

Intermetallische Verbindungen als Katalysatoren für die Semi-Hydrierung von Acetylen in mikrostrukturierten Reaktoren

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

Martin Siebert, M. Sc.

aus Köthen (Anhalt)

Tag der mündlichen Prüfung: 25.07.2022

Erstgutachter:
Zweitgutachter:

Prof. Dr.-Ing. habil. Roland Dittmeyer
Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer

*It is good to have an end to journey toward;
but it is the journey that matters, in the end.*

Ursula K. Le Guin

Danksagung

Diese Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe *Katalytisch aktive Beschichtungen* am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

Mein Dank gilt zunächst meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Roland Dittmeyer, der es mir erst ermöglichte mich intensiv mit dieser interessanten und abwechslungsreichen Aufgabenstellung zu befassen. Ohne seine wissenschaftliche und methodische Anleitung, diverse Gedankenanstöße und unermüdliches Hinterfragen wäre diese Arbeit nicht in dieser Form möglich gewesen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer danke ich für die Übernahme und umgehende Durchführung des Koreferats.

Prof. Dr. Marc Armbrüster sowie Dr. René R. Zimmermann vom Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden und später in der Professur *Materialien für innovative Energiekonzepte* an der TU Chemnitz, danke ich für die stets freundliche, effiziente und erfolgreiche Zusammenarbeit im Rahmen dieses Kooperationsvorhabens der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Besonders danken möchte ich Herrn Dr. René R. Zimmermann für die intensive Zusammenarbeit während des Projektes und den damit verbundenen fachspezifischen und manchmal auch weniger fachspezifischen Austausch.

Ich danke allen Kolleginnen und Kollegen des Instituts für Mikroverfahrenstechnik für die unvergessliche Zeit, die große Hilfsbereitschaft und die freundliche Atmosphäre. Ich bin stets gern ans Institut gekommen.

Der Gruppe *Werkstofftechnologie* am IMVT um Herrn Dr. Thomas Gietzelt danke ich für die Unterstützung beim Sputterverfahren sowie bei der bildgebenden Analyse. Insbesondere danke ich Frau Uta Gerhards und Herrn Florian Messerschmidt für

die durchgeführten Messungen mit dem Rasterelektronenmikroskop und der Mikrosonde sowie für die damit verbundene Probenvorbereitung. Ebenso gilt mein Dank Herrn Lutz Eichhorn und Herrn Dr. Andreas Dubbe für die vielen praktischen und theoretischen Hinweise zur Beherrschung des DC Magnetron Sputter-Prozesses.

Der Gruppe *Fabrikation* um Herrn Heinz Lambach sowie allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Werkstatt danke ich für die tatkräftige Unterstützung. Insbesondere Frau Sabine Schweikert-Joß, Herrn Matthias Schöffler und Herrn Georg Rabsch für die Unterstützung beim Design und der Konstruktion des mikrostrukturierten Reaktors.

Herrn Dr.-Ing. Seungcheol Lee danke ich für die Einführung in die Welt des Drop-on-demand Inkjet-Printings.

Herrn Wilhelm Habicht vom Institut für Katalyseforschung und Technologie des KIT danke ich für die EDX-Aufnahmen.

Herrn Manfred Kraut danke ich für die zahlreichen unterhaltsamen Anekdoten sowie den quasi endlosen Wissensschatz, den er stets zu teilen bereit war.

Allen Mitdoktorandinnen und Mitdoktoranden möchte ich für die offene und gemeinschaftliche Atmosphäre danken. Dies hat mir nicht nur auf fachlicher Ebene einen Mehrwert geboten. Insbesondere haben meine Bürokolleginnen und Bürokollegen Dr.-Ing. Stefan Maikowske, Dr.-Ing. Michael Belimov, Dr.-Ing. Elvia Valadez und Daniela Lonsdorfer einen großen Teil dazu beigetragen, dass ich gern ans Institut gekommen bin.

Auch Florence Cameron und Malte Hennig aus der Gruppe der Studierenden möchte ich an dieser Stelle für Ihre tatkräftige Unterstützung danken.

Mein persönlichster Dank gilt meinem Vater und meiner Mutter (+2018) für Ihre bedingungslose Unterstützung und Förderung seit meiner Kindheit. Ebenso danke ich meinem Schwiegervater und meiner Schwiegermutter (+2021) für die herzliche Aufnahme in die Familie und die Unterstützung. Meiner Frau Dr.-Ing. Felicitas Siebert danke ich dafür, dass sie mir stets den Rücken frei gehalten hat, für ihre endlose Geduld während der Fertigstellung meiner Dissertation und für das Geschenk unserer kleinen fröhlichen Tochter (*2021).

Nicht zuletzt danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung innerhalb des Projektes *Intermetallische Verbindungen als hochselektive Katalysatoren in Mikrostrukturreaktoren* (Fördernummern: DI 696/11 und AR 617/7).

Kurzfassung

Die intermetallischen Verbindungen GaPd_2 und $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ eignen sich als hochaktive Katalysatoren für die selektive Hydrierung von Acetylen. Aktuell existiert kein Verfahren einphasige intermetallische Verbindungen als dünne Wandbeschichtungen herzustellen. Diese Arbeit widmet sich der Qualifizierung von Synthese- bzw. Beschichtungsverfahren zur Erzeugung katalytisch aktiver intermetallischen Dünnschichten. Darauf aufbauend wird das Zusammenspiel des gewählten Beschichtungsprozesses und der daraus resultierenden katalytischen Leistungsfähigkeit des intermetallischen Katalysators untersucht. Gleichzeitig wird ein Beitrag zum besseren Verständnis der zugrundeliegenden kinetischen Mechanismen erbracht.

Aufgrund der hohen Aktivität der Katalysatoren und der Exothermie der Hydrierung wurde ein mikrostrukturierter Reaktor eingesetzt, da diese durch sehr geringe Wärme- und Stofftransportwiderstände charakterisiert sind. Beim Entwurf des Reaktordesigns wurde berücksichtigt, dass sowohl einzelne mikrostrukturierte Metallfolien als auch ein Stapel dieser Folien eingesetzt werden konnten.

Anschließend war es notwendig die offenen Mikrokanäle der Metallfolien mit Katalysator zu beschichten. Als erste Beschichtungstechnologie wurde das Drop-on-demand Tintenstrahldrucken verwendet. Dafür wurden im Vorfeld stabile Tinten formuliert, die den intermetallischen Katalysator in geträgerter und ungeträgerter Nanopartikelform enthielten. Anschließend wurden drei unterschiedliche Druckstrategien verfolgt. Der Druck der ungeträgerten GaPd_2 -Nanopartikel in die blanken Mikrokanäle, der sequenzielle Druck von zunächst einer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerschicht mit dem darauffolgenden Druck der GaPd_2 -Nanopartikel sowie der Druck von im Vorfeld auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ geträgerten GaPd_2 -Nanopartikeln. Die erzeugten Schichten wurden lichtmikroskopisch sowie mittels REM und EDX charakterisiert. Im letztgenannten System gelang es die offenen Kanalflächen vollständig, mit homogener Katalysatorverteilung und frei von Defekten zu beschichten.

Als zweite Beschichtungstechnologie wurde das DC Magnetron-Sputtern ausgewählt. Im Gegensatz zum Tintenstrahldruck hat Sputtern das Potenzial relativ einfach flächige, kompakte Dünnschichten herzustellen. Hierbei bestand die Herausforderung darin, dass die intermetallische Phase direkt während des Beschichtungsvorganges einphasig auf dem Substrat erzeugt werden musste. Als Voraussetzung dafür wurden im Vorfeld einphasige intermetallische Sputter-Targets synthetisiert. Im Anschluss konnten erfolgreich einphasige und homogene GaPd₂-Schichten skalierbar im Schichtdickenbereich von wenigen Nanometern bis zu mehreren Mikrometern erzeugt werden. Als Substrat wurden erneut mikrostrukturierte Metallfolien sowie ein planares Netzgeflecht verwendet. Die Schichten wurden mittels pXRD, GIXRD, EDX und REM charakterisiert.

Zur katalytischen Testung der erzeugten Dünnschichten wurde der mikrostrukturierte Folienreaktor eingesetzt. Um auch die intrinsischen Katalysatoreigenschaften zu ermitteln, wurde zusätzlich ein Differentialkreislaufreaktor (Berty-Bauart) modifiziert und zur Testung der beschichteten Netze verwendet.

Alle gedruckten GaPd₂-Systeme zeigten eine hohe Aktivität und Selektivität für die Semi-Hydrierung von Acetylen. Das System GaPd₂/α-Al₂O₃ besaß die höchste spezifische Aktivität. Dieses System übertrifft die Werte, die in der Literatur für Bulk-GaPd₂ berichtet werden, um den Faktor 100. Die in die Mikrokanäle gesputterten GaPd₂-Schichten wiesen ebenfalls eine sehr hohe Selektivität auf und übersteigen die spezifische Aktivität der gedruckten Schichten nochmals um den Faktor 8.

Die Testung der besputterten Netze im Kreislaufreaktor zeigte ebenfalls eine hohe Aktivität und Selektivität für die Semi-Hydrierung. Im Vergleich zum Folienreaktor wurden neben Acetylen und Ethylen keine weiteren Nebenprodukte nachgewiesen. Aufgrund der vergleichsweise hohen Katalysatormenge wurde eine Betrachtung der oberflächenbezogenen Aktivitäten durchgeführt. Die gesputterten Schichten weisen eine deutlich höhere oberflächenbezogene Aktivität als die gedruckten und in der Literatur untersuchten Systeme auf. Dabei übersteigt die Aktivität der besputterten Netze die der besputterten Folien um den Faktor 7. Dies wird mit den geometrisch besser zugänglichen aktiven Pd-Zentren begründet.

Im Rahmen der kinetischen Modellierung der Reaktorsysteme zeigte sich, dass das Verhalten der Katalysatoren im Kreislaufreaktor durch einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus beschrieben werden kann.

Abstract

The intermetallic compounds GaPd_2 and $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ are highly active and selective catalysts for the semi-hydrogenation of acetylene. At present, there is a lack of processes to apply single phase intermetallic compounds as thin wall coatings. In scope of this thesis, coating techniques were evaluated for their ability to produce these thin intermetallic and catalytically active layers. Based on this, the relation between the selected coating processes and the resulting catalytic performance of the intermetallic catalyst is investigated. Additionally, a better understanding of the underlying kinetic mechanism should be provided by the experiments.

Due to the high activity of the catalysts and exothermicity of the hydrogenation, the kinetic investigation in conventional reactors is quite challenging. Here, a microstructured reactor was selected, which is characterized by superior heat and mass transfer. The reactor was designed to embody one or a stack of multiple catalyst loaded microstructured foils.

Following this, it was necessary to coat the open microchannels of the metal foils with intermetallic GaPd_2 and $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ catalyst. Drop on demand inkjet printing was one of the techniques used. For this purpose, stable inks were formulated in advance. Inks containing unsupported intermetallic GaPd_2 particles were used as well as inks containing supported $\text{GaPd}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts particles. Three different approaches were used to apply the catalyst into the microchannels. First, ink containing the unsupported GaPd_2 nanoparticles was printed directly into the microchannels. Besides this, Al_2O_3 spheres acting as support material were loaded with GaPd_2 nanoparticles and subsequently printed into the microchannels. As a third option, initially, a porous Al_2O_3 layer was printed into the microchannel followed by printing of catalyst nanoparticles on top of that layer. The obtained layers were characterized by microscopic techniques, REM, EDX and regarding coating adhesion. The system $\text{GaPd}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ led

to a complete coating of the channel surface with homogenous catalyst distribution and defect-free layer.

