropfen Ferroin-Lösung zu saurem Wasser (1/19 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ Gew.-%) gegeben. Die rote Lösung wird dann mit einer standardisierten 0,01 M Ceriumsulfat-Lösung (hergestellt durch Verdünnung einer 0,1 M CeSO_4 -Lösung (Fluka) mit 1 mol/L H_2SO_4 in H_2O) bis zum Farbumschlag zu einem blassen Blau titriert. An diesem Punkt ist das Fe(II) vollständig zu Fe(III) oxidiert. Im nächsten Schritt wird die H_2O_2 -Lösung hinzugegeben, was abhängig von der Konzentration zu einem Farbwechsel zu Lila oder einem leichten Rot führt. Durch Zugabe der 0,01 M Ceriumsulfat-Lösung wechselt die Farbe zunächst zu einem tieferen Rot und dann zum blassen Blau, wobei 2 mol Cer(IV) für die Oxidation von 1 mol H_2O_2 zu Sauerstoff und Cer(III) benötigt werden. Die H_2O_2 -Konzentration wurde entsprechend Gleichung A.5 berechnet.

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{c_{\text{CeSO}_4,\text{sol.}} \cdot m_{\text{sample}} \cdot \rho_{\text{CeSO}_4,\text{sol.}}}{2 \cdot m_{\text{CeSO}_4,\text{sol.}} \cdot \rho_{\text{sample}}} \quad (\text{A.5})$$

with: $\rho_{\text{CeSO}_4,\text{sol.}} = 1.11 \text{ kg/m}^3$; $\rho_{\text{sample}} = 1 \text{ kg/m}^3$.

A.1.3.4 Methode zur Kalibrierung der Fließinjektionsanalyse

Für die Kalibrierung wurden mehrere H_2O_2 -Lösungen im Konzentrationsbereich von 0.1 - 10 mmol/L, ausgehend von einer konzentrierten Lösung (Panreac AppliChem A4269) über Verdünnung mit demineralisiertem Wasser, vorbereitet. Die exakten Konzentrationen der Lösungen wurden mittels dreier konsekutiver Titrations nach der Ceriumsulfat-Methode ermittelt. Dann wurde eine Peristaltik-Pumpe benutzt, um die Proben durch die Probenschleife des In-

jektionsventils zu ziehen. Für die Erzeugung der Kalibrierkurve wurden die UV-Daten von 20 Messungen für jede Probenkonzentration in Intervallen von 3 Minuten gemessen.

A.1.4 Ergebnisse und Diskussion

A.1.4.1 Evaluierung des Systems

Mischungsverhalten. Der Volumenstrom beider Ausgangslösungen wurde variiert, um das Verhalten der Mischung zu studieren. Für die Experimente wurde eine 240 μL Probenschleife verwendet, die mit Hilfe einer Peristaltik-Pumpe mit einer 0,69 mmol/L H_2O_2 -Lösung durchspült wurde. Die resultierenden Absorptionssignale sind in Abbildung A.4 gezeigt. Mit sinkenden Volumenströmen wird das Signal zunächst verrauscht, bis es dann an den niedrigsten getesteten Strömen von 0,25 ml/min sehr wellig wird. Dies kommt durch die unterschiedlichen Absorptionseigenschaften der beiden Flüssigkeiten, des angesäuerten Wassers und der TiOSO_4 -Lösung. Ist das Mischen nicht ausreichend, dann passieren die beiden Flüssigkeiten abwechselnd den Detektor und das Resultat ist ein rauschendes oder welliges Signal.

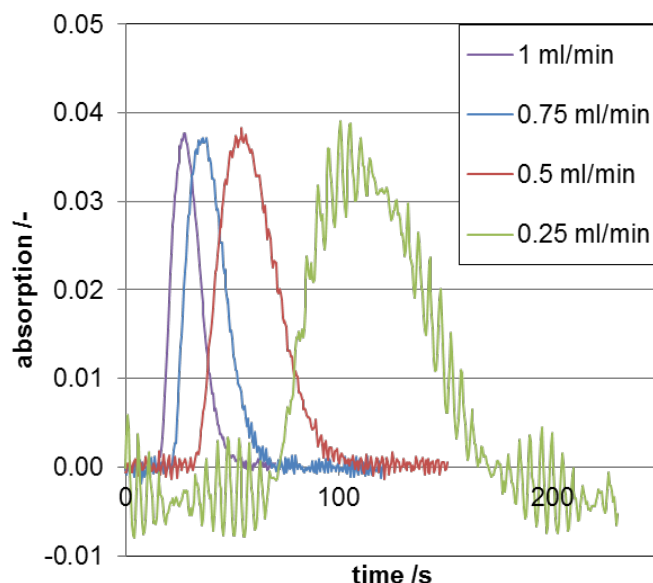


Abbildung A.4: Injektionsmessungen für eine H_2O_2 -Konzentration von 0,69 mmol/L bei Flussraten von 1/0,75/0,5/0,25 ml/min für beide HPLC-Pumpen.

Ausgehend vom gesamten Absorptionssignal des Detektors für einen Volumenstrom von 0,25 ml/min (Abbildung A.5) kann geschlossen werden, dass die beiden Lösungen in dem gesamten Bereich das UV-VIS-Licht absorbieren. Die Interferenz macht es nötig zwei Flüssigkeiten zu verwenden, um die Verschiebung der Absorption durch die Injektion einer Probe, die

nicht die TiOSO_4 -Lösung ist (z.B. das Reaktionsmedium), zu kompensieren. Weiter ist die Basislinie negativ in Abbildung A.4 für 0,25 ml/min. Die Erzeugung der Basislinie wird vor jeder Messung durchgeführt und liefert ein falsches Ergebnis, wenn das Signal nicht stabil ist. Diese Methode zur Erzeugung der Basislinie ist dennoch vorzuziehen, da sie die Messung unabhängig von der Restintensität von UV-Lampen macht, die bekannt dafür sind, über die Dauer ihrer Lebenszeit schwächer zu werden. Für einen Volumenstrom von 1 ml/min und höher wurde keine Verbesserung der Mischungsqualität oder ein weiteres Glätten der Basislinie beobachtet.

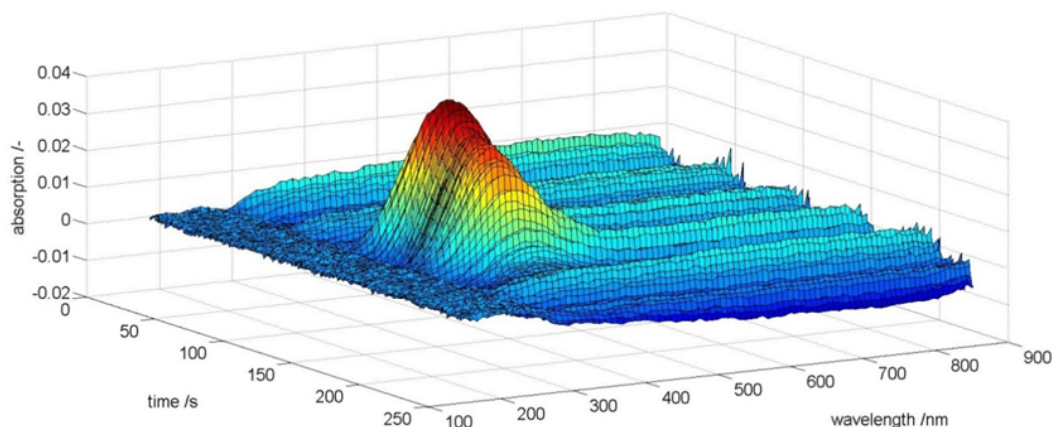


Abbildung A.5: Absorptionssignal über Zeit und Wellenlänge für eine H_2O_2 -Konzentration von 0,69 mmol/L mit 0,25 ml/min für beide HPLC-Pumpen.

Signalauswertung. Bevor die Kalibrierung durchgeführt wurde, wurde die präparierte H_2O_2 -Lösung bezüglich der Signalauswertung und den Abhängigkeiten vom System untersucht, um die Integrationsgrenzen über Zeit und Wellenlänge zu ermitteln. Zunächst wurden verschiedene Probenschleifenvolumen mit der am niedrigsten konzentrierten H_2O_2 -Lösung (0,14 mmol/L) getestet. Ein Probenschleifenvolumen von 240 μL wurde als passend befunden. Es ist dabei zu erwähnen, dass das Probenvolumen sehr stark die Form und Größe des Signals beeinflusst und diese Einflüsse daher getrennt im Abschnitt A.1.4.3 diskutiert werden.

In Abbildung A.6 wird das Absorptionssignal über Zeit und Wellenlänge für präparierte H_2O_2 -Lösungen mit einem Volumenstrom von 1 ml/min für beide Pumpen gezeigt. Alle Signale starten bei ungefähr der gleichen Zeit von ca. 15 Sekunden. Die Zeit des Signalendes ist allerdings abhängig von der H_2O_2 -Konzentration. Daher wurde der Integrationsbereich über die Zeit bei 10 Sekunden begonnen, bis das Signal unter einen Wert von 0,0025 für alle Wellenlängen des ausgewählten Bereichs fällt (dieser Wert liegt etwas oberhalb des Rauschens der Basislinie). Für die Integration über die Wellenlänge wurde ein Bereich von 250 bis 600 nm abhängig von der Signaltiefe bei dem Signalmaximum bei 28 Sekunden gewählt (siehe Abbildung A.6

rechts).

Das Probenschleifenvolumen wurde aufgrund der Anforderung, Proben mit einer Konzentration von 0,1 mmol/L analysieren zu können, ausgewählt. Durch das Testen der präparierten H₂O₂-Lösungen konnte gezeigt werden, dass gleichzeitig bis zu einer maximalen Konzentration von 10 bis 20 mmol/L gemessen werden kann. Konzentrationen, die darüber liegen, sind außerhalb des linearen Bereichs der Absorption. Übersteigt die Absorption ein gewisses Limit, wird die Intensität des Lichts zu niedrig für den Detektor. Das Ergebnis ist ein abgeschnittenes Signal bei einem Absorptionsmaximum von 0,6 und daher eine Unterschätzung der Konzentration.

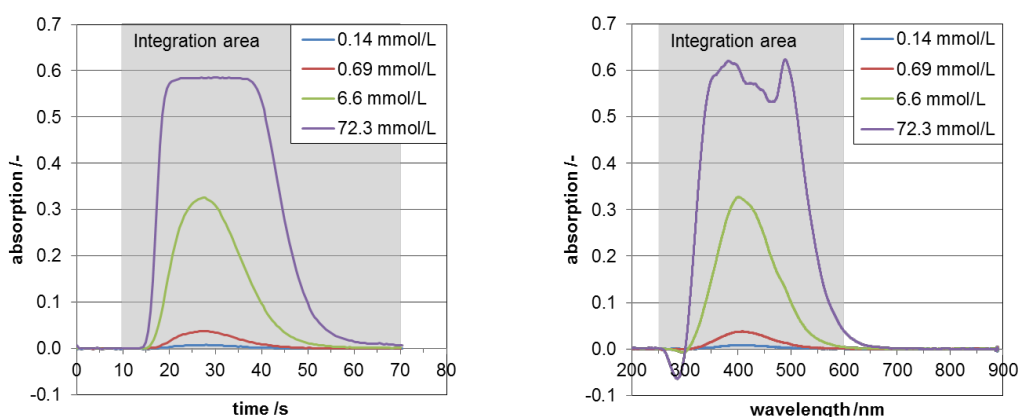


Abbildung A.6: 0.14/0.69/6.6/72.2 mmol/L Injektionsmessungen; Links: Absorptionssignal über Zeit für eine Wellenlänge von 409 nm; Rechts: Absorptionssignal über Wellenlänge bei dem Signalmaximum bei ca. 28 Sekunden.

Kalibrierung. Basierend auf den vorangegangenen Ergebnissen wurde das System kalibriert, wie im Methodenteil beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle A.1 zusammengefasst und die Kalibrierkurve ist in Abbildung A.7 dargestellt. Die lineare Regression wurde mittels der Trendlinienfunktion von MS-Excel durchgeführt, wobei ein Schnittpunkt bei dem Koordinatensprung erzwungen wurde. Die resultierende Gleichung hat sich wie folgt ergeben:

$$c_{H_2O_2} = \frac{A(t)}{\varepsilon \cdot d} = V_{Peak} \cdot 0.0092 \quad (\text{A.6})$$

Bei der Prozedur konnte kein systematischer Fehler festgestellt werden, während die aufeinanderfolgenden Messungen durchgeführt wurden. Dies spiegelt sich auch in konstanten Signalvolumen und kleinen relativen Abweichungen zwischen den einzelnen Titrationen und den Absorptionsmessungen wider (kleiner 1 % für die Lösungen mit einer Konzentration von 0,69 bis 6,6 mmol/L und kleiner 5 % für die Lösung mit 0,14 mmol/L). Bei Mittelung der

Signalvolumina und anschließender Berechnung der H_2O_2 -Konzentration über die Kalibrierung sind niedrige relative Abweichungen für Konzentrationen zwischen 0,14 und 6,6 mmol/L entstanden. Die Lösung mit einer Konzentration von 72,2 mmol/L wurde in einer einzelnen Messung getestet. Das Ergebnis war eine deutlich unterschätzte detektierte Konzentration von 27 mmol/L, die sich aus der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Problematik erklärt.

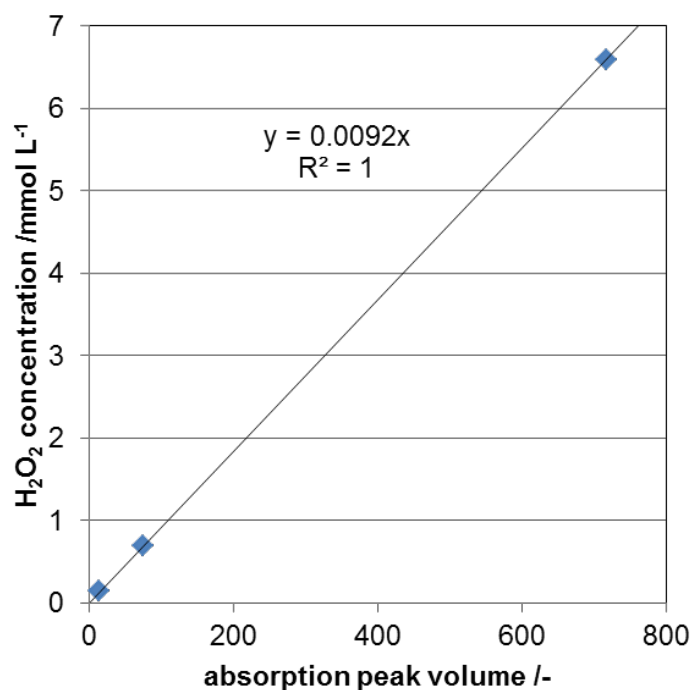


Abbildung A.7: Titrierte H_2O_2 -Konzentration über berechnetes Signalvolumen für die kalibrierten Messungen aus Tabelle A.1.

A.1.4.2 Verifizierung des Systems

Das Analysesystem wurde in einem Langzeitexperiment getestet, indem der Produktstrom der Laboranlage aus Abschnitt 4.2.2.1 bzw. 5.2.3 an das Injektionsventil mit der Probenschleife angeschlossen wurde. Die Reaktion wurde gestartet, indem die Edukte dem mikrostrukturierten Membranreaktor zugeführt wurden. Gleichzeitig wurden Messungen mit der Analytik gestartet. Nach 18 Stunden Laufzeit wurden die Reaktionsbedingungen leicht geändert, um zu prüfen, wie die Analytik auf die Systemänderung reagiert. Vergleichend wurde die Produktkonzentration über Titration bestimmt. Die resultierende H_2O_2 -Konzentration wird in Abbildung A.8 dargestellt. Beide Methoden, Titration und FIA, sind in guter Übereinstimmung.

Tabelle A.1: Daten und Ergebnisse der Kalibrierung.

| Lösung Nr. | | 1 | 2 | 3 | 4 | |
|------------|------------------------------|--------|-------|-------|-------|--------|
| Titration | $c_{H_2O_2, \text{titr.}}^a$ | 6.6 | 0.69 | 0.14 | 72.26 | mmol/L |
| | rel. Abweichung | 0.98 | 0.95 | 5.91 | 0.56 | % |
| Absorption | Signalvolumen ^b | 716.26 | 74.37 | 14.85 | 2983 | - |
| | rel. deviation | 0.21 | 1.37 | 4.18 | - | % |
| Berechnung | $c_{H_2O_2, \text{calc.}}^c$ | 6.59 | 0.68 | 0.14 | 27.44 | mmol/L |
| | rel. Abweichung | 0.1 | 0.44 | 5.45 | 62.02 | % |

^a bestimmt über 3 aufeinanderfolgende Titrationsen

^b Signalvolumen gemittelt über 20 Messungen

^c berechnet mit der Kalibriergeraden entwickelt aus den gem. Signalvolumina

Die bestimmten Konzentrationen zeigen nahezu keine Abweichungen für den ersten Betriebspunkt und eine relative Abweichung von ca. 10 % für vereinzelte Punkte nach 18 Stunden Betriebszeit. Weiter ist zu erkennen, dass die FIA stabile Ergebnisse produziert und in der Lage ist die Dynamik des Systems zu visualisieren. Zum Beispiel beim Start und nach ca. 18 Stunden wird die Änderung der Produktkonzentration bei Änderung der Betriebsbedingungen sichtbar. Es wird ersichtlich, dass es ca. 2-3 Stunden dauert, bis das Reaktionssystem einen neuen stationären Zustand erreicht hat. Schlussfolgerungen dieser Art sind über Titrationsen nur schwer zugänglich, da diese eine relativ große Probenmenge benötigen (5 ml im Vergleich zu 0,24 ml bei der FIA) und dadurch Zeit notwendig ist, um eine Probe zu sammeln (Fluss des Reaktionsmediums normalerweise unterhalb von 1 ml/min). Letztlich sinkt dadurch die Auflösung bei der Titrationsmethode, was die Aussage über dynamische Systemänderungen limitiert.

A.1.4.3 Möglichkeiten zur Adaption der Detektionsgrenzen

Weiter oben wurde bereits erwähnt, dass das Volumen der Probenschleife einen wesentlichen Einfluss auf die Größe des Signals hat, was durch die Änderung der injizierten Stoffmengen kommt. Im Bereich der Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetz sollte diese Abhängigkeit linear und unabhängig vom Extinktionskoeffizienten sein. Dies eröffnet die Möglichkeit, das System auf den interessierenden Konzentrationsbereich anzupassen.