The second technique used was DC magnetron sputtering, which obviates the need for the complex GaPd₂ nanoparticle synthesis step. In contrast to inkjet printing, the sputtering process creates very dense and compact coatings.

However, prior to the sputtering process, it was necessary to synthesise intermetallic GaPd₂ and Al₁₃Fe₄ sputter targets via spark plasma sintering. After identification of specific sputtering rates and optimization of the process parameters, the sputter deposition of single phase GaPd₂ with predetermined and scalable layer thickness was achieved. The sputtered layers were characterized by pXRD, GIXRD, EDX and SEM to validate the phase composition and layer thickness.

The microstructured reactor was used to investigate the obtained coatings regarding their catalytic performance. Additionally, a Berty-type differential recycle reactor was used to determine the intrinsic catalytic properties of sputtered GaPd₂ on a metal mesh.

All printed layers showed high catalytic activity and selectivity for the semi-hydrogenation of acetylene. The system GaPd₂/Al₂O₃ showed the highest specific activity. This system surpasses the values reported for Bulk-GaPd₂ by a factor of 100. The layers sputtered into the microchannels also showed high selectivity and exceeded even the specific activity of the printed layers by a factor of 8.

The catalytic investigation of the sputtered meshes showed high activities and selectivity's for the semi-hydrogenation of acetylene, too. In contrast to the microstructured reactor, except for acetylene and ethylene, no other by-products were detectable. Due to the relatively high catalyst loading, the surface-related activity was evaluated. The analysis showed, that the sputtered layers possess a distinctly higher surface-related activity compared to the printed layers as well as the GaPd₂-system reported in literature. The activities of the sputtered meshes were higher by a factor of 7 compared to the sputtered layers obtained in the microchannels. The mesh geometry leads to a favorable accessibility of the Pd-sites and accounts for this behavior.

For the reaction data obtained from recycle reactor, the kinetic behavior could be well described by a Langmuir-Hinshelwood-mechanism.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung der Arbeit	1
2	Stand der Forschung und Defizite	3
2.1	Semi-Hydrierung von Acetylen	3
2.1.1	Technische Verfahren	3
2.1.2	Katalysatoren für die Semi-Hydrierung von Acetylen	5
2.2	Intermetallische Verbindungen als Katalysatoren	8
2.2.1	Eigenschaften von intermetallischen Verbindungen	8
2.2.2	Intermetallische Ga-Pd-Verbindungen	10
2.2.3	Die intermetallische Verbindung $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$	13
2.3	Mikrostrukturierte Reaktoren	14
2.4	Katalytische Beschichtung von Mikrostrukturen in engen Kanälen . . .	17
2.4.1	Motivation, Herausforderungen und Methodenüberblick	17
2.4.2	Tintenstrahldruck	19
2.4.3	DC Magnetron Sputtern	20
2.5	Forschungsbeitrag dieser Arbeit	21
3	Tintenstrahldruck von GaPd_2 in mikrostrukturierte Kanäle	22
3.1	Grundlegende Betrachtungen zum Tintenstrahldruck	23
3.1.1	Einsatzgebiete	23
3.1.2	Funktionsprinzip	24
3.1.3	Anforderungen an die Tinte	26
3.1.4	Druck von Metallen und Oxiden als Katalysatoren	29
3.2	Vorgehensweise beim Druck von GaPd_2	32
3.2.1	Tintenformulierung	32
3.2.2	Tropfenbildung und Druck-Parameter	33
3.2.3	Charakterisierung der gedruckte Schichten	34
3.3	Synthese der GaPd_2 -Katalysatorpartikel und Tintenformulierung . . .	36
3.4	Analyse der Tropfenbildung und Ermittlung des Druckalgorithmus . .	38

Inhaltsverzeichnis

3.5	Druck und Schichtcharakterisierung der unterschiedlichen Systeme . .	45
3.5.1	Druck von GaPd ₂	46
3.5.2	Druck von GaPd ₂ auf präformierte α -Al ₂ O ₃ -Stützsichten . .	49
3.5.3	Druck von GaPd ₂ / α -Al ₂ O ₃	52
3.6	Zusammenfassung	53
4	DC Magnetron Sputtern von intermetallischen Verbindungen	55
4.1	Grundlagen des Sputterns	55
4.1.1	Allgemeine Betrachtungen	55
4.1.2	Sputtern von katalytischen Schichten	57
4.2	Vorgehensweise und Equipment für die Beschichtungsuntersuchungen	58
4.2.1	Targetherstellung und Charakterisierung	63
4.2.2	Charakterisierung der gesputterten Schichten	64
4.3	Ga-Pd-Schichten	65
4.3.1	Voruntersuchungen	65
4.3.2	Beschichtung von Mikrokanälen	67
4.3.3	Beschichtung von Edelstahlnetzen	69
4.4	Al-Fe-Schichten	72
4.4.1	Voruntersuchungen	72
4.4.2	Beschichtung von Mikrokanälen	74
4.5	Zusammenfassung	75
5	Untersuchung der Semi-Hydrierung von Acetylen an intermetallischen Verbindungen	77
5.1	Grundlagen der Kinetik der Semi-Hydrierung von Acetylen	77
5.2	Versuchsanlagen und experimentelle Vorgehensweise	82
5.2.1	Kreislaufreaktor	82
5.2.1.1	Aufbau der Versuchsanlage	82
5.2.1.2	Versuchsdurchführung	88
5.2.2	Mikrostrukturierter Reaktor	90
5.2.2.1	Aufbau der Versuchsanlage	90
5.2.2.2	Versuchsdurchführung	93
5.2.2.3	Analytik	93
5.2.2.4	Auswertung der Versuchsdaten	94

Inhaltsverzeichnis

5.3	Reaktormodellierung	95
5.3.1	Gradientenfreier Kreislaufreaktor (CSTR)	95
5.3.1.1	Kreislaufverhältnis	99
5.3.1.2	Kinetische Modellierung	101
5.3.2	Mikrokanal-Strömungsreaktor (PFTR)	102
5.4	Semi-Hydrierung von Acetylen im Kreislaufreaktor	105
5.4.1	Vorversuche	106
5.4.2	Gesputterte Netze	109
5.4.2.1	Langzeitverhalten	109
5.4.2.2	Variation der Partialdrücke und der Temperatur	110
5.4.3	Modellierung CSTR	118
5.4.3.1	Kinetisches Modell	118
5.4.3.2	Ergebnisse der Parameterschätzung	120
5.4.3.3	Diskussion der Modellabweichung	123
5.5	Semi-Hydrierung von Acetylen im mikrostrukturierten Reaktor	124
5.5.1	Gesputterte Schichten	125
5.5.2	Gedruckte Schichten	126
5.5.3	Modellierung mikrostrukturierter Reaktor (PFTR) und Vergleich der Systeme	129
5.6	Vergleich und Zusammenfassung	131
6	Zusammenfassung und Ausblick	134
6.1	Zusammenfassung	134
6.2	Ausblick	138
	Anhang	141
7	Appendix	142
7.1	Literaturwerte der Aktivität und Selektivität intermetallischer Ga-Pd- Verbindungen	142
7.2	Technische Eigenschaften des Dosierkopfs MD-K-140	143
7.3	Übersicht des Druckalgorithmus	144
7.4	EDX-Messung von gedrucktem GaPd ₂ in Mikrokanal	145
7.5	Schrägschliffe der gesputterten Schichten	146
7.6	Al ₁₃ Fe ₄ -Target und Wasserstoffplasma	147

Inhaltsverzeichnis

7.7	Konfiguration des Mikro-GCs	147
7.8	Beispielchromatogramm	148
7.9	Übersicht der Bestandteile des mikrostrukturierten Reaktors	149
7.10	Druckverlustberechnung für Metallnetz	150
7.11	EDX-Messung von auf Metallnetz gesputtertem GaPd ₂	151
7.12	Abschätzung der Katalysatoroberfläche von besputterten Metallnetzen	152
7.13	Fehlerfunktion bei Simulation des Kreislaufreaktors	153

Nomenklatur

Abkürzungen

a. u.	Engl.: arbitrary unit
CIJ	Engl.: Continuous inkjet
CSTR	Engl.: Continuous stirred tank reaktor
CVD	Engl.: Chemical vapour deposition
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOD	Drop-on-demand(-Tintenstrahldruck)
EDX	Engl.: Energy dispersive X-ray spectroscopy
EG	Ethylenglycol
EPMA	Engl.: Electron probe micro analysis
GIXRD	Engl.: Grazing incidence X-ray diffraction
ICP-OES	Engl.: Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
IFAM	Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung
IMVT	Institut für Mikroverfahrenstechnik
KARA	Engl.: Karlsruhe Research Accelerator (Synchrotronstrahlungsquelle)
KV	Kontrollvolumen
MFC	Engl.: Mass flow controller
μGC	Mikro-Gaschromatograph
MOCVD	Engl.: Metal-organic chemical vapour deposition
MPI CPfS	Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe
μVT	Mikroverfahrenstechnik
PE	Polyethylen
PECVD	Engl.: Plasma enhanced chemical vapour deposition
PFTR	Engl.: Plug flow tubular reactor
PI	Prozessintensivierung
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung

pXRD	Engl.: Powder X-ray diffraction
Re	Reynolds-Zahl
REM	Rasterelektronenmikroskop
SPS	Spark-Plasma-Sintern
THF	Tetrahydrofuran
TOS	Engl.: Time on stream
WHSV	Engl.: Weight hourly space velocity
YSZ	Yttrium stabilisiertes Zirkonium

Allgemeine Symbole

a_O	Oberflächenspezifische Aktivität	$\text{mol}_{\text{Acetylen}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
a_{Pd}	Palladiummassen-spezifische Aktivität	$\text{mol}_{\text{Acetylen}} \cdot \text{mol}_{\text{Palladium}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
A	Oberfläche	m^2
c_i	Konzentration der Komponente i	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
c_i^*	Konzentration der Komponente i an der Kanal- oberfläche	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
c_p	Spezifische Wärmekapazität	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
d_{Schicht}	Schichtdicke	μm
\bar{d}_{Schliff}	Mittlere Schichtdicke im 10 °-Schrägschliff	μm
d_D	Düsendurchmesser	m
d_T	Tropfendurchmesser der Komponente i	μm
D_i	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
E_A	Aktivierungsenergie	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
E_*	Transformierte Aktivierungsenergie	-
\bar{f}	Geometriefaktor, Verhältnis freie Netzfläche zur Gesamtnetzfläche	-
g	Fallbeschleunigung	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
h_{WS}	Auslenkung der Wassersäule	m
$m_{\text{GaPd}_2}^{\text{Theor}}$	Theoretisch gedruckte Masse an GaPd ₂	kg
\vec{j}_i	Stoffstromdichte der Komponente i	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
k	(Reaktions-)Geschwindigkeitskonstante	$f(\text{Reaktionsordnung})$
k_{ig}	Stoffübergangskoeffizient	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
k_∞	Vorfaktor bzw. Stoßfaktor	Pa^{-n}
k_*	Transformierter Stoßfaktor	-
K_i^A	Adsorptionskonstante der Komponente i	Pa^{-1}
M	Molmasse	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
m_{kat}	Katalysatormasse	μg
n_{Pd}	Palladiumstoffmenge	mol
\dot{n}_{Ein}	Eingangsstoffstrom	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
\dot{n}_{Aus}	Ausgangsstoffstrom	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
$\dot{n}_{\text{Mischung}}$	Mischungsstoffstrom	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
\dot{n}_i	Stoffmengenstrom der Komponente i	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
\dot{n}_{i0}	Anfangsstoffmengenstrom der Komponente i	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$