Ein weiterer simpler Weg zur Manipulation der Konzentration ist eine asymmetrische Änderung des Volumenstroms der beiden Pumpen. Dies kann sowohl zu höheren als auch zu

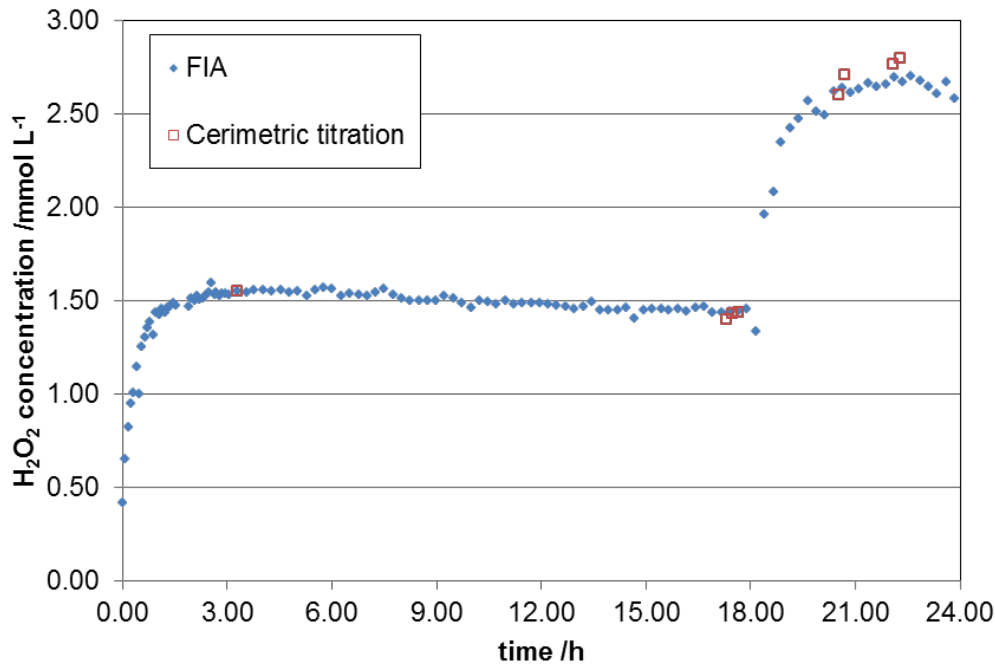


Abbildung A.8: H₂O₂-Konzentration eines Langzeitexperiments mit dem mikrostrukturierten Membranreaktor (blau: durch FIA bestimmt; rot: durch Titration bestimmt) über Zeit in Stunden.

niedrigeren Konzentrationen führen. Die experimentelle Evaluation von Variationen des Probenschleifenvolumens und der Volumenströme der Pumpen sind im Folgenden ausgeführt. Die Anpassung der Konzentration durch die Änderung der optischen Weglänge in der Flusszelle (Parameter d im Lambert-Beer'schen Gesetz) wäre auch möglich, wurde aber in dieser Arbeit nicht untersucht.

Probenschleifenvolumen. Der Einfluss des Probenschleifenvolumens wurde studiert indem, mehrere Probenschleifen aus Kapillaren hergestellt wurden und mit einer präparierten H₂O₂-Lösung (6,6 mmol/L H₂O₂) getestet wurden. Die Ergebnisse der resultierenden Signale über der Zeit sind für eine Wellenlänge von 409 nm in Abbildung A.9 gezeigt. Dabei wurden Probenschleifen mit einem Volumen von 5/60/120/240 μ L untersucht.

Mit zunehmenden Probenschleifenvolumen nimmt das Signal in Höhe und Breite zu. Dies bestätigt zwar eine mögliche Anpassung, allerdings fällt auf, dass diese Methode in beide Richtungen, minimale und maximale Konzentration, hin limitiert ist. Auf der einen Seite wird die maximale Konzentration durch das minimale Probenschleifenvolumen des Injektionsventils bestimmt, wobei Injektionsventile mit kleineren internen Volumen auf dem Markt verfügbar sind. Auf der anderen Seite ist das Detektionsminimum limitiert, da ab einem bestimmten

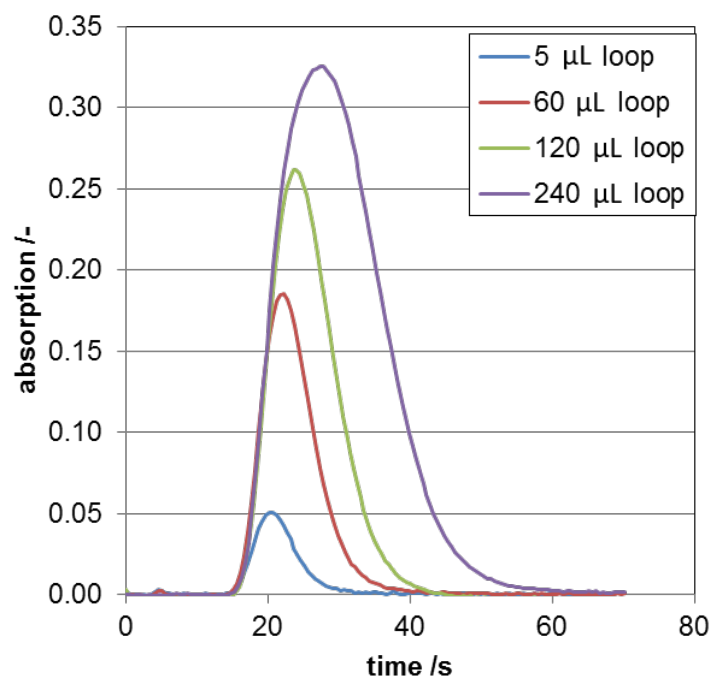


Abbildung A.9: Absorptionssignal für eine Wellenlänge von 409 nm über Zeit für eine 6,6 mmol/L Injektion bei verschiedenen Probenschleifenvolumen von 5/60/120/240 µL.

Probenschleifenvolumen die Konzentration nicht weiter steigt, wodurch eine maximale Signalthöhe resultiert. Ein weiteres Erhöhen des Probenschleifenvolumens führt in diesem Fall zu einem breiteren, aber zu keinem höheren Signal. Folglich kann H_2O_2 nur detektiert werden, wenn die maximale Signalthöhe sich deutlich vom Grundrauschen abhebt.

Das Lambert-Beer'sche Gesetz sagt aus, dass das Signalvolumen der Messung linear mit dem Probenschleifenvolumen zusammenhängt, da sich die Konzentration nicht ändert. Die H_2O_2 -Konzentration kann dann für unterschiedliche Probenschleifenvolumen berechnet werden, indem die Kalibrierfunktion mit einem Term für die Änderung der Stoffmenge erweitert wird (siehe Gleichung A.7). Allerdings haben die Berechnungen gezeigt, dass es mit abnehmendem Probenschleifenvolumen einen steigenden Fehler gibt. Die einzige sinnvolle Erklärung war ein unbekanntes Totvolumen innerhalb des Injektionsventils. Durch lineare Regression des Probenschleifenvolumens über das Signalvolumen (Abbildung A.10) wurde das Totvolumen zu 11,2 µL bestimmt, was dem y-Achsenabschnitt entspricht. Mit dem korrigierten Volumen war es dann möglich, die gemessenen Konzentrationen unter Verwendung unterschiedlicher Probenschleifenvolumen mit einer Abweichung von ca. 1 % nach Gleichung A.7 zu berechnen.

Tabelle A.2: Daten und Ergebnisse der Variation der Probenschleifenvolumen.

| Probenschleifenvolumen | 5 | 60 | 120 | 240 | μL |
|---|-------|--------|--------|--------|---------------|
| Signalvolumen | 45.81 | 203.97 | 372.64 | 716.26 | - |
| $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ | 20.34 | 7.51 | 6.86 | 6.59 | mmol/L |
| $c_{\text{H}_2\text{O}_2}^a$, korrigiert | 6.56 | 6.62 | 6.56 | 6.59 | mmol/L |

^a mit Totvolumen korrigierte Werte

Die Ergebnisse sind in Tabelle A.2 zusammengefasst.

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{A(t)}{\varepsilon \cdot d} = V_{\text{Peak}} \cdot 0.0092 \cdot \frac{V_{\text{sampleloop, cal.}}}{V_{\text{sampleloop}}} \quad (\text{A.7})$$

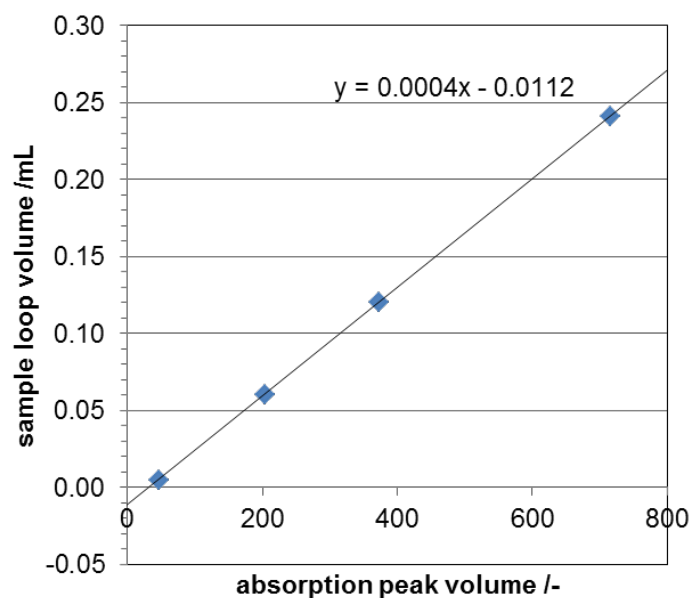


Abbildung A.10: Probenschleifenvolumen über Signalvolumen für die Probe mit 6,6 mmol/L H_2O_2 .

Mit dem Beweis der linearen Abhängigkeit des Signals vom Probenschleifenvolumen wurde versucht die Lösung mit 72,2 mmol/L H_2O_2 zu detektieren, welche bei einem Probenschleifenvolumen von 240 μL nicht detektiert werden konnte. Die resultierenden Signale werden in Abbildung A.11 gezeigt. Dabei wurden folgende Probenschleifenvolumen verwendet: 5, 120, 240 μL . Lediglich beim kleinsten Volumen wurde das Signal vollständig detektiert. Die berechnete H_2O_2 -Konzentration wurde in allen Fällen unterschätzt, sogar mit der 5 μL Schleife wurde die Konzentration mit einer Abweichung von 20 % berechnet. Die Abweichung wird

allerdings kleiner mit sinkendem Probenschleifenvolumen, wie in Abbildung A.12 zu sehen ist. Pashkova et al. haben ein ähnliches Verhalten festgestellt [170]. In ihrem Fall war es möglich dieses Problem durch eine längere Mischungsstrecke zu lösen. Allerdings macht dies in dem hier betrachteten Fall nicht zwingend Sinn, da das Signal detektierbar und glatt war. Die TiOSO_4 -Konzentration beträgt ca. 160 mmol/L vor der Mischung mit dem zweiten Strom, daher sollte genügend vorhanden sein, um das H_2O_2 vollständig umzusetzen. Abschließend kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktionszeit nicht ausreichend war, was durch eine längere Kapillare vor der Flusszelle hätte gelöst werden können, aber in dieser Arbeit nicht umgesetzt wurde.

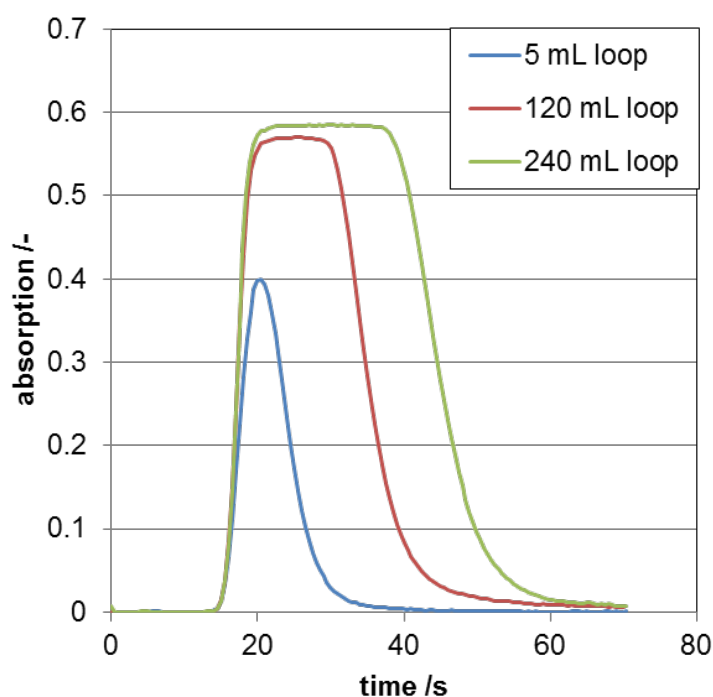


Abbildung A.11: Absorptionssignal bei einer Wellenlänge von 409 nm über Zeit für die Probe mit einer H_2O_2 -Konzentration von 72,2 mmol/L für verschiedene Probenschleifenvolumina.

Volumenstrom. In der Theorie kann die Konzentration des detektierbaren Komplexes durch eine asymmetrische Dosierung mit den beiden Pumpen kontrolliert werden. Auf diesem Weg wird die Verdünnung abhängig vom Dosierungsverhältnis variiert. Für die Evaluierung des Konzepts wurde ein Experiment durchgeführt, indem eine Pumpe konstant 1 ml/min gefördert hat und der Volumenstrom der anderen Pumpe zwischen 1 und 5 ml/min variiert wurde. Wie zu erwarten war, ist das Signal mit zunehmenden Volumenstrom kleiner geworden, was ein Resultat der abnehmenden Detektionszeit in der Flusszelle ist. Basierend auf dem Fak-

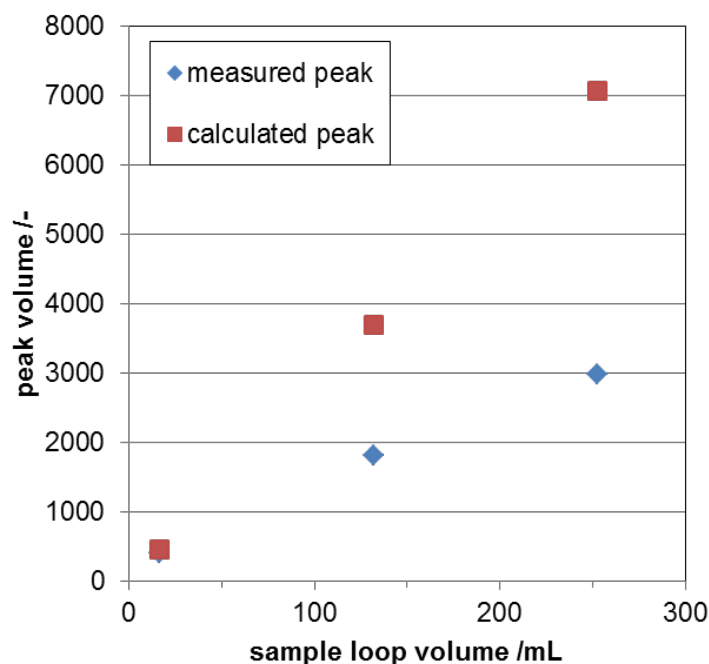


Abbildung A.12: Absorptionssignal über Probenschleifenvolumen (korrigiert mit dem Totvolumen) für die Probe mit einer H_2O_2 -Konzentration von 72,2 mmol/L im Vergleich zu den erwarteten bzw. berechneten Werten mit Gleichung A.7.

tum, dass die Stoffmenge an H_2O_2 in der Probenschleife während der Variationen unverändert blieben, sollte trotzdem ein definiertes Signal entstanden sein. Die Änderung der Detektionszeit kann durch eine modifizierte Detektionszeit ϑ beschrieben werden, wie in Gleichung A.8 gezeigt. In Abbildung A.13 ist zu sehen, dass die Absorptionssignale linear abhängig von der modifizierten Detektionszeit sind. Das Gesetz von Lambert-Beer kann daher modifiziert werden, um die Änderung der Detektionszeit zu berücksichtigen (Gleichung A.9). Mit der modifizierten Gleichung war es möglich die H_2O_2 -Konzentration für verschiedene Volumenströme mit einer Abweichung von 5 % oder weniger von den titrierten Werten zu berechnen.

$$\vartheta = \frac{\dot{V}_{\text{HPLCpump1,cal}} + \dot{V}_{\text{HPLCpump2,cal}}}{\dot{V}_{\text{HPLCpump1}} + \dot{V}_{\text{HPLCpump2}}} \quad (\text{A.8})$$

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{A(t)}{\varepsilon \cdot d} = \frac{V_{\text{Peak}}}{\vartheta} \cdot 0.0092 \cdot \frac{V_{\text{sampleloop,cal.}}}{V_{\text{sampleloop}}} \quad (\text{A.9})$$

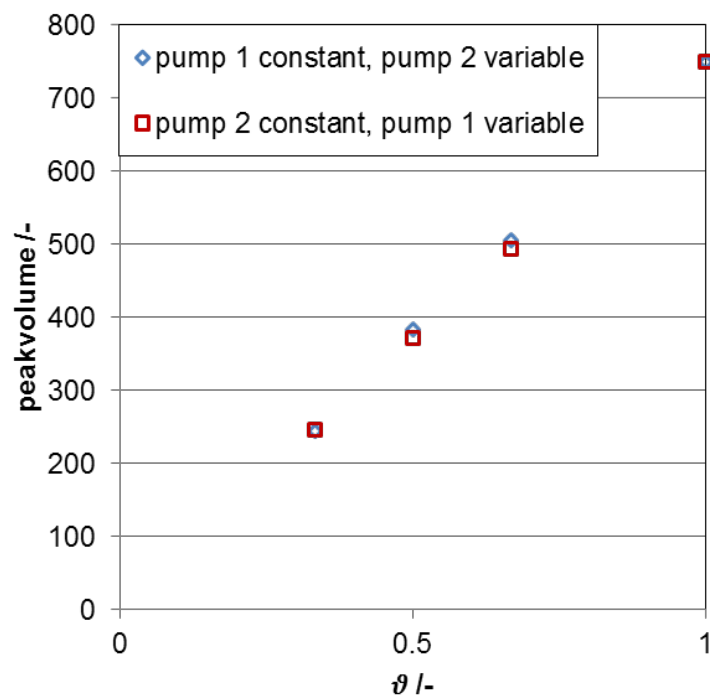


Abbildung A.13: Berechnetes Signalvolumen über die modifizierte Detektionszeit ϑ ; blau: Volumenstrom der HPLC-Pumpe 1 wurde konstant bei 1 ml/min gehalten, Volumenstrom der HPLC-Pumpe 2 wurde im Bereich 1 - 5 ml/min variiert; rot: Volumenstrom der HPLC-Pumpe 2 wurde konstant bei 1 ml/min gehalten, Volumenstrom der der HPLC-Pumpe 1 wurde im Bereich 1 - 5 ml/min variiert.

A.1.5 Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeit wurde eine Fließinjektionsanalyse zur Bestimmung der H_2O_2 -Konzentration in der Flüssigphase basierend auf einem System aus der Literatur gebaut. Es wurde gezeigt, dass das System deutlich verbessert werden konnte, indem die Stabilität der Basislinie durch Verwendung von zwei Lösungen durch Ausschalten der Interferenz zwischen dem Lösemittel der Probe und der TiOSO_4 -Lösung erhöht wurde. Dadurch war es möglich eine Kalibrierung mit hoher Genauigkeit im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 10 mmol/L durchzuführen. Neben der erhöhten Genauigkeit wurde die Messzeit für eine einzelne Messung um den Faktor 5 bis 10 reduziert. Dies führt letztlich zu einer besseren Auflösung der Vorgänge im Prozess und zu einem reduzierten Chemikalienverbrauch.

Weiter wurden zwei Methoden vorgeschlagen, um den detektierbaren Konzentrationsbereich des Systems anzupassen. Diese sind Variation des Volumenstroms und Variation des Probenschleifenvolumens. Es konnte gezeigt werden, dass das System streng dem Gesetz von Lambert-Beer folgt. Dies hat es möglich gemacht, die mathematische Formel für verschiedene Probenschleifenvolumen und Volumenströme zu modifizieren. Dadurch konnte eine Berech-

nung der H_2O_2 -Konzentration mit variablem Probenschleifenvolumen und Volumenströmen mit hoher Genauigkeit angestellt werden, ohne die Kalibrierung zu ändern.

H_2O_2 -Konzentrationen außerhalb des kalibrierten Konzentrationsbereichs können durch die erwähnten Formeln berechnet werden. Für niedrigere Konzentrationen kann das Probenschleifenvolumen vergrößert werden, bis das Signal ein Maximum erreicht. In der Theorie kann das Signal weiter vergrößert werden indem das Verhältnis der Volumenströme von Probenlösemittel zu TiOSO_4 -Lösung verringert wird, wodurch die H_2O_2 -Konzentration steigt. Für höhere Konzentrationen muss das Probenschleifenvolumen verringert werden, um das Signalausmaß zu verkleinern. Generell ist diese Methode durch die minimale Größe des Probenschleifenvolumens limitiert. Um die Signalgröße weiter zu verkleinern, kann das Verhältnis der Volumenströme von Probenlösemittel zu TiOSO_4 -Lösung erhöht werden, wodurch die H_2O_2 -Konzentration sinkt. In beiden Fällen, höhere und niedrigere H_2O_2 -Konzentrationen, müssen die Qualität der Mischung und die Reaktionszeit ausreichend sein. Daher ist ein passender Mischer und eine ausreichende Kapillarlänge vorzusehen.

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass das hier präsentierte System an den Bereich der interessierenden Produktkonzentration und an das Lösemittel zur Durchführung der Direktsynthese von H_2O_2 angepasst werden kann. Das genaue und schnelle Analysesystem kann dabei Unterstützung leisten den Fortschritt in der Weiterentwicklung der Grundlagenforschung und der anwendungsorientierten Forschung auf diesem Gebiet zu beschleunigen, so wie es auch in dieser Arbeit erfolgreich angewendet wurde.

A.2 Größenselektierte Gold-Cluster als Katalysator in der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid

A.2.1 Hintergrund

Ziel des Aufenthaltes am Dalian Institute of Chemical Physics (DICP, Dalian China) war die Synthese von Modellkatalysatoren für die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid als Zusatz zum eigentlichen Promotionsthema. Aus der Literatur ist bekannt, dass Gold aktiv für die Reaktion ist [39] und daher wurde ich von Prof. Dr. Wenjie Shen, dem Kooperationspartner vom DICP, einer Arbeitsgruppe zugeteilt, die sich hauptsächlich mit der chemischen Synthese von Goldnanopartikeln beschäftigt. Die Expertise dieser Gruppe liegt insbesondere darin, sehr kleine Goldnanopartikel mit engen Größenverteilungen und Cluster mit einer definierten Anzahl an Goldatomen selektiv herzustellen. Im Vergleich zu Goldnanopartikeln besitzen Gold-Cluster eine andere Elektronenstruktur [201]. Gold-Cluster sind für die Direktsynthese von H_2O_2 experimentell unerforscht, man findet jedoch DFT-Rechnungen zu Gold-Clustern [59, 202]. In Bezug auf heterogen katalysierte chemische Reaktionen bedeutet eine kleine Partikelgröße des aktiven Materials fast immer eine höhere Aktivität, da mehr Oberfläche pro Masse Aktivkomponente für die Reaktion vorhanden ist. Zudem sind derartig definierte Goldnanopartikel für diese Reaktion unerforscht und haben daher einen interessanten Ansatz geboten.

Zu Beginn der Arbeit wurden mir die chemischen Synthesen von drei unterschiedlichen Gold-Clustern vermittelt: Au_{25} -Cluster (bestehend aus 25 Goldatomen, mit einem Partikeldurchmesser von etwa 1.5 nm), Au_{144} -Cluster (bestehend aus 144 Goldatomen, mit einem Partikeldurchmesser von etwa 1.8 nm) und Goldnanopartikeln mit einer Größe von 2 bis 3 nm. Ein wichtiger Bestandteil der Synthese ist die Verwendung von Liganden, die sich wie eine Schutzschicht um die Goldpartikel legen und dadurch das gezielte Wachstum und die spätere Aufreinigung ermöglichen [203]. Die entstandenen Goldpartikel können dann durch ihr charakteristisches UV-Spektrum einfach nachgewiesen werden. In Abbildung A.14 ist ein schematisches Modell des Au_{25} -Clusters und das charakteristische UV-Spektrum zur Identifikation dieses Clusters gezeigt.

A.2.2 Methoden

A.2.2.1 Synthese der größenselektierten Goldcluster

Synthese von Au_{25} -Clustern. Für die Synthese der Au_{25} -Cluster wurde die folgende Methode verwendet:

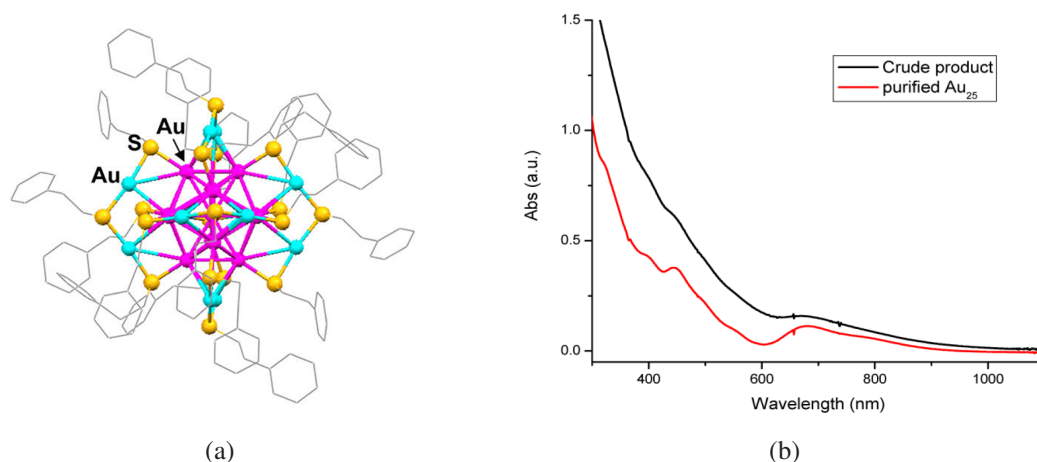


Abbildung A.14: (a) Strukturmodell des von Liganden geschützten Au₂₅-Clusters (b) Charakteristisches UV-Spektrum Au₂₅-Clusters (Abbildungen übernommen aus [204] und [203]).

1. 40 - 60 mg $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (= Masse m_1) werden in einen Rundkolben gegeben
2. Zugabe von 1,16 Moläquivalenten TOAB (Tetraoctylammoniumbromid) (= Masse m_2 ;

$$m_2 = \frac{m_1 \cdot 547 \text{ g/mol}_{\text{TOAB}} \cdot 1,16}{411 \text{ g/mol}_{\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}}$$
)
3. Zugabe von 10 - 15 ml THF (Tetrahydrofuran) und für ca. 15 Minuten bei 600 rpm rühren
4. Zugabe von 5 Moläquivalenten $\text{HSC}_2\text{H}_4\text{Ph}$ (Phenylethanthiol) mit einer Spritze (= Masse m_3 ; $m_3 = \frac{m_1 \cdot 138 \text{ g/mol}_{\text{HSC}_2\text{H}_4\text{Ph}} \cdot 5}{411 \text{ g/mol}_{\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}}$)
5. Mischung für ca. 40 Minuten bei 600 rpm rühren, bis diese klar wird (mit einem leichten Gelbstich), danach wird auf 200 rpm reduziert
6. Schnelle Zugabe von 10 Moläquivalenten NaBH_4 (Natriumborhydrid) gelöst in ca. 5 ml kaltem Wasser (Die Lösung wurde vor der Verwendung ca. 1 Stunde in das Eisfach eines Kühlschranks gelegt) (= Masse m_4 ; $m_4 = \frac{m_1 \cdot 38 \text{ g/mol}_{\text{NaBH}_4} \cdot 10}{411 \text{ g/mol}_{\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}}$) und anschließend direkt wieder auf 600 rpm erhöhen.
7. Warten für ca. 3 bis 6 Stunden, wobei nach ca. 3 Stunden damit begonnen wurde, das UV-Spektrum auf die typischen Au₂₅-Signale bei 680, 450 und 400 nm hin zu untersuchen
8. Zeigen sich die charakteristischen Signale, wird das THF im Rotavapor verdampft.

9. Dann wird der Rückstand mit Methanol im Ultraschallbad gewaschen (Au_{25} -Cluster lösen sich nicht in Methanol) und anschließend für 3 Minuten bei 8.000 rpm in die Zentrifuge gegeben.
10. Das Methanol wird verworfen und der Vorgang wird 2 bis 4 mal wiederholt, um den Rückstand gründlich zu reinigen.
11. Dann wird der Rückstand in Acetonitril mit Hilfe des Ultraschallbads aufgelöst und anschließend für 5 Minuten bei 10.000 rpm in die Zentrifuge gegeben (Au_{25} -Cluster lösen sich in Acetonitril).
12. Der Rückstand wird verworfen und das Acetonitril (bräunliche Lösung) im Rotavapor verdampft. In diesem Schritt wird eine Reinheit der Au_{25} -Cluster von ca. 85 % erreicht.
13. Für eine höhere Reinheit wird das Waschen mit Acetonitril wiederholt (Auflösen, Zentrifugieren, Verdampfen).
14. Dann wird der Waschvorgang mit Dichlormethan (DCM) durchgeführt (Auflösen, Zentrifugieren, Verdampfen). Die Au_{25} -Cluster lösen sich in DCM und der Rückstand kann verworfen werden.
15. Abschließend werden die Au_{25} -Cluster aus dem Rundkolben des Rotavapors mit DCM gelöst. Die Lösung wird für die Lagerung in ein Schnappdeckelglas gegeben und an der Luft getrocknet.

Synthese von Au_{144} -Clustern. Für die Synthese der Au_{144} -Cluster wurde die folgende Methode verwendet:

1. 40 - 60 mg $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (= Masse m_1) werden in einen Rundkolben gegeben
2. Zugabe von 1,16 Moläquivalenten TOAB (Tetraoctylammoniumbromid) (= Masse m_2 ;
$$m_2 = \frac{m_1 \cdot 547 \text{ g/mol}_{\text{TOAB}} \cdot 1,16}{411 \text{ g/mol}_{\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}}$$
)
3. Zugabe von 10 - 15 ml Methanol und für ca. 15 Minuten bei 600 rpm rühren
4. Zugabe von 5 Moläquivalenten $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}$ (Hexanthiol) mit einer Spritze (= Masse m_3 ; m_3
$$= \frac{m_1 \cdot 118 \text{ g/mol}_{\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}} \cdot 5}{411 \text{ g/mol}_{\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}}$$
)
5. Mischung für ca. 30 Minuten bei 600 rpm rühren, bis diese weiß wird, danach wird auf 200 rpm reduziert

6. Schnelle Zugabe von 10 Moläquivalenten NaBH_4 (Natriumborhydrid) gelöst in ca. 5 ml kaltem Wasser (die Lösung wurde vor der Verwendung ca. 1 Stunde in das Eisfach eines Kühlschranks gelegt) (= Masse m_4 ; $m_4 = \frac{m_1 \cdot 38 \text{ g/mol}_{\text{NaBH}_4} \cdot 10}{411 \text{ g/mol}_{\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}}$) und anschließend direkt wieder auf 600 rpm erhöhen
7. Warten für ca. 6 Stunden
8. Die Suspension wird nun für 3 Minuten bei 8.000 rpm in die Zentrifuge gegeben. Das Methanol wird verworfen.
9. Der Rückstand wird dann in Methanol mit Hilfe des Ultraschallbads gewaschen und dann wieder zentrifugiert (3 Minuten bei 8.000 rpm). Das Methanol wird verworfen und dieser Schritt wird 1 bis 3 mal wiederholt.
10. Das Waschen wird mit Aceton wiederholt, bis das verworfene Aceton klar bleibt.
11. Im letzten Schritt wird mit DCM gewaschen (Au_{144} löst sich in DCM), zentrifugiert (Rückstand wird verworfen) und im Rotavapor verdampft.
12. Gelöst in DCM wird im UV-Spektrometer auf ein charakteristisches Signal bei 710 und 510 nm geprüft. Sind diese Signale zu sehen, dann war die Synthese erfolgreich.
13. Abschließend werden die Au_{144} -Cluster aus dem Rundkolben des Rotavapors mit DCM gelöst. Die Lösung wird für die Lagerung in ein Schnappdeckelglas gegeben und an der Luft getrocknet.

Synthese von Goldnanopartikeln mit einer Größe von 2-3 nm. Für die Synthese der $\text{Au}_{2-3\text{nm}}$ -Cluster wurde die folgende Methode verwendet:

1. 80 mg $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (= Masse m_1) werden in einen Rundkolben gegeben
2. Zugabe von 1,16 Moläquivalenten TOAB (Tetraoctylammoniumbromid) (= Masse m_2 ; $m_2 = \frac{m_1 \cdot 547 \text{ g/mol}_{\text{TOAB}} \cdot 1,16}{411 \text{ g/mol}_{\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}}$)
3. Zugabe von 10 - 15 ml Toluol und 5 ml demin. Wasser und für ca. 20 Minuten bei 600 rpm rühren
4. Zugabe von 3 Moläquivalenten $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}$ (Hexanthiol) mit einer Spritze (= Masse m_3 ; $m_3 = \frac{m_1 \cdot 118 \text{ g/mol}_{\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}} \cdot 3}{411 \text{ g/mol}_{\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}}$)
5. Mischung für ca. 30 Minuten bei 600 rpm rühren, bis diese weiß wird, danach wird auf 200 rpm reduziert

6. Schnelle Zugabe von 10 Moläquivalenten NaBH_4 (Natriumborhydrid) gelöst in ca. 5 ml kaltem Wasser (Die Lösung wurde vor der Verwendung ca. 1 Stunde in das Eisfach eines Kühlschranks gelegt) (= Masse m_4 ; $m_4 = \frac{m_1 \cdot 38 \text{ g/mol}_{\text{NaBH}_4} \cdot 10}{411 \text{ g/mol}_{\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}}$) und anschließend direkt wieder auf 600 rpm erhöhen
7. Warten für ca. 6 Stunden dann wird das Toluol im Rotavapor verdampft
8. Der Rückstand wird dann in Methanol mit Hilfe des Ultraschallbads gewaschen und dann zentrifugiert (3 Minuten bei 8.000 rpm). Das Methanol wird verworfen und dieser Schritt wird 2 bis 4 mal wiederholt.
9. Das Waschen wird mit Aceton wiederholt, bis das verworfene Aceton klar bleibt.
10. Im letzten Schritt wird mit DCM gewaschen (Goldnanopartikel lösen sich in DCM), zentrifugiert (Rückstand wird verworfen) und im Rotavapor verdampft.
11. Gelöst in DCM wird im UV-Spektrometer auf ein breites Signal bei 500 nm geprüft.
12. Abschließend werden die $\text{Au}_{2-3\text{nm}}$ -Cluster aus dem Rundkolben des Rotavapors mit DCM gelöst. Die Lösung wird für die Lagerung in ein Schnappdeckelglas gegeben und an der Luft getrocknet.

Beschichtung von Aktivkohle mit Goldnanopartikeln. Um die Gold-Cluster für die Direkt-synthese von H_2O_2 zu nutzen wurde an der Entwicklung von beschichteten Katalysatoren gearbeitet. Dafür wurde eine definierte Menge der Goldnanopartikel in ausreichend DCM gelöst. Danach wurde entsprechend der gewünschten Beladung Aktivkohle (Sigma Aldrich Darco G60) in die Lösung gegeben. Die Suspension wurde abschließend im Rotavapor getrocknet.

Beschichtung des Mikrokanals mit Goldnanopartikeln. Für die Beschichtung des Mikrokanals wurden 10 mg des vorbereiteten Au_{25} in wenigen ml DCM gelöst und mit einer Pipette in den Mikrokanal (0,125 mm Tiefe und 1 mm Breite) gegeben. Anschließend wurde die Mikrokanalplatte an der Luft getrocknet, das Ergebnis ist oben in Abbildung A.15 dargestellt. Nach einem Reaktionstest wurde die Platte dann in Luft bei 250°C für 1 Stunde ausgeheizt [205], um den Liganden zu entfernen (Abbildung A.15 unten).