$N_{Tropfen}^{total}$	Gesamtzahl der auf eine Folie gedruckten Tropfen	-
N_T	Tropfenanzahl, die je Kanal pro Durchgang gedruckt werden	-
N_K	Anzahl der Kanäle pro Folie	-
N_D	Anzahl der Druckdurchgänge	-
Oh	Ohnesorge-Zahl	-
p_i	Partialdruck der Komponente i	Pa
P_M	Magnetron-Leistung	W
q_0	Eingangsvolumenstrom	$m^3 \cdot s^{-1}$
q	Volumenstrom	$m^3 \cdot s^{-1}$
q_S	Volumenstrom der Wellenspülung	$m^3 \cdot s^{-1}$
r	Reaktionsrate	$mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-3}$
R_i	Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit der Komponente i	$mol \cdot s^{-1}$
r_S	Sputterrate	$nm \cdot min^{-1}$
$r_{GaPd_2}^S$	Sputterrate von GaPd ₂	$nm \cdot min^{-1}$
$r_{Al_{13}Fe_4}^S$	Sputterrate von Al ₁₃ Fe ₄	$nm \cdot min^{-1}$
R	Universelle Gaskonstante	$kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
Re	Reynolds-Zahl	-
$S_{k,j}$	Selektivität der Komponente k bezogen auf Element j	%
t	Zeit	s
t_p	Pulsdauer	μs
T	Temperatur	K
$T_{Kuhlwasser}$	Kühlwassertemperatur	K
T_{Ref}	Referenztemperatur	K
u	Strömungsgeschwindigkeit	$m \cdot s^{-1}$
U	Spannung	V
\dot{V}	Volumenstrom	$m^3 \cdot s^{-1}$
\dot{V}_{Ein}	Eingangsvolumenstrom	$m^3 \cdot s^{-1}$
$\dot{V}_{Kreislauf}$	Im Kreislauf geführter Volumenstrom	$m^3 \cdot s^{-1}$
V_R	Reaktorvolumen	m^3
v_T	Tropfengeschwindigkeit	$m \cdot s^{-1}$
V_T	Tropfenvolumen	m^3

$\dot{V}_{C_2H_2}^0$	Eingangsvolumenstrom Acetylen	$m^3 \cdot s^{-1}$
w_0	Anströmgeschwindigkeit	$m \cdot s^{-1}$
We	Weber-Zahl	-
$WHSV$	Volumengeschwindigkeit (Weight hourly space velocity)	$kg_{Katalysator} L^{-1} h^{-1}$
x_i	Molanteil der Komponente i	-
$x_{i,0}$	Molanteil der Komponente i am Reaktoreingang	-
$x_{GaPd_2}^T$	GaPd ₂ -Anteil in der Tinte	-
X_i	Umsatzgrad der Komponente i	%
$Z - Zahl$	Reziproke Ohnesorge-Zahl	-

Griechische Symbole

α	Reaktionsordnung bzgl. Acetylen	-
β	Reaktionsordnung bzgl. Wasserstoff	-
δ_{char}	Charakteristische Länge	m
ΔH_R^\ominus	Standardreaktionsenthalpie	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Δp	Druckdifferenz	Pa
Δm	Massendifferenz	kg
ΔT_{ad}	Adiabate Temperaturänderung	K
η	Dynamische Viskosität	$\text{mPa} \cdot \text{s}$
Θ	Winkel der auftreffenden Röntgenstrahlung zur Netzebene	°
ν	Kinematische Viskosität	$\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$
$\nu_{i,j}$	Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i in der Reaktion j	-
ρ	Dichte	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
σ	Oberflächenspannung	$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
ω	Einfallswinkel des Röntgenstrahls bei pXRD/GIXRD-Messungen	°
φ	Kreislaufverhältnis	-
φ_{min}	Minimales Kreislaufverhältnis	-
τ	Hydrodynamische Verweilzeit	s
ζ	Reibungskoeffizient	-

1 Einleitung und Zielsetzung der Arbeit

Polyethylen (PE) ist mit einer jährlichen Produktionsmenge von über 70 Mio. Tonnen der am meisten hergestellte Kunststoff weltweit [1, 2]. Als Ausgangsstoff wird ein petrochemisch erzeugtes Ethylen-reiches Gasgemisch verwendet. Herstellungsbedingt enthält dieses Gasgemisch geringe Anteile an Acetylen, das als Katalysatorgift für den in der Ethylen-Polymerisationsreaktion eingesetzten Katalysator wirkt. Daraus resultiert die Notwendigkeit das Acetylen aus dem Eduktgasstrom zu separieren oder katalytisch umzuwandeln. Ökonomisch wünschenswert wäre eine selektive Hydrierung des gesamten Acetylens zu Ethylen, um es im nachfolgenden Prozessschritt stofflich nutzen zu können. Zu diesem Zweck werden industriell überwiegend Katalysatoren in Form von ungeordneten Substitutionslegierungen, wie beispielsweise Ag-Pd oder Au-Pd verwendet. Nachteile dieser Katalysatoren sind zum einen die Neigung Palladium-Hydride auszubilden, die eine Senkung der Ethylen-Selektivität zur Folge haben. Zum anderen tritt während der Katalysatorlaufzeit eine Segregation auf, die ebenso zur Verschlechterung der Selektivität führt. Das bedeutet, dass der Anteil des zu Ethylen umgesetzten Acetylens immer kleiner und somit der Prozess unrentabler wird. Daher existiert ein großes Forschungsinteresse an der Entwicklung verbesserter Katalysatoren für die großtechnische Semi-Hydrierung.

In den letzten Jahren wurden die Forschungen zu intermetallischen Verbindungen intensiviert. Dabei wurde insbesondere der Einsatz von intermetallischen Verbindungen als Katalysatoren betrachtet [3]. Es wurde gezeigt, dass intermetallische Ga-Pd-Phasen hochaktive und selektive Katalysatoren für die Semi-Hydrierung von Acetylen sind [4]. Daher besteht hohes Interesse daran diese Materialien aus dem Labormaßstab heraus für die technische Anwendung nutzbar zu machen. Aktuell fehlt es an geeigneten Methoden intermetallische Verbindungen in größerem Maßstab in

1 Einleitung und Zielsetzung der Arbeit

technische Reaktoren zu applizieren. Die Gründe dafür sind die aufwändige Synthese größerer Mengen dieser Materialien und die Besonderheiten bei der Handhabung dieser hochaktiven Katalysatoren. Bezüglich der Kontrolle der starken Exothermie der Hydrierung und zur Vermeidung von Hot-Spots sowie eines thermischen Durchgehens der chemischen Reaktoren existieren spezielle Anforderungen an die Entwicklung eines verbesserten Reaktorsystems. Zusätzlich ist ein tiefergehendes Verständnis des kinetischen Verhaltens von Ga-Pd-Katalysatoren eine Grundvoraussetzung für die Entwicklung von effizienten Prozessen im industriellen Maßstab.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten intermetallische GaPd₂- und Al₁₃Fe₄-Beschichtungen in mikrostrukturierten Reaktoren für die Semi-Hydrierung von Acetylen entwickelt, charakterisiert und hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften getestet werden. Hierzu wurden der Tintenstrahl Druck und das DC Magnetron Sputtern bezüglich ihrer Fähigkeit untersucht, intermetallische Verbindungen als definierte Wandbeschichtungen in Mikrokanälen einzubringen. Zur Untersuchung der kinetischen Eigenschaften der Schichten wurde ein mikrostrukturierter Reaktor konzipiert und konstruiert. Des Weiteren wurde ein modifizierter Differentialkreislaufreaktor als Referenzsystem eingesetzt. Die erhaltenen katalytischen Ergebnisse wurden durch eine Modellbildung und Simulation der Systeme evaluiert. Die durchgeführten Untersuchungen sollten einen Beitrag dazu leisten das Potenzial der intermetallischen Katalysatoren in Verbindung mit den entsprechenden Mikrostrukturreaktoren für die Entwicklung einer neuen energieeffizienten Hydriertechnologie bewerten zu können.

In Kapitel 2 wird der Stand der Forschung zu Katalysatoren für die Semi-Hydrierung von Acetylen vorgestellt. Es werden intermetallische Verbindungen eingeführt und deren Potenzial als Hydrierungs-Katalysatoren diskutiert. In diesem Zusammenhang wird auch der Vorteil der Verwendung von mikrostrukturierten Reaktorkonzepten erörtert und insbesondere auf die Beschichtung solcher Reaktoren mit katalytisch aktivem Material eingegangen. Im 3. Kapitel wird der Tintenstrahl Druck als Beschichtungstechnologie eingeführt und die Ergebnisse des Druckens von intermetallischen GaPd₂-Nanopartikeln in mikrostrukturierte Kanäle vorgestellt. Als komplementäre Beschichtungsmethode wird in Kapitel 4 das DC Magnetron Sputtern der intermetallischen Phasen GaPd₂ und Al₁₃Fe₄ beschrieben und die Resultate diskutiert. Kapitel 5 zeigt die Ergebnisse der katalytischen Testung der präparierten intermetallischen Schichten sowie die Ergebnisse der Modellierung und Simulation beider Reaktorsysteme im Kontext mit den experimentellen Daten.

2 Stand der Forschung und Defizite

In diesem einführenden Kapitel werden zuerst die technischen Verfahren zur Semi-Hydrierung von Acetylen vorgestellt und die dabei verwendeten Legierungskatalysatoren betrachtet. Anschließend werden intermetallischen Verbindungen eingeführt und deren Potenzial als hochaktive und -selektive Katalysatoren beschrieben. Um dieses Potenzial nutzbar machen zu können, wird nachfolgend das Konzept mikrostrukturierter Reaktoren eingeführt. Dabei wird insbesondere auf die Erzeugung dünner, homogener und katalytisch aktiver Katalysatoren als Wandbeschichtung innerhalb von Mikrostrukturen eingegangen sowie auf die Beschichtungstechnologien Tintenstrahldruck und DC Magnetron Sputtern.

2.1 Semi-Hydrierung von Acetylen

2.1.1 Technische Verfahren

Die selektive Hydrierung bzw. Semi-Hydrierung von Acetylen (Ethin) ist eine wichtige Teilreaktion bei der großtechnischen Herstellung von Polyethylen (PE). Das für die Synthese von PE benötigte Ethylen-reiche Eduktgasgemisch wird durch Dampfspaltung von beispielsweise Naphtha gewonnen [5]. Durch Dampfspaltung wird ein Produktgasgemisch gebildet, das neben dem für die Polymerisation essentiellen Ethylen unter anderem auch Acetylen, Ethan und Wasserstoff enthält. Der Acetylenanteil im Produktstrom ist abhängig von den während des Steamcrackings verwendeten Eingangsgrößen und Prozessparametern und beträgt 0,4 - 2,5 Gew. % [6]. Die im nachfolgenden Niederdruckverfahren zur Polymerisation verwendeten Ziegler-Natta-Katalysatoren werden durch Acetylen vergiftet [7]. Daher ist es notwendig

2 Stand der Forschung und Defizite

Acetylen katalytisch umzusetzen oder mittels Lösemittlextraktion auf eine Konzentration von unter 2 ppm zu senken. Um Acetylen stofflich im Rahmen der Polymerisationsreaktion nutzen zu können ist eine Semi-Hydrierung zu Ethylen zweckmäßig. Dabei tritt im Allgemeinen auch eine unerwünschte Totalhydrierung des Ethylens zu Ethan auf [7].

Die typischen Prozessbedingungen für die Semi-Hydrierung des Produktgasgemisches des Steamcracking-Prozesses sind eine Temperatur von 40 - 120 °C, ein Druck von 15 - 40 bar und eine Katalysatorbelastung WHSV im Bereich von 1000 - 12000 $\text{kg}_{\text{Katalysator}} \text{L}^{-1} \text{h}^{-1}$ [6]. Je nach Prozessführung und entsprechender Gaszusammensetzung werden drei verschiedene Verfahrensweisen für die Semi-Hydrierung unterschieden:

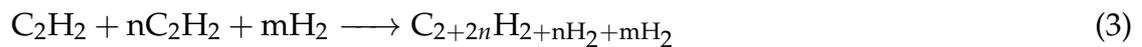
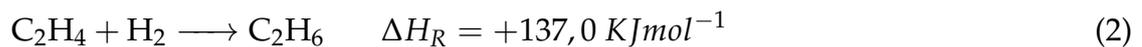
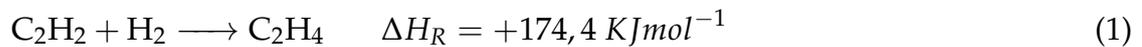
- 1) Beim Raw-Gas-Prozess wird das aus dem Steamcracking resultierende Produktgasgemisch vollständig dem Hydrierreaktor zugeführt. Es enthält dabei alle Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid.
- 2) Beim Front-End-Prozess wird das um die höheren Kohlenwasserstoffe (\geq C3-Fraktion) bereinigte Gasgemisch bestehend aus Ethylen, Ethan, Acetylen, Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid zugeführt.
- 3) Wird das Gas im Vorfeld soweit aufgereinigt, dass lediglich die C2-Fraktion bestehend aus Ethylen, Ethan und Acetylen zum Hydrierreaktor zugeleitet wird, wird dies als Tail-End- bzw. Back-End-Prozess bezeichnet. Bei dieser Prozessführung ist eine erneute stöchiometrische Beimischung von Wasserstoff notwendig [6, 8, 9]. Der hohe Wasserstoffanteil von 10 - 35 at.% im Front-End-Prozess begünstigt einen höheren Acetylen-Umsatz gegenüber dem Tail-End-Prozess sowie eine längere Katalysatorlebensdauer, da weniger Nebenprodukte wie beispielsweise höhere Kohlenwasserstoffe (Grünöl) und Koks, die einen Beitrag zur Katalysatordeaktivierung liefern, gebildet werden.

Nachteilig wirkt sich bei dieser Verfahrensweise die geringere Selektivität bezüglich der Umwandlung von Acetylen zu Ethylen aus. Durch die höheren Reaktionsenthalpien der Nebenprodukte erhöht sich das Risiko der Bildung von Hot-Spots und des thermischen Durchgehens (Engl.: run-away) des Reaktors. Die Umwandlung von Acetylen zum für die Polyethylenherstellung verwendeten Ethylen trägt maßgeblich

2 Stand der Forschung und Defizite

zur Erhöhung der Rentabilität des Verfahrens bei. Daher wird eine hohe Selektivität angestrebt.

Nachteile des Tail-End-Verfahrens sind die durch den niedrigeren Wasserstoffanteil hervorgerufenen Einbußen beim Acetylenumsatz sowie die erhöhte Bildung von Nebenprodukten, die zur Katalysatordesaktivierung beitragen. Technisch wird dem entgegengewirkt, indem zwei parallel geschaltete Hydrierreaktoren vorliegen und im Wechsel der Katalysator eines Reaktors regeneriert wird. Als Hydrierreaktoren für diesen Prozess werden typischerweise adiabate Festbettreaktoren mit Zwischenkühlung [10] oder isotherme Rohrreaktoren [11] verwendet [8]. Die Hauptreaktionen bei der Hydrierung sind die gewünschte Semi-Hydrierung (Gleichung 1), sowie die unerwünschte Ethylen-Hydrierung (Gleichung 2) und die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe (Gleichung 3).



2.1.2 Katalysatoren für die Semi-Hydrierung von Acetylen

In den letzten Jahrzehnten gab es viele Fortschritte beim Verständnis von katalytischen Hydrierungen. Insbesondere nimmt dabei Palladium als Katalysator für die selektive Hydrierung von Acetylen und Dienen eine zentrale Rolle ein. Bezüglich der katalytischen Hydrierung findet sich von Cerveny ein umfassender und detaillierter Übersichtbeitrag [12]. Molnar et al. betrachteten zusammenfassend die chemo-, regio- und stereo-Selektivität bei der Hydrierung von C-C-Mehrfachbindungen. Dabei wurde insbesondere die katalytische Umsetzung von beispielsweise Acetylen-Rückständen in industriellen Prozessen analysiert [7]. Diese Thematik wurde durch Borodzinski und Bond zusammengefasst, essentiell vertieft und weiterentwickelt. Insbesondere wird dabei auf die dynamische Katalysatorstruktur während der Reaktion und auf kinetische Mechanismen und Modellbildung eingegangen [8, 13].

Das große Interesse der Forschung und Industrie an der selektiven Hydrierung ist weiterhin sehr aktuell. Diesbezüglich sei auf den Übersichtsbeitrag von McCue und

2 Stand der Forschung und Defizite

Anderson bezüglich der aktuellen Entwicklungen bei der katalytischen Hydrierung über Palladium-Katalysatoren hingewiesen [14]. Aus der Vielzahl von Arbeiten seien exemplarisch die umfassenden Arbeiten von Herrmann [15] und Hou [16] hervorgehoben. Herrmann untersuchte intensiv Palladiumkatalysatoren für die Selektivhydrierung von Acetylen unter industriellen Tail-End-Bedingungen [15]. Hou führte detaillierte experimentelle und theoretische Prozessstudien zur selektiven Hydrierung von Acetylen und 1,3-Butadien an bimetallic PdNi-Katalysatoren durch. Dabei wurden auch die Einflüsse des Trägermaterials und die Substitution des Palladiums durch edelmetallfreie Katalysator-Carbide betrachtet sowie ein Konzept für einen neuartigen Flüssigphasen-Prozesses für die Semi-Hydrierung von Acetylen entwickelt.

Historisch verwendete Katalysatoren für die selektive Hydrierung sind beispielsweise Sulfide, mit Nickel oder Zink geträgerte Al_2O_3 - oder SiO_2 -Partikel, Palladium, Platin, Mischungen von Palladium und Platin auf Glassubstrat und weiteren Trägermaterialien. Eine Übersicht findet sich bei Godinez et al. [9]. Prinzipiell zeigt Palladium als Katalysator für die Semi-Hydrierung von Acetylen die besten Ergebnisse hinsichtlich Aktivität und Selektivität [7, 17]. Die in den industriellen Verfahren verwendeten Katalysatoren enthalten weitestgehend Palladium in verschiedenen Konfigurationen. Alternativ ist Nickel ein edelmetall-freier Hydrier-Katalysator, der jedoch niedrigere Werte für die Selektivität und Aktivität aufweist [7, 18, 19]. Die Gleichungen 1-3 entsprechen den während der Hydrierung von Acetylen ablaufenden Hauptreaktionswegen. Die Ausprägung des jeweiligen Reaktionspfades bestimmt die Selektivität bezüglich der Ethylenbildung und ist abhängig vom verwendeten Katalysator und dessen morphologischen Eigenschaften sowie von den Reaktionsbedingungen. In Abhängigkeit der Pd-Oberflächenkonfiguration kann Acetylen unterschiedliche adsorbierte Zustände annehmen. Zusätzlich haben zahlreiche weitere Faktoren Einfluss auf die Selektivität der Semi-Hydrierung, wie beispielsweise die Katalysatordispersion- und -geometrie, Kohlenstoffablagerungen, Promotoren und Additive [7, 20, 21, 22]. Insbesondere das Hinzufügen von Promotoren und Additiven ist ein wichtiger Forschungsgegenstand. Dabei wird beispielsweise Palladium mit einem weiteren Element legiert, mit Metallsalzen vermischt oder durch chemische Reaktion mit einer organo-metallischen Vorstufe verbunden. Dies führt zu Änderungen der Elektronenstruktur und der geometrischen Eigenschaften der Palladium-Zentren [23].

2 Stand der Forschung und Defizite

Als Beispiele sind die Legierungen bzw. Bimetalle Pd-Co [24], PdNi [16], Pd-Pb [25], Pb-Cu [26], Pd-Au [27, 28] und Pb-Ag [5, 29] zu nennen. Im Fall von fein auf Al_2O_3 verteilten Pd-Ag-Partikeln wurden Selektivitätssteigerungen beobachtet, die auf die Unterdrückung der Wasserstoffadsorption zurück geführt wurden [22, 30]. Dabei erreicht die Selektivität für die von Pd-Ag/ Al_2O_3 katalysierte Semi-Hydrierung von Acetylen Werte von -270 bis 78 % [31]. In der industriellen Anwendung haben sich daher nach derzeitigen Stand Pd-Ag-Katalysatoren weitestgehend durchgesetzt.