A.2.2.2 Katalysatorcharakterisierung

Die Goldnanopartikel und die Katalysatoren wurden im Laufe der Arbeiten am DICP mittels (S)TEM-Aufnahmen untersucht. Mit Hilfe der Software ImageJ [177] wurde die Partikelgrößenverteilung bestimmt, indem händisch ca. 100 Partikel ausgemessen wurden.

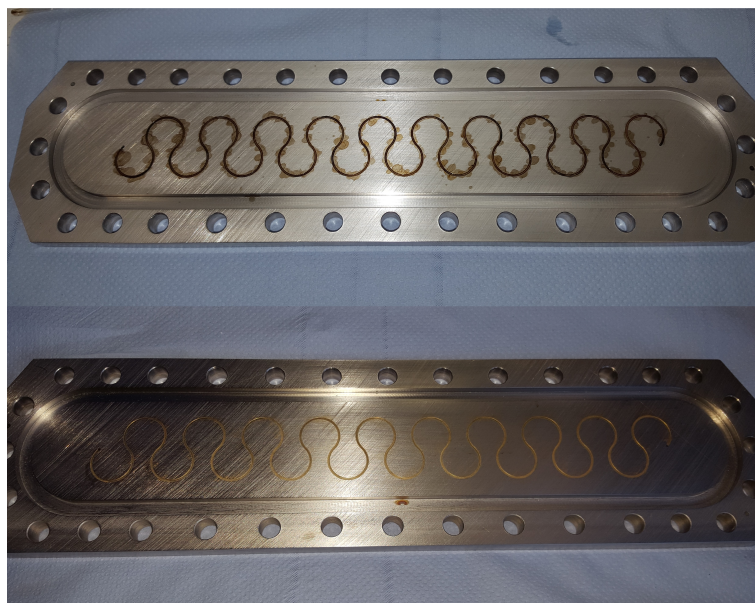


Abbildung A.15: Beschichtete Mikrokanalplatte: oben: unbehandelte Beschichtung; unten: ausgeheizte Beschichtung.

A.2.2.3 Experimentelle Untersuchung in Batch-Experimenten

Die Goldnanopartikel wurden mittels eines Batch-Aufbaus auf Aktivität für die Direktsynthese von H_2O_2 untersucht. Dafür wurden 16,8 g Methanol und 8,7 g demineralisiertes Wasser und 100 mg des Katalysators zusammen mit einem Rührfisch in einen Autoklaven gegeben. Der Autoklav wurde dann mit einer Gasmischung bestehend aus 3 Vol.-% H_2 und 3 Vol.-% O_2 in N_2 gespült, bevor ein Druck von 40 bar aufgebaut wurde. Durch Einschalten des Magnetrührers wurde die Reaktion gestartet. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung A.16 schematisch dargestellt. Im Abstand mehrerer Stunden wurden Proben über ein Steigrohr dem Autoklaven entnommen und nach der Ceriumsulfat-Methode analysiert (diese ist in Abschnitt A.1.3.3 beschrieben). Nach 12-15 Stunden wurde das Experiment abgebrochen.

A.2.2.4 Experimentelle Untersuchung im mikrostrukturierten Membranreaktor

Für die reaktionstechnische Untersuchung der Gold-Beschichtung im mikrostrukturierten Membranreaktor wurde ein Versuch am IMVT/KIT an der Laboranlage, wie beschrieben in Abschnitt 5.2, durchgeführt. Als mikrostrukturierte Platte wurde die oben beschriebene beschichtete Platte eingebaut. Es wurde ein Versuch bei 10 bar mit einem H_2/O_2 -Verhältnis von 1 mit demineralisiertem Wasser mit 5 mM NaBr bei einer Flussrate von 0,1 ml/min durchgeführt. Dabei wurde der Produktstrom mittels der FIA über einen Zeitraum von 15 Stunden bei

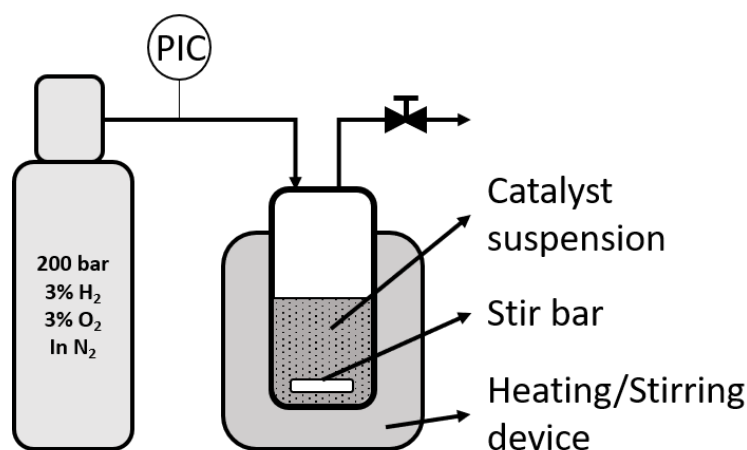


Abbildung A.16: Aufbau des Batch-Experiments zur Untersuchung der Direktsynthese von H₂O₂ im Autoklaven.

der frisch präparierten Platte und über 3,5 Stunden im Falle der ausgeheizten Platte auf die Bildung von H₂O₂ beobachtet.

A.2.3 Ergebnisse und Diskussion

A.2.3.1 Synthese der Goldcluster und Beschichtung von Aktivkohle und Mikrokanal

Für die spätere Durchführung der Reaktion wurde nach der erfolgreichen Synthese und der Prüfung auf das Vorhandensein der Signale im UV-Spektrum versucht, die Nanopartikel durch Imprägnierung auf Aktivkohlepartikeln zu tragen. Es wurde ein erster Katalysator mit 0.2 Gew.-% Au₂₅ auf Kohlenstoff hergestellt. Eine TEM-Aufnahme zeigte gleichmäßig verteilte Goldatome auf der Oberfläche des Kohlenstoffs. Zudem konnte das Au₂₅-Cluster mit einer STEM-Aufnahme der gleichen Probe nachgewiesen werden. Zudem wurde ein Katalysator mit 10 Gew.-% Au₂₅ auf Kohlenstoff erfolgreich hergestellt. Eine Auswertung der Partikelgrößenverteilung hat für den 10 Gew.-% Au₂₅/C gezeigt, dass das Gold mit Partikeln mit einem Durchmesser von 0,5 bis 2 nm vorliegt, wobei der mittlere Durchmesser bei ca. 1,5 nm liegt (siehe Abbildung A.18). Die Au₁₄₄-Partikel und auch die Goldpartikel mit 2 bis 3 nm Größe konnten zunächst jedoch nicht auf dem Kohlenstoff nachgewiesen werden. Durch Variation der bei der Synthese verwendeten Liganden konnte dann allerdings gezeigt werden, dass die Fähigkeit der Adsorption des Golds auf der Aktivkohle maßgeblich durch den verwendeten Liganden bestimmt wird. Auf diese Weise konnten auch Goldnanopartikel mit 2 bis 3 nm auf der Aktivkohle nachgewiesen werden, indem Phenylethanthiol als Ligand verwendet wurde. Eine erfolgreiche Synthese des Au₁₄₄-Clusters mit Phenylethanthiol als Liganden ist

nicht gelungen. In Abbildung A.17 werden TEM-Aufnahmen erfolgreich geträgerter Proben gezeigt.

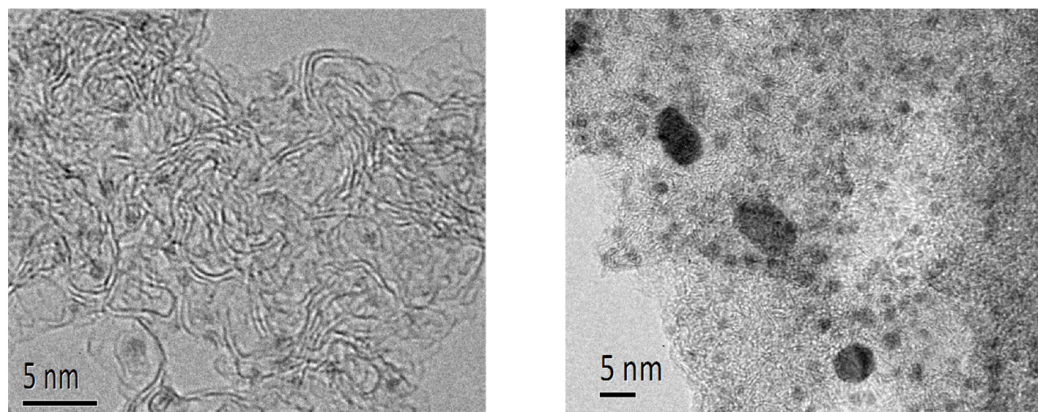


Abbildung A.17: TEM-Aufnahmen von geträgerten Gold-Katalysatoren, links: 10 Gew.-% Au₂₅/C, rechts: 10 Gew.-% Au_{2-3nm}/C.

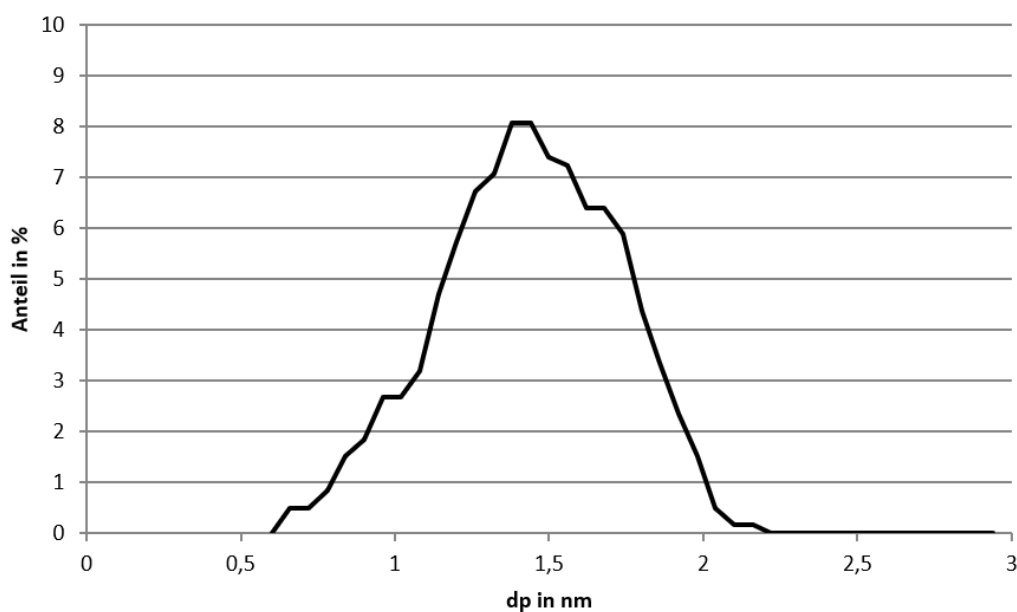


Abbildung A.18: Partikelgrößenverteilung des 10 Gew.-% Au₂₅/C-Katalysators.

A.2.3.2 Reaktionstechnische Untersuchungen

Bei dem Au₂₅/C-Katalysator mit 0.2 Gew.-% Au konnte keine Aktivität für die Reaktion im Batchversuch nachgewiesen werden. Daher wurde im nächsten Schritt versucht den Goldanteil zu erhöhen. Dafür wurde ein 10 Gew.-% Au₂₅/C und ein 10 Gew.-% Au_{2-3nm}/C-Katalysator

hergestellt. Aufnahmen mit einem TEM haben gezeigt, dass bei diesen hohen Gewichtsanteilen im Falle der Au₂₅-Cluster nach wie vor Oberflächen mit gleichmäßiger Verteilung der gewünschten Goldpartikel entstehen, ohne dass diese agglomeriert sind. Im Falle der Au_{2-3nm}-Cluster wurden jedoch größere Goldpartikel unter dem TEM sichtbar. Durch Variation der Imprägnierungszeit und Vergleich mit ungeträgerten Goldnanopartikeln konnte die Agglomeration auf die Dauer der Imprägnierung zurückgeführt und damit eine geringere Stabilität des Au_{2-3nm}-Clusters im Vergleich zum Au₂₅-Cluster im verwendeten Lösemittel gezeigt werden. Dem Au₂₅/C-Katalysator mit 10 Gew.-% Au konnte qualitativ eine Aktivität im Batchversuch nachgewiesen werden, aber die Menge an produziertem Wasserstoffperoxid war zu gering, um diese sicher quantifizieren zu können. Verantwortlich waren dafür wahrscheinlich die durch die Synthese noch vorhandenen Liganden, die einen Großteil der Goldoberfläche belegen und dafür die für die Reaktion verfügbare Fläche stark verringert haben. Daher soll die Katalysatorsynthese am IMVT weitergeführt werden, um eine Methodik zur Entfernung der Liganden unter Beibehaltung der Nanopartikelgröße zu entwickeln.

Die Synthese der Au₂₅-Cluster konnte erfolgreich am IMVT/KIT durchgeführt werden. Die Gold-Cluster wurden anschließend erfolgreich für die Beschichtung eines Mikrokanals für den mikrostrukturierten Membranreaktor verwendet. In dem Experiment zur Untersuchung der Aktivität der Beschichtung konnte allerdings kein H₂O₂ nachgewiesen werden, weder im frisch präparierten, noch im wärmebehandelten Zustand. Die Entfernung der Liganden durch die Wärmebehandlung kann als erfolgreich eingestuft werden, da die goldene Farbe auf eine reine Metalloberfläche schließen lässt. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Beschichtung der Wand des Mikrokanals und eine anschließende Wärmebehandlung eine zu geringe Oberfläche erzeugt, um eine messbare Aktivität zu erzielen.

A.2.4 Zusammenfassung

In den Arbeiten am DICP konnten Au₂₅-Cluster, Au₁₄₄-Cluster und Au_{2-3nm}-Cluster erfolgreich hergestellt werden. Die Beschichtung von Aktivkohle mit den Gold-Clustern hat auf Anhieb nur mit dem Au₂₅-Cluster funktioniert und es konnte ein Katalysator mit bis zu 10 Gew.-% Au₂₅/C hergestellt werden. Au₁₄₄-Cluster und Au_{2-3nm}-Cluster waren zunächst aufgrund des verwendeten Liganden nicht für die Beschichtung von Kohlenstoff geeignet. Durch Einsatz von Phenylethanthiol als Ligand konnte dies für die Au_{2-3nm}-Cluster gelöst werden und es wurde ein Katalysator mit 10 Gew.-% Au_{2-3nm}/C erfolgreich hergestellt. Jedoch wurde neben den eigentlichen Gold-Clustern auch größere Agglomerate auf der Kohlenstoffoberfläche gefunden. Eine Synthese von Au₁₄₄-Clustern mit Phenylethanthiol ist nicht gelungen. Bei den reaktionstechnischen Experimenten konnte lediglich dem Katalysator mit 10 Gew.-%

% Au₂₅ qualitativ eine Aktivität zur Bildung von Wasserstoffperoxid in Batchexperimenten am DICP nachgewiesen werden. Eine Beschichtung eines Mikrokanals mit 10 Gew.-% Au₂₅-Clustern konnte erfolgreich am IMVT/KIT durchgeführt werden, jedoch konnte keine Aktivität nachgewiesen werden, auch nicht nach der Entfernung der Liganden durch eine Wärmebehandlung. Ein weiterer Entwicklungsschritt könnte daher die Imprägnierung eines porösen und für die Wärmebehandlung stabilen Trägermaterials sein, um einen aktiven Katalysator mit großer Oberfläche zu erhalten.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | Konzept der alternierenden Dosierung über eine Membran in einen Mikrokanal (Abbildung aus [7] übernommen). | 3 |
| 2.1 | Reaktionsschritte im Anthrachinon-Verfahren (Lizenzfreie Abbildung von wikipedia.org). | 5 |
| 2.2 | Produktion von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinon-Verfahren (Abbildung übernommen aus [9]). | 6 |
| 2.3 | Reaktionsnetzwerk und -enthalpien der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid (Abbildung übernommen aus [7]). | 6 |
| 2.4 | Montage von HAADF (High-Angle Annular Dark Field) Aufnahmen von Edwards et al. (Spalte 1), Au-Kartierung (Spalte 2), Pd-Kartierung (Spalte 3) und rekonstruierte RGB-Überlagerung (Spalte 4; Au blau; Pd grün) für kalziniertes AuPd/C (Reihe 1), kalziniertes AuPd/TiO ₂ (Reihe 2) und kalziniertes AuPd/Al ₂ O ₃ (Reihe 3) (Abbildung übernommen aus [29]). | 9 |
| 2.5 | Schematischer Mechanismus der Direktsynthese von H ₂ O ₂ aus den Elementen auf Katalysatoren von Ouyang et al. mit a) reinem Pd, b) Pd-Ensembles und c) Pd-Monomeren (Abbildung übernommen aus [48]). | 10 |
| 2.6 | Schema der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid an der Grenzschicht zwischen Pd und PdO von Ouyang et al. a) Strukturmodell eines Pd/TiO ₂ -Katalysators b) Reaktionsmechanismus an der Pd-PdO-Grenzschicht. (Abbildungen übernommen aus [52]) | 12 |
| 2.7 | Reaktionsmechanismus der Direktsynthese von H ₂ O ₂ auf Au ₁₂ von Grabow et al.. Die roten und blauen Nummern neben den Pfeilen geben E _a und ΔE für jeden Schritt in eV an. Das Gewicht der Pfeile ist mit der berechneten Turnover Frequency (TOF) jedes Elementarschrittes skaliert. Kinetisch nicht relevante Schritte wurden nicht aufgeführt. (Abbildung übernommen aus [59]) | 14 |
| 2.8 | Experimenteller Aufbau zur Untersuchung der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid von Garcia-Serna et al.. Hauptkomponenten, E1: Massendurchflussregler, E2: HPLC-Pumpe, E3: Massendurchflussregler, E4: Reaktor, E7: Entspannungsbehälter. (Abbildung übernommen aus [3]). | 14 |

| | | |
|------|--|----|
| 2.9 | TEM-Aufnahmen von (a) Pd@SiO ₂ , (b) Pd@SiO ₂ @ZrO ₂ , (c) Pd@void@ZrO ₂ und STEM-Aufnahmen und EDX-Ergebnisse von (d) Pd@void@ZrO ₂ . (Abbildung übernommen aus [85]) | 18 |
| 2.10 | Katalytische Aktivität von Pd/Cs zur Direktsynthese von H ₂ O ₂ (Abbildung übernommen aus [86]). | 19 |
| 2.11 | Schematische Darstellung von Pd-Membran-Katalysatoren und des Membranreaktors von Choudhary et al. für die Direktsynthese von H ₂ O ₂ . a) Membran-Kreislaufreaktor mit Flüssigzyklisierung. b) Querschnitt des Membranreaktors und des Membran-Katalysators (1: Membranreaktorwand, 2: tubularer Membran-Katalysator, 2a: tubularer Membran-Trägermaterial mit α - oder γ -Alumina (200 nm), 2b: Pd-Ag-Legierung auf α - oder γ -Alumina, 2c: Pd-Film, 2d: hydrophobe Polymermembran (permeabel für Gase), LM: flüssiges Medium (0,02 M H ₂ SO ₄); Fläche der metallischen Membran = 50 cm ²). (Abbildung übernommen aus [73]) | 21 |
| 2.12 | Schematische Darstellung des Konzepts eines katalytischen Membrandiffusors [110] mit asymmetrischer Membranstruktur. Ein grobporöser Träger, ein oder mehrere Zwischenschichten mit abnehmendem Porendurchmesser und eine dünne, feinporöse Oberflächenschicht mit Katalysator in hochdisperser Form. (Abbildung übernommen aus [90]) | 23 |
| 2.13 | Experimenteller Aufbau für die kontinuierliche Direktsynthese von H ₂ O ₂ mit CO ₂ als mobiler Phase und Ethanol als Co-Lösemittel (Abbildung übernommen aus [115]). | 25 |
| 2.14 | Übersicht über den aus Glas hergestellten Mikroreaktor von Inoue et al. mit 8 parallelen Katalysator-Schüttungen und den Details zu der Struktur (Abbildung übernommen aus [143]). | 27 |
| 2.15 | Schema einer O ₂ /H ₂ -Brennstoffzelle für die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid in einer neutralen, halid-freien Lösung von Yamanaka et al. (Abbildung übernommen aus [148]). | 29 |
| 3.1 | Prinzip des tubularen katalytischen Membrankontaktors von Pashkova et al. (Abbildung übernommen aus [158]). | 31 |
| 3.2 | Einphasenmodell zur Beschreibung von Lösevorgängen in CFD-Simulationen. . . | 32 |
| 3.3 | Zweidimensionale achsensymmetrische Modellgeometrie und Dimensionen zur Simulation des katalytischen Membrankontaktors: (1) Symmetrieachse (2) Einlaufzone (3) Kanal / Glasperlenbett (4) Membran- / Reaktionszone (5) Auslaufzone (Abbildung übernommen aus [158]). | 33 |

| | | |
|-----|---|----|
| 3.4 | Simulierte und experimentelle H_2O_2 -Konzentrationen und simulierte Wasserstoffumsätze am Reaktoraustritt für Methanol als Lösemittel und variierende Flussraten: gefüllte Symbole - ohne Glasperlenbett, leere Symbole - mit Glasperlenbett; Kreise - simulierte H_2O_2 -Konzentrationen, Quadrate - simulierte Wasserstoffumsätze, Dreiecke - Experimente mit Pd/C- Al_2O_3 Membran (publiziert in [91]), Karos - Experimente mit Pd- TiO_2 (7 ml/min: nicht publiziert, 13.5 ml/min: publiziert in [91])(Abbildung übernommen aus [158]). | 35 |
| 3.5 | Simulierte und experimentelle H_2O_2 -Konzentrationen und simulierte Wasserstoffumsätze am Reaktoraustritt für Wasser als Lösemittel und variierende Flussraten: gefüllte Symbole - ohne Glasperlenbett, leere Symbole - mit Glasperlenbett; Kreise - simulierte H_2O_2 -Konzentrationen, Quadrate - simulierte Wasserstoffumsätze, Dreiecke - Experimente mit Pd- Al_2O_3 -Membran (publiziert in [91]), Karos - Experimente mit Pd- TiO_2 (publiziert in [91])(Abbildung übernommen aus [158]). | 36 |
| 3.6 | Eduktkonzentration und H_2O_2 -Bildungsrate über die dimensionslose Membrantiefe an unterschiedlichen Punkten der dimensionslosen Membranlänge ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$)(publiziert in [91])(Abbildung übernommen aus [158]). | 37 |
| 4.1 | Explosionszeichnung des flexiblen „F3-Factory“-Laborreaktors (links) und der mikrostrukturierte Platten mit verschiedenen Kanalgeometrien (rechts) (Abbildung übernommen aus [7]). | 42 |
| 4.2 | Reaktor mit integriertem Mischer und PMMA-Deckel zur Untersuchung der Strömung von Suspensionen (Abbildung übernommen aus [7]). | 43 |
| 4.3 | Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zum Betrieb des mikrostrukturierten Membranreaktors (Abbildung aus [7] übernommen). | 44 |
| 4.4 | Vereinfachung der dreidimensionalen Reaktorgeometrie (Abbildung aus [7] übernommen). | 46 |
| 4.5 | Konzept der alternierenden Dosierung über eine Membran in einen Mikrokanal (Abbildung aus [7] übernommen). | 48 |
| 4.6 | Simulierte H_2/O_2 -Verhältnisse für eine gegenüberliegende Dosierung (links) und eine alternierende Dosierung (rechts), gerechnet mit: 0,5 mm Kanalhöhe, 5 mm Dosierlänge für die alternierende Dosierung, 0,05 m/s Strömungsgeschwindigkeit und einer Katalysatorkonzentration von 1 gPd/L. In den freien Flächen übersteigt das H_2/O_2 -Verhältnis einen Wert von 2 (Abbildung aus [7] übernommen). | 49 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.7 | Linke Abbildung: Simulierte H_2O_2 -Selektivität (basierend auf H_2 -Umsatz) (Gefüllte Symbole) und H_2 -Umsatz (Leere Symbole). Rechte Abbildung: Simulierte H_2O_2 -Konzentration für verschiedene Flussraten des Lösemittels (Karas: 0,01 m/s, Rechtecke: 0,05 m/s, Kreise: 0,1 m/s) and für verschiedene Drücke. Eigenschaften: angenommene Katalysatorsuspension mit 1 g Pd/L, alternierende Dosierung, 5 mm Dosierlänge, 500 mm Kanallänge (100 Dosierungen, 50 H_2 , 50 O_2), 0,25 mm Kanalhöhe, Wasser als Lösemittel, Werte gemittelt angegeben für den Kanalaustritt. (Abbildung aus [7] übernommen) | 50 |
| 4.8 | Design des mikrostrukturierten Membranreaktors (Abbildung übernommen aus [7]). | 51 |
| 4.9 | Linke Abbildung: Simulierte H_2O_2 -Ausbeute (leere Symbole) und simulierte H_2O_2 -Konzentration (gefüllte Symbole) für Ergebnisse des zweidimensionalen (Quadrate) und dreidimensionalen (Kreise) Modells des mikrostrukturierten Membranreaktors aus Abbildung 4.8. Rechte Abbildung: Schema und Dimensionen der zwei- und dreidimensionalen Modellgeometrie. Eigenschaften: Gesamtdruck von 40 bar, Wasser als Lösemittel und eine Katalysatorkonzentration von 1 g Pd/L. (Abbildung übernommen aus [7]) | 52 |
| 4.10 | Komponenten des mikrostrukturierten Membranreaktors (Abbildung übernommen aus [7]). | 52 |
| 4.11 | Konzentrationsprofile von H_2 in der O_2 -Gaszone und von O_2 in der H_2 -Gaszone. Eigenschaften: keine Reaktion, 5 ml/min Gasvolumenstrom, 2 ml/min Flussrate des Lösemittels, 100 bar Gesamtdruck und Wasser als Lösemittel. (Abbildung übernommen aus [7]) | 54 |
| 4.12 | Maximale Gehalte in Vol.-% von H_2 in der O_2 -Gaszone (leere Symbole) und O_2 in der H_2 -Gaszone (gefüllte Symbole) bei 100 bar, ohne Reaktion und mit Wasser als Lösemittel für verschiedene Flussraten der Gas- und Flüssigphase (Abbildung übernommen aus [7]). | 55 |
| 4.13 | Bild des geöffneten Reaktors nach dem „Proof of concept“-Experiment. Zu sehen sind Katalysatorpartikel auf der Membran, wahrscheinlich entstanden durch Beipässe zwischen Membran und mikrostrukturierter Platte (Bild übernommen aus [7]). | 55 |
| 4.14 | Transparenter PMMA-Deckel montiert auf die mikrostrukturierte Platte. Zu sehen sind Sedimente der Pd/C-Partikel im mäanderförmigen Mikrokanal (mit 0.3 Gew.-% Katalysator in Wasser bei 1,75 ml/min. (Abbildung übernommen aus [7]) . . . | 56 |

| | | |
|-----|--|----|
| 5.1 | Skizze (Draufsicht) der meanderförmigen Mikrokanalgeometrie und die relative Position der beiden, den Kanal berührenden, Membranflächen (Abbildung übernommen aus [171]). | 59 |
| 5.2 | (a) Schema des Querschnitts des Membranrahmens und (b) ein Foto, das die Unterseite des zusammengebauten Membranrahmens mit einer 15 μm dicken Nafion TM -Membran nach dem Ausbau zeigt (An der Oberfläche der Membran ist ein Abdruck der Meanderstruktur des Mikrokanals zu erkennen; die Abbildung wurde aus [171] übernommen). | 60 |
| 5.3 | Vereinfachtes Schema des experimentellen Aufbaus zur kontinuierlichen Durchführung der Direktsynthese mit Massendurchflussreglern (MFC), Druckreglern (PIC) und Fließinjektionsanalyse (FIA) (Abbildung übernommen aus [171]. . . . | 61 |
| 5.4 | Fotos und Schema der verschiedenen Varianten zur Katalysatorintegration: Pd/C Mikrokanalfestbett (a), Pd/TiO ₂ Mikrokanalfestbett (b), Pd/TiO ₂ Festbett hinter dem Membranmodul (c) und Pd/TiO ₂ Beschichtung im Mikrokanal (d) (Abbildung übernommen aus [171]). | 65 |
| 5.5 | H ₂ O ₂ -Konzentration über die Flussrate des Lösemittels für die Mikrokanal-Festbetten in einem 0,5 mm tiefen Mikrokanal mit einer 180 μm Nafion TM -Membran bei 20 bar Systemdruck mit Wasser als Lösemittel: Quadrate: verdünntes Pd/C, 0.15 mM NaBr and 0.15 mM H ₂ SO ₄ (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 1-4); Kreise: Pd/TiO ₂ , 0.15 mM NaBr and 0.15 mM H ₂ SO ₄ (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 5-9); Karos: Pd/TiO ₂ , 4 mM NaBr and 0.15 mM H ₂ SO ₄ (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 10-12). Abbildung übernommen aus [171]. | 66 |
| 5.6 | H ₂ O ₂ -Konzentration über die Flussrate des Lösemittels für verschiedene Katalysatormassen und Varianten der Katalysatorintegration in einem 0,5 mm tiefen Mikrokanal mit einer 180 μm Nafion TM -Membran bei 10 bar Systemdruck mit Wasser und Additiven als Lösemittel: Quadrate: 200 mg Pd/TiO ₂ im PVC-Rohr (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 41-43); Kreise: 100 mg Pd/TiO ₂ im PVC-Rohr (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 38-40); Karos: 50 mg Pd/TiO ₂ im PVC-Rohr (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 44-45); Kreuze: 200 mg Pd/TiO ₂ im Mikrokanal-Festbett (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 13-17). Abbildung übernommen aus [171]. | 67 |
| 5.7 | H ₂ O ₂ -Konzentration (Quadrate) und H ₂ O ₂ -Ausbeute (Karos) aufgetragen über das Partialdruckverhältnis von O ₂ zu H ₂ für Experimente mit Pd/TiO ₂ im Mikrokanal-Festbett in einem 0,5 mm tiefen Kanal und einer 180 μm Nafion TM -Membran bei 10 bar Systemdruck mit Wasser und Additiven als Lösemittel (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 18-24). Abbildung übernommen aus [171]. | 68 |

| | | |
|------|--|----|
| 5.8 | H ₂ O ₂ -Konzentration (Quadrate) und H ₂ O ₂ -Ausbeute (Karas) aufgetragen über die Flussrate des Lösemittels für Experimente mit Pd/TiO ₂ im Mikrokanal-Festbett in einem 0,5 mm tiefen Kanal und einer 180 μm Nafion™-Membran bei 10 bar Systemdruck mit Wasser und Additiven als Lösemittel: Quadrate: p _{O₂} /p _{H₂} = 1 (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 13-17); Karos: p _{O₂} /p _{H₂} = 9 (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 25-28). Abbildung übernommen aus [171]. | 69 |
| 5.9 | H ₂ O ₂ -Konzentration (Leere Symbole) und H ₂ O ₂ -Ausbeute (Ausgefüllte Symbole) aufgetragen über den Systemdruck für Experimente mit Pd/TiO ₂ im Mikrokanal-Festbett in einem 0,5 mm tiefen Kanal und einer 180 μm Nafion™-Membran bei einer Flussrate des Lösemittels von 0,5 ml/min mit Wasser als Lösemittel: Quadrate: 4 mM NaBr, 0,15 mM H ₂ SO ₄ (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 29-33), Karos: keine Additive (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 34-37). Abbildung übernommen aus [171]. | 70 |
| 5.10 | a) H ₂ O ₂ -Konzentration und b) H ₂ O ₂ -Ausbeute aufgetragen über die Flussrate des Lösemittels für Experimente mit 100 mg Pd/TiO ₂ im PVC-Rohr-Festbett bei einem Systemdruck von 10 bar mit Wasser und Additiven als Lösemittel: Quadrate: 0,5 mm Mikrokanal, 30 μm Nafion™-Membran (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 63-64); Kreise: 0,5 mm Mikrokanal, 15 μm Nafion™-Membran (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 54-57); Karos: 3x0,125 mm Mikrokanal, 180 μm Nafion™-Membran (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 46-48); Kreuze: 0,5 mm Mikrokanal, 180 μm Nafion™-Membran (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 38-40). Abbildungen übernommen aus [171]. | 71 |
| 5.11 | a) H ₂ O ₂ -Konzentration und b) H ₂ O ₂ -Ausbeute aufgetragen über die Flussrate des Lösemittels für Experimente mit 100 mg Pd/TiO ₂ im PVC-Rohr-Festbett bei einem Systemdruck von 10 bar mit Wasser und Additiven als Lösemittel: Quadrate: 3x0,125 mm Mikrokanal, 180 μm Nafion™-Membran, 5mM NaBr, pH 3 Pufferlösung (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 49-50); Karos: 3x0,125 mm Mikrokanal, 180 μm Nafion™-Membran, 5 mM NaBr (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 46-48); Kreise: 0,5 mm tiefer Mikrokanal, 30 μm Nafion™-Membran, 5 mM NaBr, 4 mM H ₃ PO ₄ , 25 mM H ₂ SO ₄ (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 65-66); Kreuze: 0,5 mm tiefer Mikrokanal, 30 μm Nafion™-Membran, 5 mM NaBr (Tabelle 5.1 Exp.-Nr. 63-64). Abbildungen übernommen aus [171]. | 72 |
| 6.1 | (a.) Übersicht über den experimentellen Aufbau zur Durchführung der kontinuierlichen Direktsynthese von H ₂ O ₂ und (b.) In-situ-Reaktionszelle für Operando-XAS-Messungen (Abbildung übernommen aus [172]). | 77 |
| 6.2 | Fotos des experimentellen Aufbaus installiert an der PETRA III P65 Strahlenquelle am DESY in Hamburg (Abbildung übernommen aus [172]). | 78 |

| | | |
|------|--|-----|
| 6.3 | XRD-Muster von Proben des frisch präparierten, kalzinierten, reduzierten und gebrauchten 1 Gew.-% Pd-TiO ₂ -Katalysators. Das Referenzmuster wurde der ICSD Datenbank entnommen (Collection code 9161). (Abbildung übernommen aus [172]) | 82 |
| 6.4 | Invertierte STEM-Aufnahmen (910k mag.) des kalzinierten 1 Gew.-% Pd/TiO ₂ (a) nach 0 Minuten (b) nach 5 Minuten im Strahl. Standard STEM-Aufnahmen des reduzierten 1 Gew.-% Pd/TiO ₂ (c) 320k mag. und (d) 640k mag.; und gebrauchter Katalysator nach den In-situ-XAS-Studien bei (e) 450k mag. und (f) 910k mag.. (Abbildung übernommen aus [172]) | 83 |
| 6.5 | Pd-Partikelgrößenverteilung des Pd/TiO ₂ -Katalysators basierend auf den STEM-Analysen: (a) reduzierte Probe und (b) gebrauchte Probe nach den In-situ-XAS-Studien (Abbildung übernommen aus [172]). | 83 |
| 6.6 | H ₂ O ₂ Synthese-Experimente: einzelne Messung der In-situ-XAS-Studien (schwarzer Stern) im Vergleich zu Laborexperimenten. Fehlerbalken für die H ₂ O ₂ -Konzentration zeigen die Standardabweichung. (Abbildung übernommen aus [172]) | 85 |
| 6.7 | (a) XANES und (b) FT k ² -gewichtete EXAFS-Spektren des 1 Gew.-% Pd/TiO ₂ in H ₂ O, in H ₂ /H ₂ O und unter ausgeglichenen Synthesebedingungen (H ₂ /O ₂ -Verhältnis = 0,5-1, Exp. nr. 6, Outlet)(Abbildung übernommen aus [172]). | 88 |
| 6.8 | (a) PdO-Anteil ermittelt aus den XANES-Analysen und (b) gemittelte Koordinationszahl von Pd in Bezug auf die O-Rückstreuung der EXAFS-Modellierung (Abbildung übernommen aus [172]). | 89 |
| 6.9 | XANES-Spektren des aktiven 1 Gew.-% Pd/TiO ₂ (H ₂ /O ₂ -Verhältnis = 0,5-1, Exp. nr. 6, Outlet) im Vergleich zu Pd ⁰ und β-PdH _x (Abbildung übernommen aus [172]). | 90 |
| 6.10 | (a) A/B-Signalverhältnis und (b) Position der Absorptionskante bei einer normierten Absorption von 0,815 der XANES-Spektren des 1 Gew.-% Pd/TiO ₂ unter H ₂ O ₂ -Synthese- und Referenzbedingungen (Abbildung übernommen aus [172]). | 93 |
| 6.11 | Schematische Darstellung der Struktur eines Pd-Nanopartikels an verschiedenen Stufen der Direktsynthese von H ₂ O ₂ beobachtet durch Operando-XAS-Messungen (Abbildung übernommen aus [172]). | 93 |
| 8.1 | Konzept zur Produktion von Wasserstoffperoxid aus den Elementen mittels separaten Sättigermodulen und einem Reaktor. | 101 |
| A.1 | Schematische Darstellung des Prinzips der automatisierten Fließinjektionsanalyse von Wasserstoffperoxid in der Flüssigphase. | 102 |
| A.2 | Fließschema der Fließinjektionsanalyse. | 105 |