Acetylen adsorbiert stärker auf Pd-Oberflächen als Ethylen. Dadurch wird annähernd die gesamte Katalysatoroberfläche mit Acetylen bedeckt, sofern sich noch hinreichend Acetylen im Gas befindet. Dies führt zu der sehr hohen Selektivität bezüglich der Semi-Hydrierung, da kaum freie Adsorptionsplätze für Ethylen zur Verfügung stehen und dadurch nach der Semi-Hydrierung eine Readsorption unterbunden wird. Gleichzeitig konnte jedoch in Studien gezeigt werden, dass auch bei sehr hohen Acetylenkonzentrationen ein gewisser Teil des Ethylens hydriert wird. Dies lässt darauf schließen, dass die Hydrierungen an unterschiedlichen Zentren bzw. Sites (Katalysatoroberflächenkonfigurationen) ablaufen könnten. Dabei existieren sehr selektive Sites, an denen ausschließlich Acetylen zu Ethylen reagiert sowie unselektive Sites, wo die Hydrierung von Ethylen sowie weitere Nebenreaktionen ablaufen können [7]. Borodzinski und Bond definieren diese unterschiedlichen Reaktionsplätze als A- und E-Sites [13]. In den letzten Jahren festigte sich die Theorie, dass die Oberflächenkonfiguration während der Hydrierung verschiedene dynamische Zustände annimmt. Es wird davon ausgegangen, dass sich während der Stabilisierung der Reaktion an der Palladiumoberfläche Hydrid- und Carbidphasen sowie kohlenstoffhaltige Verbindungen ausbilden, die einen direkten Einfluss auf das katalytische Verhalten haben [8, 32]. Insbesondere die Ausbildung von Palladiumhydrid bewirkt eine Verminderung der Selektivität für die Bildung von Ethylen. In diesem Zusammenhang kann auch die Katalysatormodifikation durch Legieren oder die Zugabe von Promotoren als Veränderung und Optimierung dieser Adsorptionsplätze begriffen werden. Als Beispiel für die förderliche Wirkung von Promotoren sei die Arbeit von Kim et al. genannt, die mit Mischungen aus TiO_2 und Pd-La/ SiO_2 bzw. Pd-Nb/ SiO_2 Selektivitätssteigerungen nachweisen konnten [21]. Auch in der industriellen Anwendung werden Palladium bzw. palladiumhaltige Verbindungen fein verteilt auf einer, meist oxidischen, Trägersubstanz aufgebracht [19]. Dabei erfüllt das Trägermaterial neben der aktivitäts- bzw. selektivitätssteigernden Aufgabe auch die Funktion als

Verdünnungsmaterial, um die Bildung von Hot-Spots während der stark exothermen Hydrierung zu vermeiden. Ein Nachteil dieser Katalysatorkonfiguration ist das Auftreten von Segregationseffekten sowie die Katalysatordesaktivierung durch thermisches Sintern der aktiven Katalysator-Nanopartikel. Eine Möglichkeit dies zu umgehen wurde an Kern-Schale-Katalysatoren gezeigt, bei denen sphärische Partikel eines Trägers mit Pd-Ag imprägniert wurden. Dabei wurde eine Schicht von 20-30 μm Dicke ausgebildet, die im Vergleich zu kommerziellen Katalysatoren höhere Selektivitäten für die Ethylenbildung aufzeigten [33, 34, 35].

Eine relative junge Entwicklung ist die Erschließung von intermetallischen Verbindungen als Katalysatoren für die Hydrierung [3]. Vielversprechende Ergebnisse wurden dabei mit intermetallischen Gallium-Palladium-Verbindungen [36, 37] erzielt, aber auch edelmetallfreie Verbindungen wie NiZn [38] und $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ [39] zeigen Potenzial für die selektive Hydrierung. Die Eigenschaften von intermetallischen Verbindungen und deren Verwendung in der Katalyse wird gesondert im nachfolgenden Abschnitt 2.2 betrachtet.

Für die Vorstellung und Diskussion der in der Literatur entwickelten kinetischen Modelle für die Semi-Hydrierung von Acetylen an Pd-Katalysatoren sei auf Kapitel 5 verwiesen.

2.2 Intermetallische Verbindungen als Katalysatoren

2.2.1 Eigenschaften von intermetallischen Verbindungen

Der Begriff intermetallische Verbindung wird teilweise synonym zu Legierung und Bimetall verwendet (Engl.: intermetallic compound, alloy, bimetal). Es handelt sich jedoch um eine eigene und abgrenzbare Stoffklasse. Eine intermetallische Verbindung bzw. intermetallische Phase ist eine homogene Feststoffverbindung, die durch eine definierte Stöchiometrie, eine geordnete Kristallstruktur sowie durch starke Atombindungen mit hohem metallischen, kovalenten und ionischen Bindungsanteil beschrieben wird. Im Gegensatz zu Legierungen und Bimetallen, die aus heterogenen Mischungen von zwei oder mehr Metallen bestehen, besitzen intermetallische

2 Stand der Forschung und Defizite

Verbindungen eine charakteristische und geordnete Kristallstruktur, die sich von jener der Ausgangselemente unterscheiden kann (Abbildung 2.1). Die kristallografischen Besonderheiten führen zu den charakteristischen Eigenschaften von intermetallischen Verbindungen, wie beispielsweise eine große Härte, Sprödigkeit, hohe thermische Leitfähigkeit, ein hoher Schmelzpunkt sowie hohe mechanische Festigkeiten, die bis zu Temperaturen im Bereich des Schmelzpunktes beibehalten werden können [40, 41, 42]. Cinca et al. geben eine kompakte Übersicht über die Entwicklung der Klassifikation von intermetallischen Verbindungen und aktuelle Anwendungsbeispiele und Schwerpunkte der Forschung [43].

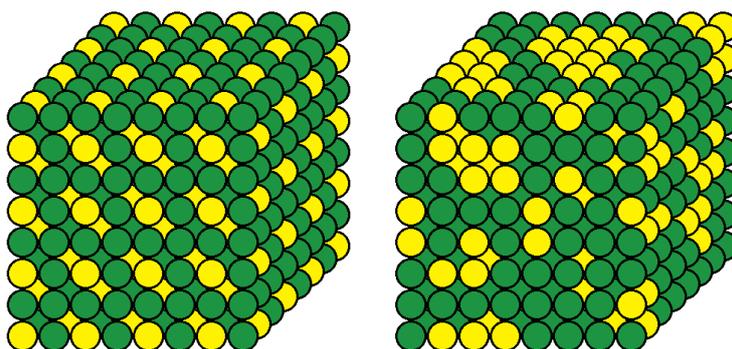


Abbildung 2.1: Vereinfachte Darstellung der homogenen Kristallstruktur von intermetallischen Verbindungen (links) und der von heterogenen Mischungen, die beispielsweise bei Legierungen und Bimetallen vorliegen (rechts).

Die außerordentlichen Eigenschaften von intermetallischen Phasen machen sie für katalytische Anwendungen interessant. Die spezifischen Elektronenkonfigurationen sowie die Immobilisierung der aktiven Zentren auf den Gitterplätzen (engl.: active site-isolation) haben einen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten und somit auch auf das katalytische Verhalten der Materialien [44, 45, 46]. Es wurden beispielsweise für die intermetallischen Verbindungen ZnPd und ZnNi gute Ergebnisse bei der Methanol-Dampfreformierung beobachtet. Die intermetallische Verbindungen InPd₂ [47] und insbesondere die intermetallischen Phasen des Systems Ga-Pd zeigen eine sehr hohe Aktivität und Selektivität für die Semi-Hydrierung von Acetylen bei gleichzeitiger verminderter Katalysatordeaktivierung [4]. Ähnlich selektiv, jedoch weniger aktiv für die Semi-Hydrierung, zeigten sich die edelmetallfreien intermetallischen Verbindungen Al₁₃Fe₄ und Al₁₃Co₄ [3]. Die intermetallischen Katalysatorsysteme für die selektive Hydrierung von Acetylen werden im Folgenden näher betrachtet.

2.2.2 Intermetallische Ga-Pd-Verbindungen

Das System Ga-Pa enthält insgesamt neun intermetallische Phasen und wurde erstmals systematisch durch Schubert et al. beschrieben [48]. In Abbildung 2.2 ist das Phasendiagramm von Ga-Pd dargestellt. Die Eigenschaften und Zusammenhänge der palladiumreichen Verbindungen Ga_3Pd_7 , Ga_2Pd_5 und $\text{Ga}_5\text{Pd}_{13}$ werden von Wannek and Harbrecht beschrieben [49].

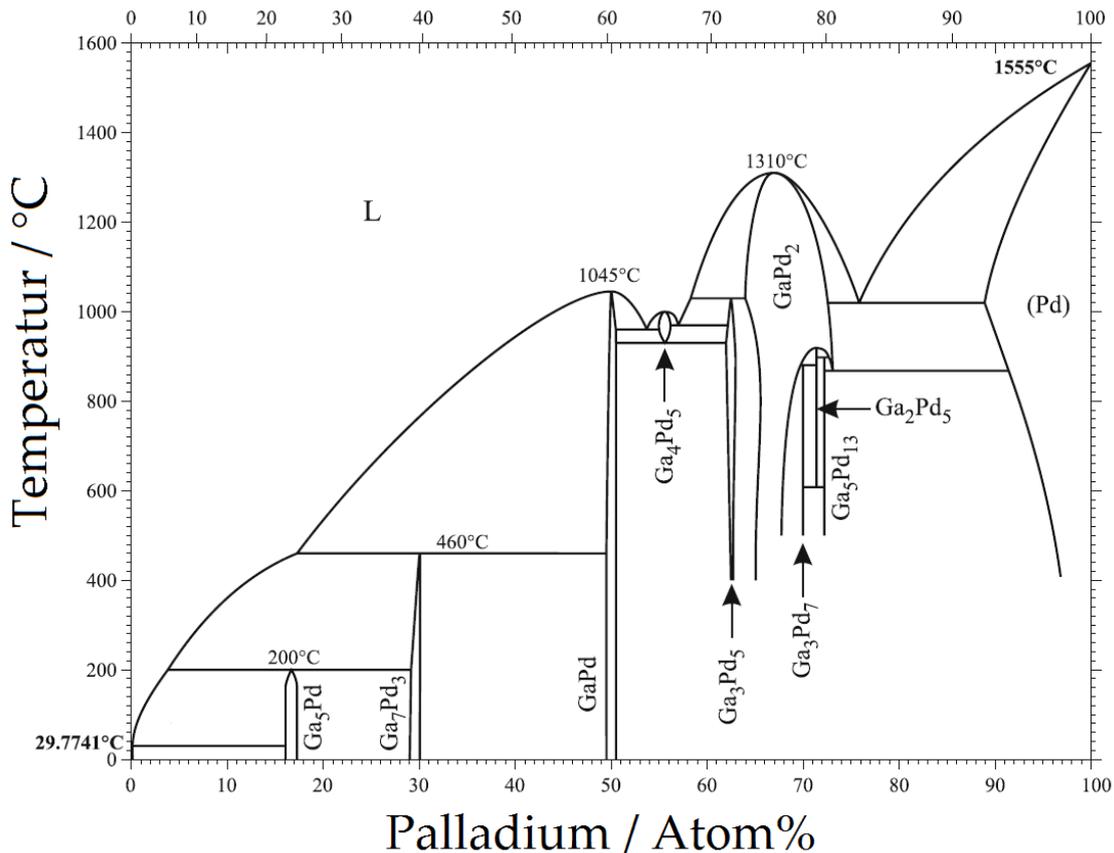


Abbildung 2.2: Phasendiagramm des Systems Ga-Pd [50].

Osswald zeigte umfassend für die intermetallischen Phasen GaPd und Ga_7Pd_3 eine hohe Aktivität und Selektivität bei der Semi-Hydrierung von Acetylen und stellte dies in einen Zusammenhang mit der Isolierung der aktiven Pd-Zentren innerhalb der intermetallischen Verbindungen. Die Atomanordnung von GaPd_2 ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Zusätzlich wurde eine deutliche Reduktion der ungewünschten Palladiumhydrid-Bildung beobachtet, was eine Verbesserung der Selektivität der Semi-Hydrierung zur Folge hatte [44]. Kovnir et al. konnten die Vorteile des Site-Isolation-

2 Stand der Forschung und Defizite

Effekts für GaPd mit Hilfe von quantenchemischen DFT-Berechnungen bestätigen [37]. Durch eine umfassende in-situ Oberflächencharakterisierung von GaPd konnte gezeigt werden, dass Segregationseffekte der aktiven Pd-Zentren sowie die für Palladiumkatalysatoren typischen chemischen Sub-Surface-Wechselwirkungen mit Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen weitestgehend unterdrückt werden. Daraus folgt eine Verlangsamung der Katalysatordeaktivierung sowie eine Verminderung von Nebenreaktionen und somit folglich eine Verbesserung der Selektivität der Semi-Hydrierung [51]. Der Einfluss der Sub-Surface-Chemie auf die Selektivität der Semi-Hydrierung über Pd- und Ga_xPd_y -Katalysatoren wird von Armbrüster et al. ausführlich diskutiert [52].