| | | |
|------|---|-----|
| A.3 | Beispielhaftes Absorptionssignal für die Injektion einer H ₂ O ₂ -Probe über 70 Sekunden und Wellenlängen zwischen 200 und 850 nm. | 106 |
| A.4 | Injektionsmessungen für eine H ₂ O ₂ -Konzentration von 0,69 mmol/L bei Flussraten von 1/0,75/0,5/0,25 ml/min für beide HPLC-Pumpen. | 107 |
| A.5 | Absorptionssignal über Zeit und Wellenlänge für eine H ₂ O ₂ -Konzentration von 0,69 mmol/L mit 0,25 ml/min für beide HPLC-Pumpen. | 108 |
| A.6 | 0.14/0.69/6.6/72.2 mmol/L Injektionsmessungen; Links: Absorptionssignal über Zeit für eine Wellenlänge von 409 nm; Rechts: Absorptionssignal über Wellenlänge bei dem Signalmaximum bei ca. 28 Sekunden. | 109 |
| A.7 | Titrierte H ₂ O ₂ -Konzentration über berechnetes Signalvolumen für die kalibrierten Messungen aus Tabelle A.1. | 110 |
| A.8 | H ₂ O ₂ -Konzentration eines Langzeitexperiments mit dem mikrostrukturierten Membranreaktor (blau: durch FIA bestimmt; rot: durch Titration bestimmt) über Zeit in Stunden. | 112 |
| A.9 | Absorptionssignal für eine Wellenlänge von 409 nm über Zeit für eine 6,6 mmol/L Injektion bei verschiedenen Probenschleifenvolumen von 5/60/120/240 μL. . . . | 113 |
| A.10 | Probenschleifenvolumen über Signalvolumen für die Probe mit 6,6 mmol/L H ₂ O ₂ | 114 |
| A.11 | Absorptionssignal bei einer Wellenlänge von 409 nm über Zeit für die Probe mit einer H ₂ O ₂ -Konzentration von 72,2 mmol/L für verschiedene Probenschleifenvolumina. | 115 |
| A.12 | Absorptionssignal über Probenschleifenvolumen (korrigiert mit dem Totvolumen) für die Probe mit einer H ₂ O ₂ -Konzentration von 72,2 mmol/L im Vergleich zu den erwarteten bzw. berechneten Werten mit Gleichung A.7. | 116 |
| A.13 | Berechnetes Signalvolumen über die modifizierte Detektionszeit ϑ ; blau: Volumenstrom der HPLC-Pumpe 1 wurde konstant bei 1 ml/min gehalten, Volumenstrom der HPLC-Pumpe 2 wurde im Bereich 1 - 5 ml/min variiert; rot: Volumenstrom der HPLC-Pumpe 2 wurde konstant bei 1 ml/min gehalten, Volumenstrom der HPLC-Pumpe 1 wurde im Bereich 1 - 5 ml/min variiert. | 117 |
| A.14 | (a) Strukturmodell des von Liganden geschützten Au ₂₅ -Clusters (b) Charakteristisches UV-Spektrum Au ₂₅ -Clusters (Abbildungen übernommen aus [204] und [203]). | 120 |
| A.15 | Beschichtete Mikrokanalplatte: oben: unbehandelte Beschichtung; unten: ausgeheizte Beschichtung. | 124 |
| A.16 | Aufbau des Batch-Experiments zur Untersuchung der Direktsynthese von H ₂ O ₂ im Autoklaven. | 125 |
| A.17 | TEM-Aufnahmen von geträgerten Gold-Katalysatoren, links: 10 Gew.-% Au ₂₅ /C, rechts: 10 Gew.-% Au _{2-3nm} /C. | 126 |

A.18 Partikelgrößenverteilung des 10 Gew.-% Au₂₅/C-Katalysators. 126

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|--|-----|
| 2.1 | Industrielle Oxidationsmittel (Tabelle wurde übernommen aus [9]). | 4 |
| 3.1 | Reaktionsgleichungen und kinetische Ansätze übernommen von Pashkova et al. [157] für die Simulation der Direktsynthese von H ₂ O ₂ | 34 |
| 5.1 | Reaktionsbedingungen der Experimente ¹ | 64 |
| 6.1 | Reaktionsbedingungen der Experimente ¹ (Tabelle übernommen aus [172]). . . . | 80 |
| 6.2 | Pd-Partikelgrößenverteilung des Pd/TiO ₂ -Katalysators basierend auf den STEM-Analysen (Tabellenwerte übernommen aus [172]) | 82 |
| 6.3 | Ergebnisse der ICP-OES Metallgehaltanalyse (Tabellenwerte übernommen aus [172]). | 86 |
| 6.4 | Zusammenfassung der Ergebnisse der EXAFS-Modellierung von ausgewählten experimentellen Spektren (Tabelle übernommen aus [172]). | 87 |
| A.1 | Daten und Ergebnisse der Kalibrierung. | 111 |
| A.2 | Daten und Ergebnisse der Variation der Probenschleifenvolumen. | 114 |

Literaturverzeichnis

- [1] R. Hage and A. Lienke. Applications of transition-metal catalysts to textile and wood-pulp bleaching. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(2):206–222, 2006.
- [2] C. Samanta. Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: An overview of recent developments in the process. *Applied Catalysis A: General*, 350(2):133–149, 2008.
- [3] J. García-Serna, T. Moreno, P. Biasi, M.J. Cocero, J.-P. Mikkola, and T. Salmi. Engineering in direct synthesis of hydrogen peroxide: targets, reactors and guidelines for operational conditions. *Green Chemistry*, 16(5):2320–2343, 2014.
- [4] G. Goor, J. Glenneberg, and S. Jacobi. Hydrogen peroxide. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000.
- [5] H. Henkel and W. Weber. Manufacture of hydrogen peroxid., 16. Juni 2013. US Patent 1108752.
- [6] L.W. Gosser and J.-A.T. Schwartz. Catalytic process for making H₂O₂ from hydrogen and oxygen, 19. Januar 1993. CA Patent 1312719 C.
- [7] M. Selinsek, M. Bohrer, B.K. Vankayala, K. Haas-Santo, M. Kraut, and R. Dittmeyer. Towards a new membrane micro reactor system for direct synthesis of hydrogen peroxide. *Catalysis Today*, 268:85–94, 2016.
- [8] J.H. Lunsford. The direct formation of H₂O₂ from H₂ and O₂ over palladium catalysts. *Journal of catalysis*, 216(1-2):455–460, 2003.
- [9] J.M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, and J.L.G. Fierro. Hydrogen peroxide synthesis: an outlook beyond the anthraquinone process. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(42):6962–6984, 2006.
- [10] G. Strukul. *Catalytic oxidations with hydrogen peroxide as oxidant*, volume 9. Springer Science & Business Media, 2013.

- [11] R. Dittmeyer, J.-D. Grunwaldt, and A. Pashkova. A review of catalyst performance and novel reaction engineering concepts in direct synthesis of hydrogen peroxide. *Catalysis Today*, 248:149–159, 2015.
- [12] W.T. Hess. in: J.I. Kroschwitz, M. Howe-Grant (Eds.), *Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley, New York, 4th ed. edition, 1995.
- [13] V. Schröder and K. Holtappels. Explosion characteristics of hydrogen-air and hydrogen-oxygen mixtures at elevated pressures. In *International Conference on Hydrogen Safety*, 2005.
- [14] Solvay Chemicals. HH 056 H₂O₂ passivation procedure, Online: <http://www.solvaychemicals.us>.
- [15] J.K. Edwards, B.E. Solsona, P. Landon, A.F. Carley, A. Herzing, C.J. Kiely, and G.J. Hutchings. Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using TiO₂-supported Au-Pd catalysts. *Journal of Catalysis*, 236(1):69–79, 2005.
- [16] J.K. Edwards, B. Solsona, P. Landon, A.F. Carley, A. Herzing, M. Watanabe, C.J. Kiely, and G.J. Hutchings. Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using Au-Pd/Fe₂O₃ catalysts. *Journal of materials chemistry*, 15(43):4595–4600, 2005.
- [17] J.K. Edwards, A. Thomas, B.E. Solsona, P. Landon, A.F. Carley, and G.J. Hutchings. Comparison of supports for the direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using Au-Pd catalysts. *Catalysis Today*, 122(3-4):397–402, 2007.
- [18] B.E. Solsona, J.K. Edwards, P. Landon, A.F. Carley, A. Herzing, C.J. Kiely, and G.J. Hutchings. Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using Al₂O₃ supported Au-Pd catalysts. *Chemistry of materials*, 18(11):2689–2695, 2006.
- [19] J.K. Edwards, A.F. Carley, A.A. Herzing, C.J. Kiely, and G.J. Hutchings. Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using supported Au-Pd catalysts. *Faraday Discussions*, 138:225–239, 2008.
- [20] R.P. Marin, S. Ishikawa, H. Bahruji, G. Shaw, S.A. Kondrat, P.J. Miedziak, D.J. Morgan, S.H. Taylor, J.K. Bartley, J.K. Edwards, et al. Supercritical antisolvent precipitation of TiO₂ with tailored anatase/rutile composition for applications in redox catalysis and photocatalysis. *Applied Catalysis A: General*, 504:62–73, 2015.

- [21] J. Xu, L. Ouyang, G. Da, Q.-Q. Song, X.-J. Yang, and Y.-F. Han. Pt promotional effects on Pd-Pt alloy catalysts for hydrogen peroxide synthesis directly from hydrogen and oxygen. *Journal of catalysis*, 285(1):74–82, 2012.
- [22] S. Parasher, M. Rueter, and B. Zhou. Nanocatalyst anchored onto acid functionalized solid support and methods of making and using same, 16. Mai 2006. US Patent 7045481 B1.
- [23] M. Rueter. Direct hydrogen peroxide production using staged hydrogen addition, 27. Juni 2006. US Patent 7067103 B2.
- [24] M. Rueter, B. Zhou, and S. Parasher. Process for direct catalytic hydrogen peroxide production, 05. Dezember 2006. US Patent 7144565 B2.
- [25] Z. Zhou, Z. Wu, C. Zhang, and B. Zhou. Methods for manufacturing bi-metallic catalysts having a controlled crystal face exposure, 13. Oktober 2009. US Patent 11537462 A1.
- [26] Z. Zhou, Z. Wu and B. Zhou. Methods for manufacturing supported catalyst from a porous support and a nanocatalyst solution, 15. Dezember 2009. US Patent 11619866 B2.
- [27] Z. Wu, Z. Zhou, M. Rueter, and B. Zhou. Supported nanocatalyst particles manufactured by heating complexed catalyst atoms, 19. Mai 2009. US Patent 11673552 B2.
- [28] S. Parasher, M. Rueter, and B. Zhou. High temperature reduction of hydrogen peroxide catalyst for improved selectivity, 26. Januar 2012. US Patent 20120020872 A1.
- [29] J.K. Edwards and G.J. Hutchings. Palladium and gold-palladium catalysts for the direct synthesis of hydrogen peroxide. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(48):9192–9198, 2008.
- [30] P. Landon, P.J. Collier, A.F. Carley, D. Chadwick, A.J. Papworth, A. Burrows, C.J. Kiely, and G.J. Hutchings. Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using Pd and Au catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(9):1917–1923, 2003.
- [31] S.J. Freakley, Q. He, J.H. Harrhy, L. Lu, D.A. Crole, D.J. Morgan, E.N. Ntainjua, J.K. Edwards, A.F. Carley, A.Y. Borisevich, et al. Palladium-tin catalysts for the direct synthesis of H₂O₂ with high selectivity. *Science*, 351(6276):965–968, 2016.

- [32] P. Tian, L. Ouyang, X. Xu, C. Ao, X. Xu, R. Si, X. Shen, M. Lin, J. Xu, and Y.-F. Han. The origin of palladium particle size effects in the direct synthesis of H_2O_2 : Is smaller better? *Journal of Catalysis*, 349:30–40, 2017.
- [33] S. Wang, K. Gao, W. Li, and J. Zhang. Effect of Zn addition on the direct synthesis of hydrogen peroxide over supported palladium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 531:89–95, 2017.
- [34] M. Nugraha, M.-C. Tsai, J. Rick, W.-N. Su, H.-L. Chou, and B.J. Hwang. Dft study reveals geometric and electronic synergisms of palladium-mercury alloy catalyst used for hydrogen peroxide formation. *Applied Catalysis A: General*, 547:69–74, 2017.
- [35] S. Maity and M. Eswaramoorthy. Ni-Pd bimetallic catalysts for the direct synthesis of H_2O_2 - unusual enhancement of Pd activity in the presence of Ni. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(9):3233–3237, 2016.
- [36] J.K. Edwards, J. Pritchard, M. Piccinini, G. Shaw, Q. He, A.F. Carley, C.J. Kiely, and G.J. Hutchings. The effect of heat treatment on the performance and structure of carbon-supported Au-Pd catalysts for the direct synthesis of hydrogen peroxide. *Journal of catalysis*, 292:227–238, 2012.
- [37] C. Keresszegi, J.-D. Grunwaldt, T. Mallat, and A. Baiker. Liquid phase oxidation of alcohols with oxygen: in situ monitoring of the oxidation state of Bi-promoted Pd/ Al_2O_3 . *Chemical Communications*, (18):2304–2305, 2003.
- [38] J.-D. Grunwaldt, M. Caravati, and A. Baiker. Oxidic or metallic palladium: Which is the active phase in Pd-catalyzed aerobic alcohol oxidation? *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(51):25586–25589, 2006.
- [39] P. Landon, P.J. Collier, A.J. Papworth, C.J. Kiely, and G.J. Hutchings. Direct formation of hydrogen peroxide from H_2/O_2 using a gold catalyst. *Chemical Communications*, (18):2058–2059, 2002.
- [40] P.P. Olivera, E.M. Patrito, and H. Sellers. Hydrogen peroxide synthesis over metallic catalysts. *Surface science*, 313(1-2):25–40, 1994.
- [41] D.H. Wells Jr., W.N. Delgass, and K.T. Thomson. Density functional theory investigation of gold cluster geometry and gas-phase reactivity with O_2 . *The Journal of chemical physics*, 117(23):10597–10603, 2002.

- [42] N.S. Phala, G. Klatt, and E. van Steen. A DFT study of hydrogen and carbon monoxide chemisorption onto small gold clusters. *Chemical physics letters*, 395(1-3):33–37, 2004.
- [43] D.H. Wells Jr., W.N. Delgass, and K.T. Thomson. Formation of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ over a neutral gold trimer: a DFT study. *Journal of Catalysis*, 225(1):69–77, 2004.
- [44] E.M. Fernández, P. Ordejón, and L.C. Balbás. Theoretical study of O₂ and CO adsorption on Au_n clusters (n= 5-10). *Chemical physics letters*, 408(4-6):252–257, 2005.
- [45] M. Okumura, Y. Kitagawa, M. Haruta, and K. Yamaguchi. The interaction of neutral and charged Au clusters with O₂, CO and H₂. *Applied Catalysis A: General*, 291(1-2):37–44, 2005.
- [46] M. Chen, D. Kumar, C.-W. Yi, and D.W. Goodman. The promotional effect of gold in catalysis by palladium-gold. *Science*, 310(5746):291–293, 2005.
- [47] A. Staykov, T. Kamachi, T. Ishihara, and K. Yoshizawa. Theoretical study of the direct synthesis of H₂O₂ on Pd and Pd/Au surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(49):19501–19505, 2008.
- [48] L. Ouyang, G. Da, P. Tian, T. Chen, J. Xu, Y.-F. Han, et al. Insight into active sites of Pd-Au/TiO₂ catalysts in hydrogen peroxide synthesis directly from H₂ and O₂. *Journal of Catalysis*, 311:129–136, 2014.
- [49] T.A. Pospelova and N.I. Kobozev. Palladium catalyzed synthesis of hydrogen peroxide from its elements. ii. active centres of palladium. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 35:262–265, 1961.
- [50] R. Burch and P.R. Ellis. An investigation of alternative catalytic approaches for the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42(2):203–211, 2003.
- [51] A.G. Gaikwad, S.D. Sansare, and V.R. Choudhary. Direct oxidation of hydrogen to hydrogen peroxide over pd-containing fluorinated or sulfated Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂, ThO₂, Y₂O₃ and Ga₂O₃ catalysts in stirred slurry reactor at ambient conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 181(1-2):143–149, 2002.

- [52] L. Ouyang, P. Tian, G. Da, X.-C. Xu, C. Ao, T. Chen, R. Si, J. Xu, and Y.-F. Han. The origin of active sites for direct synthesis of H_2O_2 on Pd/TiO₂ catalysts: Interfaces of Pd and PdO domains. *Journal of Catalysis*, 321:70–80, 2015.
- [53] P. Biasi, J.-P. Mikkola, S. Sterchele, T. Salmi, N. Gemo, Andrey Shchukarev, P. Centomo, M. Zecca, P. Canu, A.-R. Rautio, et al. Revealing the role of bromide in the H_2O_2 direct synthesis with the catalyst wet pretreatment method (CWPM). *AIChE Journal*, 63(1):32–42, 2017.
- [54] R. Arrigo, M.E. Schuster, Z. Xie, Y. Yi, G. Wowsnick, L.L. Sun, K.E. Hermann, M. Friedrich, P. Kast, M. Hävecker, et al. Nature of the N-Pd interaction in nitrogen-doped carbon nanotube catalysts. *ACS Catalysis*, 5(5):2740–2753, 2015.
- [55] R. Arrigo, M.E. Schuster, S. Abate, G. Giorgianni, G. Centi, S. Perathoner, S. Wrabetz, V. Pfeifer, M. Antonietti, and R. Schlögl. Pd supported on carbon nitride boosts the direct hydrogen peroxide synthesis. *ACS Catalysis*, 6(10):6959–6966, 2016.
- [56] A. Plauck, E.E. Stangland, J.A. Dumesic, and M. Mavrikakis. Active sites and mechanisms for H_2O_2 decomposition over Pd catalysts. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(14):E1973–E1982, 2016.
- [57] R. Arrigo, M.E. Schuster, S. Abate, S. Wrabetz, K. Amakawa, D. Teschner, M. Freni, G. Centi, S. Perathoner, M. Hävecker, et al. Dynamics of palladium on nanocarbon in the direct synthesis of H_2O_2 . *ChemSusChem*, 7(1):179–194, 2014.
- [58] T. Deguchi and M. Iwamoto. Kinetics and simulation including mass-transfer processes of direct H_2O_2 synthesis from H_2 and O_2 over Pd/C catalyst in water containing H^+ and Br^- ions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(8):4351–4358, 2011.
- [59] L.C. Grabow, B. Hvolbæk, H. Falsig, and J.K. Nørskov. Search directions for direct H_2O_2 synthesis catalysts starting from Au₁₂ nanoclusters. *Topics in Catalysis*, 55(5-6):336–344, 2012.
- [60] R.B. Rankin and J. Greeley. Trends in selective hydrogen peroxide production on transition metal surfaces from first principles. *ACS Catalysis*, 2(12):2664–2672, 2012.
- [61] Y. Voloshin, R. Halder, and A. Lawal. Kinetics of hydrogen peroxide synthesis by direct combination of H_2 and O_2 in a microreactor. *Catalysis Today*, 125(1-2):40–47, 2007.

- [62] N.M. Wilson and D.W. Flaherty. Mechanism for the direct synthesis of H_2O_2 on Pd clusters: heterolytic reaction pathways at the liquid-solid interface. *Journal of the American Chemical Society*, 138(2):574–586, 2015.
- [63] V. Paunovic, J.C. Schouten, and T.A. Nijhuis. Direct synthesis of hydrogen peroxide using concentrated H_2 and O_2 mixtures in a wall-coated microchannel-kinetic study. *Applied Catalysis A: General*, 505:249–259, 2015.
- [64] N. Gemo, T. Salmi, and P. Biasi. The use of modelling to understand the mechanism of hydrogen peroxide direct synthesis from batch, semibatch and continuous reactor points of view. *Reaction Chemistry & Engineering*, 1(3):300–312, 2016.
- [65] T. Deguchi and M. Iwamoto. Catalytic properties of surface sites on Pd clusters for direct H_2O_2 synthesis from H_2 and O_2 : a DFT study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(36):18540–18548, 2013.
- [66] D.P. Dissanayake and J.H. Lunsford. The direct formation of H_2O_2 from H_2 and O_2 over colloidal palladium. *Journal of Catalysis*, 214(1):113–120, 2003.
- [67] Y. Nomura, T. Ishihara, Y. Hata, K. Kitawaki, K. Kaneko, and H. Matsumoto. Nanocolloidal Pd-Au as catalyst for the direct synthesis of hydrogen peroxide from H_2 and O_2 . *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 1(7):619–621, 2008.
- [68] R. Tu, S. Chen, W. Cao, S. Zhang, L. Li, T. Ji, J. Zhu, J. Li, and X. Lu. The effect of H_2O_2 desorption on achieving improved selectivity for direct synthesis of H_2O_2 over TiO_2 (B)/anatase supported Pd catalyst. *Catalysis Communications*, 89:69–72, 2017.
- [69] S. Sterchele, M. Bortolus, P. Biasi, D. Boström, J.-P. Mikkola, and T. Salmi. Is selective hydrogenation of molecular oxygen to H_2O_2 affected by strong metal-support interactions on Pd/ TiO_2 catalysts? A case study using commercially available TiO_2 . *Comptes Rendus Chimie*, 19(8):1011–1020, 2016.
- [70] S. Abate, K. Barbera, G. Centi, G. Giorgianni, and S. Perathoner. Role of size and pretreatment of Pd particles on their behaviour in the direct synthesis of H_2O_2 . *Journal of Energy Chemistry*, 25(2):297–305, 2016.
- [71] J.K. Edwards, B. Solsona, E. Ntainjua, A.F. Carley, A.A. Herzing, C.J. Kiely, and G.J. Hutchings. Switching off hydrogen peroxide hydrogenation in the direct synthesis process. *Science*, 323(5917):1037–1041, 2009.

- [72] V.R. Choudhary, S.D. Sansare, and A.G. Gaikwad. Hydrophobic multicomponent catalyst useful for direct oxidation of hydrogen to hydrogen peroxide, 12. Februar 2002. US Patent 6346228 B1.
- [73] V.R. Choudhary, A.G. Gaikwad, and S.D. Sansare. Nonhazardous direct oxidation of hydrogen to hydrogen peroxide using a novel membrane catalyst. *Angewandte chemie international edition*, 40(9):1776–1779, 2001.
- [74] T. Ishihara, Y. Ohura, S. Yoshida, Y. Hata, H. Nishiguchi, and Y. Takita. Synthesis of hydrogen peroxide by direct oxidation of H_2 with O_2 on Au/SiO_2 catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 291(1-2):215–221, 2005.
- [75] G. Blanco-Brieva, M. Montiel-Argaiz, F. Desmedt, P. Miquel, J.M. Campos-Martin, and J.L.G. Fierro. Direct synthesis of hydrogen peroxide with no ionic halides in solution. *RSC Advances*, 6(101):99291–99296, 2016.
- [76] J.W. Lee, J.K. Kim, T.H. Kang, E.J. Lee, and I.K. Song. Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen over palladium catalyst supported on heteropolyacid-containing ordered mesoporous carbon. *Catalysis Today*, 293:49–55, 2017.
- [77] P. Biasi, F. Menegazzo, F. Pinna, K. Eränen, T. Salmi, and P. Canu. Continuous H_2O_2 direct synthesis over PdAu catalysts. *Chemical engineering journal*, 176:172–177, 2011.
- [78] A. Bernardini, N. Gemo, P. Biasi, P. Canu, J.P. Mikkola, T. Salmi, and R. Lanza. Direct synthesis of H_2O_2 over Pd supported on rare earths promoted zirconia. *Catalysis Today*, 256:294–301, 2015.
- [79] G. Blanco-Brieva, M. Montiel-Argaiz, F. Desmedt, P. Miquel, J.M. Campos-Martin, and J.L.G. Fierro. Effect of the acidity of the groups of functionalized silicas on the direct synthesis of H_2O_2 . *Topics in Catalysis*, 60(15-16):1151–1155, 2017.
- [80] A. Villa, S. Freakley, M. Schiavoni, J.K. Edwards, C. Hammond, G.M. Veith, W. Wang, D. Wang, L. Prati, and N. Dimitratos. Depressing the hydrogenation and decomposition reaction in H_2O_2 synthesis by supporting gold-palladium nanoparticles on oxygen functionalized carbon nanofibers. *Catalysis Science and Technology*, 6:694–697, 2016.
- [81] R.J. Lewis, J.K. Edwards, S.J. Freakley, and G.J. Hutchings. Solid acid additives as recoverable promoters for the direct synthesis of hydrogen peroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(45):13287–13293, 2017.

- [82] R. Tu, L. Li, S. Zhang, S. Chen, J. Li, and X. Lu. Carbon-modified mesoporous anatase/TiO₂ (b) whisker for enhanced activity in direct synthesis of hydrogen peroxide by palladium. *Catalysts*, 7(6):175, 2017.
- [83] M. Seo, S. Kim, D.-W. Lee, H.E. Jeong, and K.-Y. Lee. Core-shell structured, nano-Pd-embedded SiO₂-Al₂O₃ catalyst (Pd@ SiO₂-Al₂O₃) for direct hydrogen peroxide synthesis from hydrogen and oxygen. *Applied Catalysis A: General*, 511:87–94, 2016.
- [84] M. Seo, D.-W. Lee, S.S. Han, and K.-Y. Lee. Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen over mesoporous silica-shell-coated, palladium-nanocrystal-grafted SiO₂ nanobeads. *ACS Catalysis*, 7(4):3039–3048, 2017.
- [85] M. Seo, S. Kim, H.E. Jeong, D.-W. Lee, and K.-Y. Lee. A yolk-shell structured Pd@void@ ZrO₂ catalyst for direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 413:1–6, 2016.
- [86] S. Lee and Y.-M. Chung. An efficient Pd/C catalyst design based on sequential ligand exchange method for the direct synthesis of H₂O₂. *Materials Letters*, 234:58–61, 2019.
- [87] P. Biasi, J. García-Serna, A. Bittante, and T. Salmi. Direct synthesis of hydrogen peroxide in water in a continuous trickle bed reactor optimized to maximize productivity. *Green Chemistry*, 15(9):2502–2513, 2013.
- [88] V. Paunovic, V. Ordonsky, M.F.N. D’angelo, J.C. Schouten, and T.A. Nijhuis. Direct synthesis of hydrogen peroxide over Au-Pd catalyst in a wall-coated microchannel. *Journal of Catalysis*, 309:325–332, 2014.
- [89] T. Inoue, Y. Kikutani, S. Hamakawa, K. Mawatari, F. Mizukami, and T. Kitamori. Reactor design optimization for direct synthesis of hydrogen peroxide. *Chemical Engineering Journal*, 160(3):909–914, 2010.
- [90] A. Pashkova, K. Svajda, and R. Dittmeyer. Direct synthesis of hydrogen peroxide in a catalytic membrane contactor. *Chemical Engineering Journal*, 139(1):165–171, 2008.
- [91] A. Pashkova, R. Dittmeyer, N. Kaltenborn, and H. Richter. Experimental study of porous tubular catalytic membranes for direct synthesis of hydrogen peroxide. *Chemical engineering journal*, 165(3):924–933, 2010.
- [92] J. Kim, Y.-M. Chung, S.-M. Kang, C.-H. Choi, B.-Y. Kim, Y.-T. Kwon, T.J. Kim, S.H. Oh, and C.-S. Lee. Palladium nanocatalysts immobilized on functionalized resin for

- the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen. *ACS Catalysis*, 2(6):1042–1048, 2012.
- [93] G. Li, J.K. Edwards, A.F. Carley, and G.J. Hutchings. Direct synthesis of hydrogen peroxide from H_2 and O_2 and in situ oxidation using zeolite-supported catalysts. *Catalysis Communications*, 8(3):247–250, 2007.
- [94] G. Li, J.K. Edwards, A.F. Carley, and G.J. Hutchings. Direct synthesis of hydrogen peroxide from H_2 and O_2 using zeolite-supported Au-Pd catalysts. *Catalysis Today*, 122(3-4):361–364, 2007.
- [95] T. Moreno, J. García-Serna, and M.J. Cocero. Direct synthesis of hydrogen peroxide in methanol and water using $scCO_2$ and N_2 as diluents. *Green Chemistry*, 12(2):282–289, 2010.
- [96] S. Kanungo, V. Paunovic, J.C. Schouten, and M.F. Neira D’Angelo. Facile synthesis of catalytic AuPd nanoparticles within capillary microreactors using polyelectrolyte multilayers for the direct synthesis of H_2O_2 . *Nano letters*, 17(10):6481–6486, 2017.
- [97] E.N. Ntainjua, M. Piccinini, S.J. Freakley, J.C. Pritchard, J.K. Edwards, A.F. Carley, and G.J. Hutchings. Direct synthesis of hydrogen peroxide using Au-Pd-exchanged and supported heteropolyacid catalysts at ambient temperature using water as solvent. *Green Chemistry*, 14(1):170–181, 2012.
- [98] G. Gallina, J. García-Serna, T. Salmi, P. Canu, and P. Biasi. Bromide and acids: A comprehensive study on their role on the hydrogen peroxide direct synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(45):13367–13378, 2017.
- [99] J.K. Edwards, S.J. Freakley, R.J. Lewis, J.C. Pritchard, and G.J. Hutchings. Advances in the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen. *Catalysis Today*, 248:3–9, 2015.
- [100] G. Centi, S. Perathoner, and S. Abate. Direct synthesis of hydrogen peroxide: Recent advances. *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis: Design, Reactions and Characterization*, pages 253–287, 2009.
- [101] T. Haas, G. Stochniol, and J. Rollmann. Direct synthesis of hydrogen peroxide and integration thereof into oxidation processes, 28. Februar 2006. US Patent 20040223904 A1.

- [102] T. Haas, G. Stochniol, and J. Rollmann. Direct synthesis of hydrogen peroxide and integration thereof into oxidation processes, 20. Juli 2004. US Patent 6764671 B2.
- [103] BusinessWire Web Page. Degussa/Headwaters pilot plant validates new technology, 2005, Online: <https://www.businesswire.com> (aufgerufen am 18. Februar 2019).
- [104] United States Environmental Protection Agency Web Page. Presidential green chemistry challenge: 2007 greener reaction conditions award, 2007, Online: <https://www.epa.gov> (aufgerufen am 18. Februar 2019).
- [105] Evonik Industries AG Web Page. Evonik's new hydrogen peroxide plant officially opened in jilin (china), 2014, Online: <https://corporate.evonik.com/en> (aufgerufen am 18. Februar 2019).
- [106] R. Ciriminna, L. Albanese, F. Meneguzzo, and M. Pagliaro. Hydrogen peroxide: A key chemical for today's sustainable development. *ChemSusChem*, 9(24):3374–3381, 2016.
- [107] Y. Yi, L. Wang, G. Li, and H. Guo. A review on research progress in the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: noble-metal catalytic method, fuel-cell method and plasma method. *Catalysis Science & Technology*, 6(6):1593–1610, 2016.
- [108] P. Biasi, P. Canu, F. Menegazzo, F. Pinna, and T. Salmi. Direct synthesis of hydrogen peroxide in a trickle bed reactor: comparison of Pd-based catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(26):8883–8890, 2012.
- [109] I. Huerta, P. Biasi, J. García-Serna, M.J. Cocero, J.-P. Mikkola, and T. Salmi. Continuous H₂O₂ direct synthesis process: an analysis of the process conditions that make the difference. *Green Processing and Synthesis*, 5(4):341–351, 2016.
- [110] R. Dittmeyer, K. Svajda, and M. Reif. A review of catalytic membrane layers for gas/liquid reactions. *Topics in catalysis*, 29(1-2):3–27, 2004.
- [111] M.G. Reif. Herstellung, charakterisierung und einatz katalytisch aktiver membranen für dreiphasenreaktionen-katalytischer diffusor und durchströmter, mikrostrukturierter membrankatalysator im vergleich. *Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg*, 2004.
- [112] K. Daub, V.K. Wunder, and R. Dittmeyer. Cvd preparation of catalytic membranes for reduction of nitrates in water. *Catalysis today*, 67(1-3):257–272, 2001.

- [113] R. Dittmeyer, V. Höllein, and K. Daub. Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 173(1-2):135–184, 2001.
- [114] M. Reif and R. Dittmeyer. Porous, catalytically active ceramic membranes for gas–liquid reactions: a comparison between catalytic diffuser and forced through flow concept. *Catalysis today*, 82(1-4):3–14, 2003.
- [115] A. Pashkova, L. Greiner, U. Krtschil, C. Hofmann, and R. Zapf. Direct synthesis of hydrogen peroxide over supported Pd catalysts: Turning to dense CO₂ as an alternative solvent. *Applied Catalysis A: General*, 464:281–287, 2013.
- [116] I.H. Stewart, G.J. Hutchings, and E.G. Derouane. Catalytic reactions at supercritical conditions. *ChemInform*, 31(49), 2000.
- [117] A. Pashkova and R. Dittmeyer. Carbon dioxide as an alternative solvent for the direct synthesis of hydrogen peroxide: A review of recent activities. *Catalysis Today*, 248:128–137, 2015.
- [118] A. Baiker. Supercritical fluids in heterogeneous catalysis. *Chemical reviews*, 99(2):453–474, 1999.
- [119] D. Hâncu and E.J. Beckman. Generation of hydrogen peroxide directly from H₂ and O₂ using CO₂ as the solvent. *Green Chemistry*, 3(2):80–86, 2001.
- [120] H. Huckins. Method for producing hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen, 12. Dezember 2006. US 7147833 B2.
- [121] Q. Chen and E.J. Beckman. Direct synthesis of H₂O₂ from O₂ and H₂ over precious metal loaded TS-1 in CO₂. *Green Chemistry*, 9(7):802–808, 2007.
- [122] T. Moreno, J. García-Serna, and M.J. Cocero. Decomposition reaction of H₂O₂ over Pd/C catalyst in an aqueous medium at high pressure: Detailed kinetic study and modelling. *The Journal of Supercritical Fluids*, 57(3):227–235, 2011.
- [123] T.M. Rueda, J.G. Serna, and M.J.C. Alonso. Direct production of H₂O₂ from H₂ and O₂ in a biphasic H₂O/scCO₂ system over a Pd/C catalyst: Optimization of reaction conditions. *The journal of supercritical fluids*, 61:119–125, 2012.

- [124] J.-D. Grunwaldt, R. Wandeler, and A. Baiker. Supercritical fluids in catalysis: opportunities of in situ spectroscopic studies and monitoring phase behavior. *Catalysis Reviews*, 45(1):1–96, 2003.
- [125] M. Kawakami, Y. Ishiuchi, H. Nagashima, T. Tomita, Y. Hiramatsu, and MitsubishiChemical. Process for producing hydrogen peroxide, 07. Januar 1998. EU Patent 0623552 B1.
- [126] K.M. Van den Bussche, A.R. Oroskar, J.C. Bricker, L.T. Nemeth, and G.P. Towler. Apparatus and process for the synthesis of hydrogen peroxide directly from hydrogen and oxygen, 3. Oktober 2006. US Patent 7115192 B1.
- [127] A.L. Tonkovich, K.T.P. Jarosch, and D.J. Hesse. Process for producing hydrogen peroxide using microchannel technology, 18. April 2006. US Patent 7029647 B2.
- [128] G. Markowcz, J. Albrecht, J. Ehrlich, M. Jucys, E. Klemm, A. Lange de Oliveira, R. Machnik, J. Rapp, R. Schütte, S. Schirrmeister, O. von Morstein, H. Hederer, and M.Schmitz-Niederau. Microreactor composed of plates and comprising a catalyst, 28. Oktober 2004. WO Patent 2004091771 A1.
- [129] L. Li and K. van den Bussche. Micro technology for large scale application: direct-synthesis of hydrogen peroxide, abstract 71n, aiche 2006 spring meeting, 2006, Online: <https://www.aiche.org> (aufgerufen am 19. Februar 2019).
- [130] V. Hessel, P. Löb, H. Löwe, and G. Kolb. *Microreactor concepts and processing*, in: M.V. Koch, K.M. van den Bussche, R.W. Chrisman (Eds.), *Micro Instrumentation*. Wiley-VCH, Weinheim, Weinheim, 2007.
- [131] A.L. Lawal, E.A. Dada, W.Y. Lee, and H. Pfeffer. Process for the production of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen, 19. Oktober 2006. US Patent 20060233695 A1.
- [132] Y. Voloshin, J. Manganaro, and A. Lawal. Kinetics and mechanism of decomposition of hydrogen peroxide over Pd/SiO₂ catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(21):8119–8125, 2008.
- [133] Y. Voloshin and A. Lawal. Kinetics of hydrogen peroxide reduction by hydrogen in a microreactor. *Applied Catalysis A: General*, 353(1):9–16, 2009.