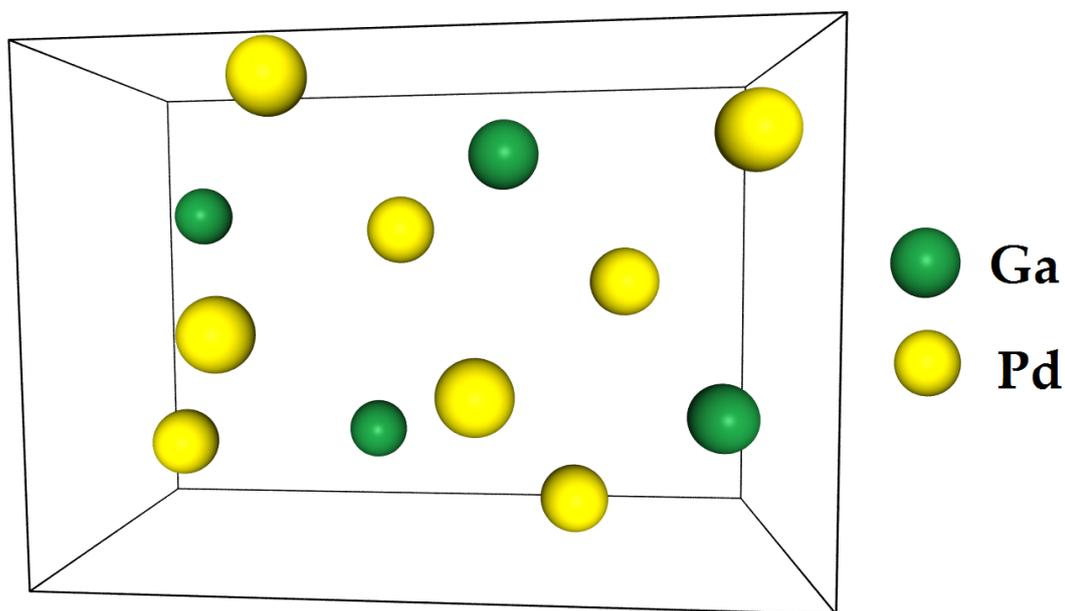


Abbildung 2.3: Die Elementarzelle von GaPd₂.

Aufgrund des großen Potenzials des intermetallischen Systems Ga-Pd in der Semi-Hydrierung wurden in den letzten Jahren die Forschungsaktivitäten stetig intensiviert [3, 4]. Ein Schwerpunkt dabei ist das bessere Verständnis der Oberflächenwechselwirkungen. Bechthold et al. führten DFT-Simulationen zur Wasserstoffadsorption auf GaPd(110)-Oberflächen durch und ermittelten, dass Wasserstoff ausschließlich Pd-H-Bindungen eingeht und nicht mit Gallium wechselwirkt [53]. Weitere tiefergehende Charakterisierungen und DFT-Studien der chemisch-physikalischen Eigenschaften von GaPd finden sich bei Rosenthal et al. [54], Klanjsek et al. [55], Bechthold et al. [56], Krajci et al. [57], Villaseca et al. [58, 59], Wowsnick et al. [60], Grin et al. [61]

und Prinz et al. [62].

Weitere wichtige Forschungsgegenstände sind die Optimierung der katalytischen Eigenschaften und das Katalysatordesign. Typischerweise werden intermetallische GaPd-Phasen aus einer Schmelze gewonnen [63, 64]. Zu diesem Zweck werden die entsprechenden Mengen an Gallium und Palladium nachfolgend vermischt, geschmolzen, abgekühlt, ausgelagert (engl.: annealing) und schlussendlich zerkleinert bzw. zu einem Pulver gemahlen. Die auf diese Weise erhaltenen Katalysatorpartikel werden als Bulk-Material bezeichnet. Bulk-GaPd₂ zeigt auch bei hohen Acetylenumsätzen von über 90 % eine Selektivität bezüglich Ethylen von 75 % [3]. Da die Hydrierung an der Katalysatoroberfläche stattfindet, wirkt sich die geringe spezifische Oberfläche des Bulk-Materials nachteilig aus. Die mechanische Zerkleinerung des aus der Schmelze gewonnen Bulk-Materials führt zu einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche und somit zu einer Zunahme der spezifischen Aktivität. Die dabei erreichbare minimale Partikelgröße ist jedoch begrenzt. Eine weitere Oberflächenvergrößerung und Aktivitätssteigerung konnte durch das Ätzen von intermetallischem Bulk-GaPd- und Bulk-Ga₇Pd₃-Partikeln erreicht werden. Dabei wurde eine Erhöhung der spezifischen Katalysatoraktivität um den Faktor 60 beobachtet. Gleichzeitig verringerte sich die Selektivität um 10-30 % [65]. Um den Effekt der Selektivitätsverminderung zu umgehen und trotzdem die spezifische Oberfläche des Katalysators zu vergrößern, wurde ein neuartiger Syntheseweg zur Herstellung von nanopartikulären intermetallischen Ga-Pd-Partikeln entwickelt [66]. Das so erhaltene und auf Al₂O₃ abgeschiedene nanopartikuläre Nano-GaPd₂ (7 nm) bzw. Nano-GaPd (3 nm) zeigte eine Steigerung der spezifischen Katalysatoraktivität um den Faktor 1.300 bzw. 35.000 unter Beibehaltung einer hohen Selektivität [66]. Die Darstellung von Nano-GaPd₂ gelang auch auf einem porösen MgO/MgGa₂O₄ Substrat. Das Material zeigte eine um den Faktor 5.700 erhöhte spezifische Aktivität verglichen mit Bulk-GaPd₂ [67]. Ota et al. konnten für Nano-GaPd₂ zeigen, dass während der Semi-Hydrierung von Acetylen eine Vielzahl dynamischer Oberflächenprozesse stattfinden. Dabei wird die über die Reaktionsdauer zunehmende katalytische Aktivität der partiellen Dekomposition der an der Oberfläche befindlichem GaPd₂-Spezies zugeschrieben [68]. Beim Übergang vom Bulk- zum Nano-Material wurden für GaPd₂ und GaPd keine wesentlichen Änderungen in den elektronischen Eigenschaften nachgewiesen [40]. Zusätzlich gelang die Darstellung von intermetallischem GaPd durch die Reaktion zwischen festem Palladium und gasförmigen Galliumverbindungen unter Zuhilfenahme von Iod

als Transportmittel. Nach Auswaschung der Iod-Residuen zeigte das Material eine Selektivität von 84 % für die Semi-Hydrierung von Acetylen. Die durch Sinterung der Partikel hervorgerufene Oberflächenverkleinerung führte zu einer geringen spezifischen Aktivität im Vergleich zu Nano-GaPd [69].

Untersuchungen der Reaktionskinetik wurden bisher nur für Bulk-GaPd₂ durchgeführt [70]. Für Nano-GaPd₂ existieren dagegen noch keine detaillierten kinetischen Untersuchungen.

Eine Übersicht der in der Literatur vorgestellten Aktivitäten und Selektivitäten verschiedener intermetallischer Ga-Pd-Verbindungen für die Semi-Hydrierung von Acetylen ist im Anhang in Tabelle 7.1 dargestellt.

2.2.3 Die intermetallische Verbindung Al₁₃Fe₄

Im Folgenden wird Al₁₃Fe₄ als edelmetall-freier intermetallischer Katalysator vorgestellt. Von dem in Abbildung 2.4 dargestellten intermetallischen System Al-Fe (AlFe₃, AlFe, Al₂Fe, Al₃Fe₂, Al₅Fe₂, Al₁₃Fe₄ [71]) zeigt die Verbindung Al₁₃Fe₄ eine hohe Aktivität und Selektivität für die Semi-Hydrierung von 1,3-Butadien und Acetylen [39, 72]. Der Hauptgrund für diese Eigenschaften ist die Isolierung der aktiven Fe-Zentren innerhalb von hochgradig koordinierten Al-Clustern. Die Einheitszelle von Al₁₃Fe₄ besteht aus 102 Atomen (78 Al und 24 Fe Atome) [73]. Ledieu et al. führten experimentelle und computergestützte ab initio Berechnungen zur Untersuchung der (010)-Oberfläche von Al₁₃Fe₄ durch und konnten damit weitere Erklärungsansätze für die hohe katalytische Aktivität des Materials finden [73]. Durch die starken kovalente Atombindungen ist die Segregation der aktiven Zentren stark eingeschränkt. Wie auch beim System Ga-Pd ist die Bildung von Hydriden deutlich vermindert. Dies trägt zu einer hohen Selektivität und Standfestigkeit des Katalysators bei [39]. Bezüglich der physikalischen Eigenschaften existieren Untersuchungen von Popcevic et al. [74]. Gu et al. stellten Bulk-Al₁₃Fe₄ aus der Schmelze (engl: mechanical alloying) sowie als Gemisch von ultrafeinen nadelartigen und eckigen Ausprägungen mittels Spark-Plasma-Sintern (SPS) dar [75]. Es existieren verschiedene Ansätze dünne intermetallische Schichten aus dem System Al-Fe zu erzeugen. Beispiele dafür sind thermisches Spritzen, Magnetron Sputtern, 3D-Laserschweißen oder selektives Laserschmelzen [76]. Aviziotos untersuchte die Bildung von Al₁₃Fe₄ mithilfe von MOCVD

(metallorganische chemische Gasphasenabscheidung), indem beide Metalle gleichzeitig bzw. sequenziell abgeschieden wurden. Das erste Verfahren führte nicht zur Bildung einer intermetallischen Phase. Beim zweiten Verfahren konnte nach einer thermischen Nachbehandlung intermetallisches $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ nachgewiesen werden. Entlang der Schichtdicke bildete sich jedoch ein Konzentrationsgradient aus, sodass parallel weitere Phasen vorlagen. Die erzeugten Schichten zeigten eine geringe Aktivität für die Semi-Hydrierung von Acetylen [76].

Mit den vorgestellten Verfahren gibt es aktuell keine Möglichkeit zur Erzeugung dünner einphasiger Beschichtungen der komplexen intermetallischen Phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$.