- [134] Y. Voloshin and A. Lawal. Overall kinetics of hydrogen peroxide formation by direct combination of H_2 and O_2 in a microreactor. *Chemical engineering science*, 65(2):1028–1036, 2010.
- [135] T. Inoue, M.A. Schmidt, and K.F. Jensen. Microfabricated multiphase reactors for the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(4):1153–1160, 2007.
- [136] T. Inoue, K. Ohtaki, Y. Kikutani, K. Sato, M. Nishioka, S. Hamakawa, K. Mawatari, F. Mizukami, and T. Kitamori. The direct synthesis of hydrogen peroxide (ca. 5 wt%) from hydrogen and oxygen by microreactor technology. *Chemistry letters*, 38(8):820–821, 2009.
- [137] S. Murakami, K. Ohtaki, S. Matsumoto, and T. Inoue. Parallelization of catalytic packed-bed microchannels with pressure-drop microstructures for gas-liquid multiphase reactions. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51(6S), 2012.
- [138] T. Inoue, K. Ohtaki, S. Murakami, and S. Matsumoto. Direct synthesis of hydrogen peroxide based on microreactor technology. *Fuel processing technology*, 108:8–11, 2013.
- [139] J.F. Ng, Y. Nie, G.K. Chuah, and S. Jaenicke. A wall-coated catalytic capillary microreactor for the direct formation of hydrogen peroxide. *Journal of Catalysis*, 269(2):302–308, 2010.
- [140] S. Maehara, M. Taneda, and K. Kusakabe. Catalytic synthesis of hydrogen peroxide in microreactors. *Chemical Engineering Research and Design*, 86(4):410–415, 2008.
- [141] X. Wang, Y. Nie, J.L.C. Lee, and S. Jaenicke. Evaluation of multiphase microreactors for the direct formation of hydrogen peroxide. *Applied Catalysis A: General*, 317(2):258–265, 2007.
- [142] T. Inoue, J. Adachi, K. Ohtaki, M. Lu, S. Murakami, X. Sun, and D.F. Wang. Direct hydrogen peroxide synthesis using glass microfabricated reactor - paralleled packed bed operation. *Chemical Engineering Journal*, 278:517–526, 2015.
- [143] T. Inoue, K. Ohtaki, J. Adachi, M. Lu, and S. Murakami. Direct synthesis of hydrogen peroxide using glass fabricated microreactor - multichannel operation and catalyst comparison. *Catalysis Today*, 248:169–176, 2015.

- [144] H. Hirama, H. Yoshioka, Y. Matsumoto, T. Amada, Y. Hori, K. Ohtaki, M. Lu, and T. Inoue. Design, fabrication, and performance of an optimized flow reactor with parallel micropacked beds. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(48):14200–14206, 2017.
- [145] C. Oloman and A.P. Watkinson. Hydrogen peroxide production in trickle-bed electrochemical reactors. *Journal of applied electrochemistry*, 9(1):117–123, 1979.
- [146] K. Otsuka and I. Yamanaka. One step synthesis of hydrogen peroxide through fuel cell reaction. *Electrochimica Acta*, 35(2):319–322, 1990.
- [147] I. Yamanaka, T. Onizawa, S. Takenaka, and K. Otsuka. Direct and continuous production of hydrogen peroxide with 93% selectivity using a fuel-cell system. *Angewandte Chemie*, 115(31):3781–3783, 2003.
- [148] I. Yamanaka, S. Tazawa, T. Murayama, R. Ichihashi, and N. Hanaizumi. Catalytic synthesis of neutral H_2O_2 solutions from O_2 and H_2 by a fuel cell reaction. *ChemSusChem*, 1(12):988–992, 2008.
- [149] I. Yamanaka, T. Onizawa, H. Suzuki, N. Hanaizumi, N. Nishimura, and S. Takenaka. Study of direct synthesis of hydrogen peroxide acid solutions at a heat-treated MnCl-porphyrin/activated carbon cathode from H_2 and O_2 . *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(7):4572–4583, 2012.
- [150] I. Yamanaka, T. Onisawa, T. Hashimoto, and T. Murayama. A fuel-cell reactor for the direct synthesis of hydrogen peroxide alkaline solutions from H_2 and O_2 . *ChemSusChem*, 4(4):494–501, 2011.
- [151] I. Yamanaka, R. Ichihashi, T. Iwasaki, N. Nishimura, T. Murayama, W. Ueda, and S. Takenaka. Electrocatalysis of heat-treated cobalt-porphyrin/carbon for hydrogen peroxide formation. *Electrochimica Acta*, 108:321–329, 2013.
- [152] S. Siahrostami, A. Verdager-Casadevall, M. Karamad, D. Deiana, P. Malacrida, B. Wickman, M. Escudero-Escribano, E.A. Paoli, R. Frydendal, T.W. Hansen, et al. Enabling direct h_2O_2 production through rational electrocatalyst design. *Nature materials*, 12(12):1137–1143, 2013.
- [153] Z.W. Seh, J. Kibsgaard, C.F. Dickens, I. Chorkendorff, J.K. Norskov, and T.F. Jaramillo. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. *Science*, 355(6321):4998, 2017.

- [154] V. Colic, S. Yang, Z. Revay, I.E. Stephens, and I. Chorkendorff. Carbon catalysts for electrochemical hydrogen peroxide production in acidic media. *Electrochimica Acta*, 272:192–202, 2018.
- [155] S. Yang, A. Verdaguer-Casadevall, L. Arnarson, L. Silvioli, V. Colic, R. Frydendal, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, and I.E. Stephens. Toward the decentralized electrochemical production of H_2O_2 : a focus on the catalysis. *Acs Catalysis*, 8(5):4064–4081, 2018.
- [156] Horizon 2020 EU project web page HPGen. On-site hydrogen peroxide generator for effective, safe and sustainable irrigation water treatment, Online: <https://cordis.europa.eu/project/id/767568> (aufgerufen am 17. Mai 2020).
- [157] A. Pashkova, R. Dittmeyer, and H. Richter. Final Report IGF-Project H_2O_2 -Membranreaktor, 2009, Online: <http://dechema-dfi.de>.
- [158] M. Selinsek, A. Pashkova, and R. Dittmeyer. Numerical analysis of mass transport effects on the performance of a tubular catalytic membrane contactor for direct synthesis of hydrogen peroxide. *Catalysis Today*, 248:101–107, 2015.
- [159] DETHERM. Thermophysical properties of pure substances & mixtures, Online: <http://dechema-dfi.de>.
- [160] C.R. Wilke and P. Chang. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, 1(2):264–270, 1955.
- [161] M.D.M. Innocentini, V.R. Salvini, A. Macedo, and V.C. Pandolfelli. Prediction of ceramic foams permeability using Ergun’s equation. *Materials Research*, 2(4):283–289, 1999.
- [162] E.A. Foumeny, M.A. Chowdhury, C. McGreavy, and J.A.A. Castro. Estimation of dispersion coefficients in packed beds. *Chemical engineering & technology*, 15(3):168–181, 1992.
- [163] Z. Anxionnaz-Minvielle, M. Cabassud, C. Gourdon, and P. Tochon. Influence of the meandering channel geometry on the thermo-hydraulic performances of an intensified heat exchanger/reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 73:67–80, 2013.

- [164] K. Haas-Santo, B. Vankayala, R. Dittmeyer, R. Rozada-Sanchez, A. Godfrey, G. Rennie, and B. Gregertsen. From batch to continuous - a flexible reactor system for pharmaceutical development. CHISA, 2012.
- [165] A. Ujhidy, J. Nemeth, and J. Szépvölgyi. Fluid flow in tubes with helical elements. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 42(1):1–7, 2003.
- [166] F. Jiang, K.S. Drese, S. Hardt, M. Küpper, and F. Schönfeld. Helical flows and chaotic mixing in curved micro channels. *AIChE journal*, 50(9):2297–2305, 2004.
- [167] V. Hessel, H. Löwe, and S. Hardt. *Chemical micro process engineering: fundamentals, modelling and reactions*, volume 1. John Wiley & Sons, 2004.
- [168] Z. Anxionnaz, M. Cabassud, C. Gourdon, and P. Tochon. Titel. 2nd International Congress on Green Process Engineering and 2nd European Process Intensification Conference, 2009.
- [169] W.R. Dean. XVI. Note on the motion of fluid in a curved pipe. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 4(20):208–223, 1927.
- [170] A. Pashkova, K. Svajda, G. Black, and R. Dittmeyer. Automated system for spectrophotometric detection of liquid phase hydrogen peroxide for concentrations up to 5% w/w. *Review of scientific instruments*, 80(5):055104, 2009.
- [171] M. Selinsek, M. Kraut, and R. Dittmeyer. Experimental evaluation of a membrane micro channel reactor for liquid phase direct synthesis of hydrogen peroxide in continuous flow using nafion® membranes for safe utilization of undiluted reactants. *Catalysts*, 8(11):556, 2018.
- [172] M. Selinsek, B.J. Deschner, D.E. Doronkin, T.L. Sheppard, J.-D. Grunwaldt, and R. Dittmeyer. Revealing the structure and mechanism of palladium during direct synthesis of hydrogen peroxide in continuous flow using operando spectroscopy. *ACS Catalysis*, 8(3):2546–2557, 2018.
- [173] S.J. Freakley, M. Piccinini, J.K. Edwards, E.N. Ntainjua, J.A. Moulijn, and G.J. Hutchings. Effect of reaction conditions on the direct synthesis of hydrogen peroxide with a AuPd/TiO₂ catalyst in a flow reactor. *ACS Catalysis*, 3(4):487–501, 2013.
- [174] K. Broka and P. Ekdunge. Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of nafion® 117 membrane and recast film for PEM fuel cell. *Journal of applied electrochemistry*, 27(2):117–123, 1997.

- [175] J.S. Chiou and D.R. Paul. Gas permeation in a dry nafion membrane. *Industrial & engineering chemistry research*, 27(11):2161–2164, 1988.
- [176] H.F.M. Mohamed, K. Ito, Y. Kobayashi, N. Takimoto, Y. Takeoka, and A. Ohira. Free volume and permeabilities of O₂ and H₂ in Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells. *Polymer*, 49(13-14):3091–3097, 2008.
- [177] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, et al. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nature methods*, 9(7):676, 2012.
- [178] J. Waser, H.A. Levy, and S.W. Peterson. The structure of PdO. *Acta Crystallographica*, 6(7):661–663, 1953.
- [179] R.J. Davis, S.M. Landry, J.A. Horsley, and M. Boudart. X-ray-absorption study of the interaction of hydrogen with clusters of supported palladium. *Physical Review B*, 39(15):10580, 1989.
- [180] M. Suleiman, N.M. Jisrawi, O. Dankert, M.T. Reetz, C. Bähz, R. Kirchheim, and A. Pundt. Phase transition and lattice expansion during hydrogen loading of nanometer sized palladium clusters. *Journal of alloys and compounds*, 356:644–648, 2003.
- [181] A.L. Bugaev, A.A. Guda, K.A. Lomachenko, V.V. Srabionyan, L.A. Bugaev, A.V. Soldatov, C. Lamberti, V.P. Dmitriev, and J.A. van Bokhoven. Temperature-and pressure-dependent hydrogen concentration in supported PdH_x Nanoparticles by Pd K-Edge X-ray absorption spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(19):10416–10423, 2014.
- [182] C. Keresszegi, J.-D. Grunwaldt, T. Mallat, and A. Baiker. In situ EXAFS study on the oxidation state of Pd/Al₂O₃ and Bi-Pd/Al₂O₃ during the liquid-phase oxidation of 1-phenylethanol. *Journal of catalysis*, 222(1):268–280, 2004.
- [183] T.B. Flanagan and W.A. Oates. The palladium-hydrogen system. *Annual Review of Materials Science*, 21(1):269–304, 1991.
- [184] C. Zlotea, F. Cuevas, V. Paul-Boncour, E. Leroy, P. Dibandjo, R. Gadiou, C. Vix-Guterl, and M. Latroche. Size-dependent hydrogen sorption in ultrasmall Pd clusters embedded in a mesoporous carbon template. *Journal of the American Chemical Society*, 132(22):7720–7729, 2010.

- [185] M.A. Newton, C. Belver-Coldeira, A. Martínez-Arias, and M. Fernández-García. Dynamic in situ observation of rapid size and shape change of supported pd nanoparticles during CO/NO cycling. *Nature Materials*, 6(7):528, 2007.
- [186] Y. Iwasawa, K. Asakura, and M. Tada. *XAFS techniques for catalysts, nanomaterials, and surfaces*. Springer, 2017.
- [187] A. Rose, S. Maniguet, R.J. Mathew, C. Slater, J. Yao, and A.E. Russell. Hydride phase formation in carbon supported palladium nanoparticle electrodes investigated using in situ EXAFS and XRD. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(15):3220–3225, 2003.
- [188] F.D. Manchester, A. San-Martin, and J.M. Pitre. The H-Pd (hydrogen-palladium) system. *Journal of phase equilibria*, 15(1):62–83, 1994.
- [189] D. Teschner, J. Borsodi, A. Woosch, Z. Révay, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, S.D. Jackson, and R. Schlögl. The roles of subsurface carbon and hydrogen in palladium-catalyzed alkyne hydrogenation. *Science*, 320(5872):86–89, 2008.
- [190] E.C. Hurdis and H. Romeyn. Accuracy of determination of hydrogen peroxide by cerate oxidimetry. *Analytical Chemistry*, 26(2):320–325, 1954.
- [191] C.E. Huckaba and F.G. Keyes. The accuracy of estimation of hydrogen peroxide by potassium permanganate titration. *Journal of the American Chemical Society*, 70(4):1640–1644, 1948.
- [192] B.-G. Kwon and J.H. Lee. Determination of hydroperoxyl/superoxide anion radical ($\text{ho}_2\cdot/\text{o}_2\cdot$) concentration in the decomposition of ozone using a kinetic method. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 27(11):1785–1790, 2006.
- [193] K. Nobutoshi, T. Tokizawa, K. Sayaka, M. Tachibana, T. Kazue, H. Koizumi, E. Masaharu, and E. Yonezawa. Flow-through micro sensor using immobilized peroxidase with chemiluminometric FIA system for determining hydrogen peroxide. *Analytical Sciences*, 19(6):823–827, 2003.
- [194] G. Eisenberg. Colorimetric determination of hydrogen peroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 15(5):327–328, 1943.
- [195] H. Pobiner. Determination of hydroperoxides in hydrocarbon by conversion to hydrogen peroxide and measurement by titanium complexing. *Analytical Chemistry*, 33(10):1423–1426, 1961.

- [196] R.M. Sellers. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium(IV) oxalate. *Analyst*, 105(1255):950–954, 1980.
- [197] D.W. O’Sullivan and M. Tyree. The kinetics of complex formation between Ti(IV) and hydrogen peroxide. *International Journal of Chemical Kinetics*, 39(8):457–461, 2007.
- [198] L. Wu, X. Zhang, and H. Ju. Highly sensitive flow injection detection of hydrogen peroxide with high throughput using a carbon nanofiber-modified electrode. *Analyst*, 132(5):406–408, 2007.
- [199] J. Růžička and E.H. Hansen. Stopped flow and merging zones—a new approach to enzymatic assay by flow injection analysis. *Analytica Chimica Acta*, 106(2):207–224, 1979.
- [200] A. Kölbl, M. Kraut, and A. Wenka. Design parameter studies on cyclone type mixers. *Chemical engineering journal*, 167(2-3):444–454, 2011.
- [201] Y. Negishi, T. Nakazaki, S. Malola, S. Takano, Y. Niihori, W. Kurashige, S. Yamazoe, T. Tsukuda, and H. Haäkinen. A critical size for emergence of nonbulk electronic and geometric structures in dodecanethiolate-protected au clusters. *Journal of the American Chemical Society*, 137(3):1206–1212, 2015.
- [202] A.V. Beletskaya, D.A. Pichugina, A.F. Shestakov, and N.E. Kuzmenko. Formation of H_2O_2 on Au_{20} and Au_{19}Pd clusters: understanding the structure effect on the atomic level. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(31):6817–6826, 2013.
- [203] M. Zhu, E. Lanni, N. Garg, M.E. Bier, and R. Jin. Kinetically controlled, high-yield synthesis of Au_{25} clusters. *Journal of the American Chemical Society*, 130(4):1138–1139, 2008.
- [204] G. Li and R. Jin. Atomically precise gold nanoclusters as new model catalysts. *Accounts of chemical research*, 46(8):1749–1758, 2013.
- [205] Z. Wu, D. Jiang, A.K.P. Mann, D.R. Mullins, Z.-A. Qiao, L.F. Allard, C. Zeng, R. Jin, and S.H. Overbury. Thiolate ligands as a double-edged sword for CO oxidation on CeO₂ supported $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}$ nanoclusters. *Journal of the American Chemical Society*, 136(16):6111–6122, 2014.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Manuel Selinsek
Geburtsdatum 07. Dezember 1985
Geburtsort Kirchheimbolanden
Staatsangehörigkeit Deutsch

Schulbildung

1996 – 2006 Elisabeth-Langgässer-Gymnasium, Alzey
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Studium

2007 – 2013 Studium am KIT (Chemieingenieurwesen)
Abschluss: Diplom-Ingenieur

Berufliche Tätigkeit

2013 – 2016 Akademischer Mitarbeiter am Karlsruher Institut für Technologie
(KIT)
seit 2017 Projektleiter bei der INERATEC GmbH