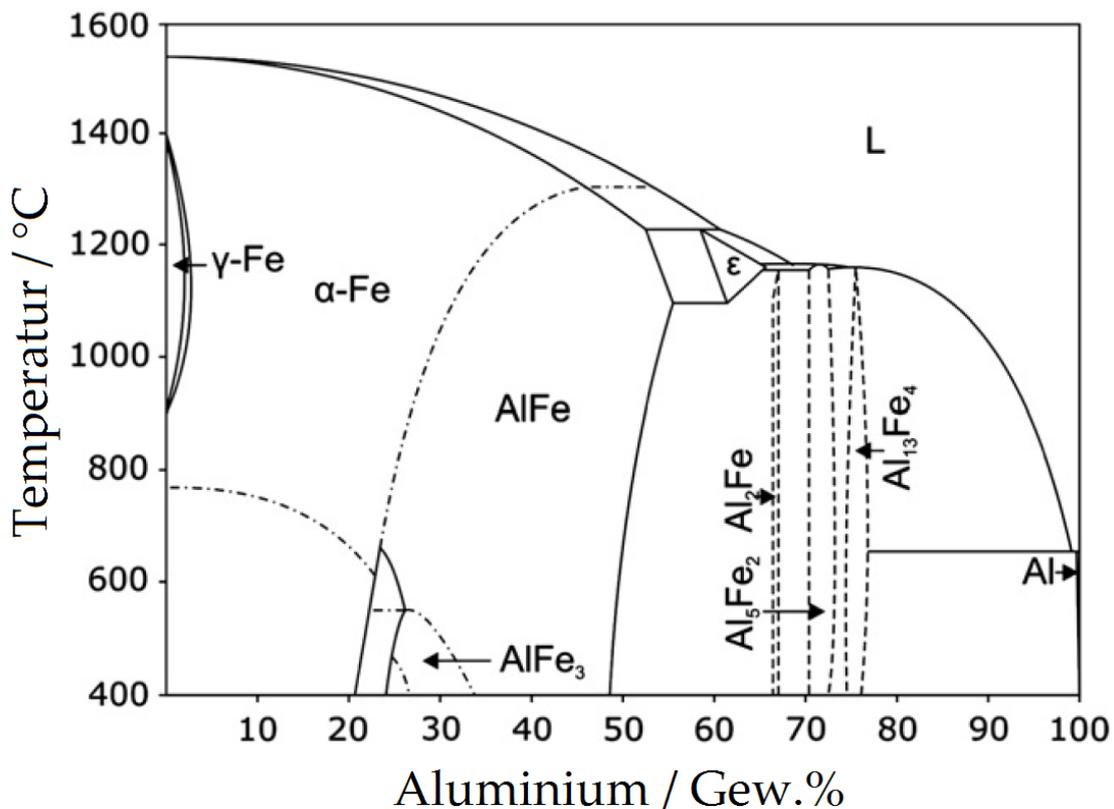


Abbildung 2.4: Phasendiagramm des Systems Al-Fe [77].

2.3 Mikrostrukturierte Reaktoren

Im Folgenden werden ausgehend von der Einführung mikroverfahrenstechnischer Ansätze die daraus resultierenden Potenziale zur Entwicklung mikrostrukturierter Reaktoren diskutiert sowie der aktuelle Forschungsstand beschrieben.

2 Stand der Forschung und Defizite

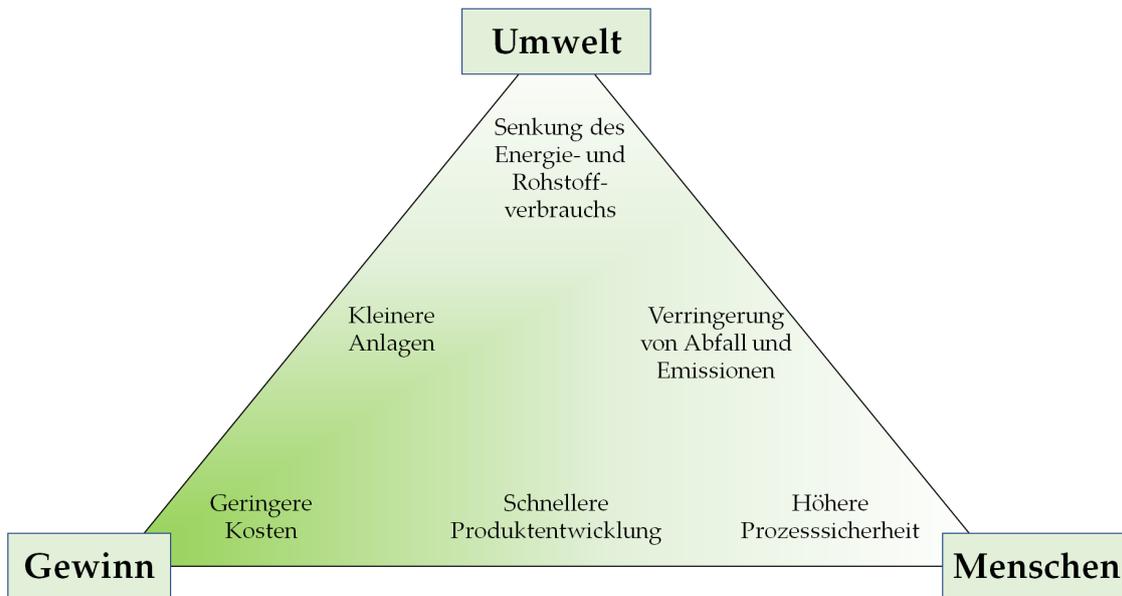


Abbildung 2.5: Motivation für Prozessintensivierung (PI) aus dem Blickwinkel von Umweltschutz, Wirtschaftlichkeit und Sicherheit [78].

Im Rahmen der Anstrengungen der Prozessintensivierung (PI) nehmen die Mikroverfahrenstechnik bzw. mikrostrukturierte Reaktoren eine zentrale Rolle ein. Auswirkungen und Zielstellungen der PI sind in Abbildung 2.5 dargestellt. Die Europäische Roadmap zur Prozessintensivierung [78] sieht die Mikroverfahrenstechnik in beiden Hauptkategorien vertreten. Zum einen als Bereitsteller von „Hardware“-Technologien, wie z. B. neuartigen mikrostrukturierten Reaktoren und Mikrowärmeübertragern. Zum anderen bei der Realisierung von „Software“-Technologien im Sinne von neuartigen verfahrenstechnischen Methoden, wie bspw. multifunktionale integrierte Reaktorkonzepte (Bsp.: Membranreaktoren) und hybride Trennprozesse. In dem Bericht wird den mikrostrukturierten Reaktoren ein mittleres bis hohes Potenzial für die Schaffung innovativer und hochqualitativer Produkte und Lösungen zugeschrieben. Dabei erstreckt sich der Einsatzzweck über eine große Branchenbreite von der Petrochemie, Feinchemie, pharmazeutischen Industrie bis zur Nahrungsmittelverarbeitenden Industrie [78]. Vorteile der Mikroverfahrenstechnik gegenüber der konventionellen Verfahrenstechnik liegen in der sehr hohen volumenbezogenen Oberfläche innerhalb der Bauteile. Daraus resultieren ausgezeichnete Wärmeübertragungseigenschaften und eine hohe Stofftransportgeschwindigkeit innerhalb der Mikrostrukturen [79, 80]. Aufgrund der geringen Stoff- und Wärmetransportwiderstände werden oftmals höhere Aktivitäten und Selektivitäten erreicht als in etablierten großtechni-

2 Stand der Forschung und Defizite

schen Reaktoren. Gleichzeitig können auch Reaktionen besser gehandhabt werden, die aufgrund ihrer starken Exothermie, hoher Reaktionsraten oder sicherheitstechnischen Bedenken (z. B. explosive Mischungen) nur schwer beherrschbar sind. In mikroverfahrenstechnischen Apparaten und Prozessen haben Wandreibungseffekte einen deutlich höheren Einfluss als in klassischen Verfahren und müssen dementsprechend bei der Betrachtung berücksichtigt werden. Gleichzeitig sind diffusive Wärme- und Stofftransporteffekte aufgrund der geringen Distanzen oft nicht mehr limitierend [81]. Die Kompaktheit und Modularität von Mikroapparaten ermöglicht die Entwicklung neuer integrierter Reaktorkonzepte bei gleichzeitig wohl definierter Strömungsführung, enger Verweilzeitverteilung sowie der Möglichkeit einer isothermen Prozessführung bzw. der Aufbringung dynamischer Temperaturprofile entlang des Reaktors. Die Zusammenfassung mehrerer Grundoperationen in einem integrierten multifunktionalen Prozess besitzt oftmals das Potenzial Synergieeffekte zu nutzen. Typischerweise zeigen sich Verbesserungen in der Produktivität, der Selektivität, dem Prozesswirkungsgrad und der Prozesssicherheit [82].

In den letzten Jahren wurden viele Fortschritte gemacht mikroverfahrenstechnische Konzepte für spezielle Anwendungsfelder vom Labormaßstab in den Technikums- bzw. Miniplant-Maßstab sowie auch teilweise in die industrielle Anwendung zu überführen. Eine Triebkraft ist dabei der Trend zur dezentralen Herstellung von chemischen Produkten, wie beispielsweise bei unterschiedlichsten Power-to-X-Anwendungen im Rahmen der Energiewende bzw. Dekarbonisierung der Industrie. Weiterhin führen auch die schwankende Energie- und Ressourcenverfügbarkeit und steigende Anforderungen an die Flexibilität in der chemischen Produktion zur wachsenden Bedeutung mikroverfahrenstechnischer und modularer Lösungen, auch z. B. in Form von Container-basierten Anlagen [83]. Hessel et al. geben eine Übersicht über den Stand der wichtigsten Patentanmeldungen von Mikroreaktoren [84]. Übersichtsbeiträge über die aktuellen Entwicklungen von mikrostrukturierten Reaktoren der letzten Jahre finden sich bei Kiwi-Minsker et al. [85], Klemm et al. [79] und Renken et al. [80]. Grundlegendes sowie Beiträge zur Modellierung, zu Transportvorgängen und zu reaktionstechnischen Aspekten im Kontext der Mikroverfahrenstechnik finden sich in den Monografien von Klemm [79], Hessel [86] und Kockmann [81].

Typische Forschungsschwerpunkte sind Apparate zur Wärmeübertragung wie Mikrowärmetauscher [87, 88, 89, 90] und Mikroverdampfer [91], Mikromischer [92], die Extraktion in mikrofluidischen Systemen [93], integrierte Mikrosensoren [94] und

Mikroreaktoren [95]. Bei den Mikroreaktoren existieren eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten. Um einen Eindruck von der Bandbreite der unterschiedlichen Apparate und Verfahren zu erhalten, werden einige Beispiele für die am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) bearbeiteten Aufgabenstellungen und Entwicklungen aufgelistet: Ein mikrostrukturierter Methan-Dampfreformer mit integrierter Palladiummembran zur Wasserstoffproduktion [96], ein einstufiges Synthesegas-zu-Kraftstoff-Verfahren in Mikrostrukturen [97], ein mikrostrukturierter Membranreaktor zur Direktsynthese von Wasserstoffperoxid [98], die Methanisierung von CO/CO₂ in Mikrofestbetten [99], die homogene Epimerisierung von Zuckern in mikrostrukturierten Reaktoren [100] und bifunktionale Katalysatoren für die direkte DME-Synthese in Mikroreaktoren [101].

Bei schnell ablaufenden heterogen katalysierten Reaktionen ist es oft zweckmäßig den Katalysator als dünne Wandbeschichtung in die mikrostrukturierten Apparate einzubringen. Die in diesem Zusammenhang existierenden Herausforderungen und aktuellen Erkenntnisse werden im nachfolgenden Unterkapitel diskutiert.

2.4 Katalytische Beschichtung von Mikrostrukturen in engen Kanälen

2.4.1 Motivation, Herausforderungen und Methodenüberblick

Die Art der Weise der Einbringung eines Katalysators hat einen wesentlichen Einfluss auf die Arbeitsweise und Effizienz eines mikrostrukturierten Reaktors. Überwiegend werden zwei Verfahren zur Katalysatorapplikation genutzt. Zum einen die Präparation des Katalysators als Mikro-Festbett [102] und zum anderen die Einbringung als dünne Wandbeschichtung in die Mikrostrukturen. Vorteile der Umsetzung als Beschichtung sind der geringere Druckverlust verglichen mit dem Festbett und das verminderte Auftreten von Sinterungs- und Segregationseffekten bei der Verwendung hochaktiver Katalysatoren [103]. Ein Nachteil der Wandbeschichtung ist die im Vergleich geringere Raumfüllung mit Katalysator. Dem kann durch den Einsatz von Trägerstrukturen entgegengewirkt werden. Solche Trägerstrukturen bestehen oftmals aus Metallen, was eine Erhöhung von Reaktorkosten und -gewicht zur Folge hat. Zusätzlich

2 Stand der Forschung und Defizite

besitzen Reaktoren mit Wandbeschichtungen im Allgemeinen eine geringere Raum-Zeit-Ausbeute bezogen auf das Reaktorvolumen. Daher sind insbesondere hoch aktive und selektive Katalysatoren für den Einsatz als Wandbeschichtung von Interesse. Weitere Anforderungen an die Wandbeschichtungen sind eine hinreichende mechanische Stabilität bei gleichzeitig hoher spezifischer Oberfläche bzw. Porosität, sodass die Schichthaftung den Beanspruchungen während der Katalyse standhält sowie die Bildung von Rissen verhindert wird. Weiterhin ist eine homogene Schichthöhe und Katalysatorverteilung innerhalb der Schicht bedeutsam, um einen optimalen Verlauf der Strömung und der Reaktion zu gewährleisten.

Zur Erzeugung von Katalysatorschichten innerhalb von Mikrostrukturen existieren eine Vielzahl von Verfahren, wie Washcoating [104, 105, 106], Siebdruck [107], Sprühverfahren [79], anodische Oxidation [108] und Imprägnierverfahren [109, 110]. Speziell zur Erzeugung dünner Wandbeschichtungen eignen sich Sol-Gel-Verfahren [111, 112, 113, 114], CVD-Verfahren, PVD-Verfahren (z.B. Magnetron-Sputtern) und der Tintenstrahldruck [115]. Meille gibt eine Übersicht über die Methoden zur Beschichtung strukturierter Oberflächen [116].

Bei der Beschichtung liegt der Fokus auf der Erzeugung homogener, rissfreier und widerstandsfähiger Schichten, in denen der Katalysator gleichmäßig verteilt ist [117]. Aus diesem Grund ist es notwendig eine präzise und reproduzierbare Beschichtungs-routine zu entwickeln, um beispielsweise eine Gleichverteilung der Strömungsführung innerhalb der Mikrostrukturen sicherzustellen. Bei Verwendung metallischer Substrate kann eine oxidative Vorbehandlung zur Ausbildung einer dünnen Oxidschicht führen, die die Schichtadhäsion verbessert [118].

Beispiele für erprobte katalytische Beschichtungen sind: Co/Al₂O₃-Washcoats für die Fischer-Tropsch-Synthese [119], Pt/TiO₂-Sol-Gel-Schichten für die Oxidation von SO₂ [120], CuO/Cr₂O₃/Al₂O₃-Washcoats für die Methanol-Dampfreformierung [104] und Sol-Gel-Schichten aus Rh/CeO₂ für die Reformierung von Ethanol [121]. Katalytische Dünnschichten sind oft auch strukturierte Katalysatoren. Eine Übersicht über die Herstellung und Einsatzgebiete strukturierter Katalysatoren findet sich bei Cybulski und Moulijn [122].

2.4.2 Tintenstrahldruck

Der Tintenstrahldruck (engl.: inkjet printing) ist eine Beschichtungsmethode zur präzisen Auftragung von funktionalen Tinten in offene Strukturen. Dabei können auch der Druck räumlich komplexer Muster durchgeführt sowie variable Schichtdicken und Multilagengestaltungen realisiert werden [123, 124, 125]. Erste Arbeiten zur Präparation katalytischer Schichten via Tintenstrahldruck finden sich bei Lee et al. [115], Arin et al. [126] und Liu et al. [127]. Die funktionalen Tinten können entsprechend der gewünschten Eigenschaften, wie beispielsweise Feststoff(Katalysator)-Beladung und Partikelgrößenverteilung formuliert werden. Durch Additive und Binder kann die sich ausbildende Schichtmorphologie während der Trocknung beeinflusst werden [128]. Weitere Vorteile des Tintenstrahldrucks sind, bei hinreichender Tintenqualität, die sehr hohe Reproduzierbarkeit, die gleichmäßige Beschichtung, der hohe Automatisierungsgrad und durch die Möglichkeit mehrere Druckköpfe parallel einzusetzen, das Bedrucken im industriellen Maßstab. Die Entwicklung gedruckter katalytischer Schichten durchläuft im Allgemeinen folgende Schritte:

- Auswahl des Substratmaterials und Katalysators
- Formulierung einer stabilen Tinte
- Optimierung der Tropfenbildung des Druckkopfs
- Entwicklung eines Druckalgorithmus
- Durchführung des Tintenstrahldrucks (ggf. iterative Anpassung der Tintenformulierung)
- Substrattrocknung/Kalzinierung

Im Kapitel 3 wird die Tintenstrahldruck-Technologie zur Erzeugung von katalytischen Schichten detailliert betrachtet. Weiterhin werden dort die Vorgehensweise und die Ergebnisse des Drucks von GaPd₂-Partikeln in mikrostrukturierte Kanäle vorgestellt.

2.4.3 DC Magnetron Sputtern

Die bei der Beschichtung von Oberflächen eingesetzten Verfahren lassen sich in physikalische (PVD, physical vapor deposition) und chemische (CVD, chemical vapor depositionen) Gasphasenabscheidung einteilen. Im ersten Fall werden Atome aus einem festen, meist metallischem, Ausgangsmaterial (Target) durch hochenergetischen Beschuss eines Plasmas herausgelöst und auf einem Substrat wieder abgeschieden. Im zweiten Fall findet zuerst eine Reaktion der aus dem Target herausgelösten Atome mit den dem Plasma beigemischten Verbindungen statt und es erfolgt dann eine Abscheidung der entsprechenden Reaktionsprodukte, wie beispielsweise Metalloxiden, -nitriden oder -carbiden. Das DC Magnetron Sputtern zählt zu den PVD-Verfahren. Im Kontext der Beschichtung von Mikrostrukturen lässt sich das Substrat durch das Aufbringen von Masken auch für komplexe Geometrien in Bereiche aufteilen, in denen eine Beschichtung erfolgen soll und solche in denen keine Beschichtung erfolgt.

Vorteile des Sputterns im Vergleich mit anderen Beschichtungsverfahren sind die relativ einfache Durchführung und die Nichtverwendung von Lösemitteln, sodass insgesamt weniger Abfall anfällt. Der Sputterprozess führt zu dünnen, kompakten und stark haftenden Schichten [129]. Klassische Anwendungsgebiete sind in der Mikroelektronik, oder die Erzeugung von magnetrischen, transparenten, hochabriebfesten und korrosionsbeständigen Beschichtungen [130, 131]. Aktuell rückt das Sputtern von Oxiden als Trägermaterial sowie das direkte Sputtern von Katalysatoren näher in den Fokus [76, 132]. Durch die Verwendung von bimetalischen Targets oder durch Co-Sputtern zweier unterschiedlicher Targets eines jeweils reinen Elementes können bimetalische Schichten hergestellt werden [133, 134]. Berichte über das erfolgreiche Sputtern einphasiger intermetallischer Verbindungen sind aktuell nicht bekannt. Weiterhin ist die Verwendung von Targets bestehend aus einphasigen intermetallischen Phasen insbesondere für die Systeme Al-Fe und Ga-Pd nicht Stand der Technik.

Im Kapitel 4 erfolgt eine detaillierte Betrachtung des Magnetron Sputterns von katalytischen Schichten. Insbesondere werden die Vorgehensweise und die Ergebnisse des Sputterns von intermetallischen GaPd₂- und Al₁₃Fe₄-Schichten vorgestellt.

2.5 Forschungsbeitrag dieser Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit werden intermetallische Verbindungen als neuartige Katalysatoren für die Semi-Hydrierung von Acetylen umfassend untersucht. Die hier vorgestellten Ergebnisse entstanden im Rahmen des durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) finanzierten Projektes „Intermetallische Verbindungen als hochselektive Katalysatoren in Mikrostrukturreaktoren“ (Fördernummer: DI 696/11 und AR 617/7). Dieses Forschungsprojekt wurde in Kooperation zwischen dem Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) des Karlsruher Instituts für Technologie sowie dem Arbeitskreis von Herrn Professor Armbrüster zunächst am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe (MPI CPfS) in Dresden und später in der Abteilung „Materialien für innovative Energiekonzepte“ der TU Chemnitz bearbeitet. Im einzelnen besteht der Forschungsbeitrag dieser Arbeit in der Applikation von hochaktiven und -selektiven intermetallischen Verbindungen in Mikrostrukturreaktoren und der Untersuchung des Einflusses des gewählten Präparationsverfahrens auf den Reaktionsablauf. Dabei wurden poröse Wandbeschichtungen aus GaPd₂-Nanopartikeln mittels Tintenstrahldruck erzeugt. Zusätzlich wurde die Möglichkeit untersucht einphasige intermetallische GaPd₂- sowie Al₁₃Fe₄-Phasen mittels DC Magnetron Sputtern herzustellen. Die gesputterten Schichten wurden innerhalb von präformierten Mikrokanälen synthetisiert. Die präparierten intermetallischen Schichten wurden umfassend bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung, Struktur und Morphologie charakterisiert sowie hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften für die Semi-Hydrierung von Acetylen untersucht. Um Schlussfolgerungen ableiten zu können und einen Vergleich sowohl mit ungeträgerten intermetallischen Katalysatoren als auch etablierten Hydrierkatalysatoren ziehen zu können, wurden die verwendeten Reaktoren mathematisch modelliert und simuliert. Die gewonnenen Erkenntnisse aus der Testung der gedruckten und gesputterten intermetallischen Katalysatoren in zwei verschiedenen Reaktortypen leisten einen Beitrag zur Evaluierung des Potenzials der intermetallischen Verbindungen zur Anwendung als Katalysator für eine verbesserte Hydriertechnologie.

3 Tintenstrahldruck von GaPd₂ in mikrostrukturierte Kanäle

In diesem Hauptkapitel wird die Technologie des Drop-on-Demand-Tintenstrahldrucks vorgestellt. Anschließend wird die in dieser Arbeit verwendete Vorgehensweise beim Tintenstrahldruck, ausgehend von der Tintenformulierung, der Tropfenbildung bis hin zur Ermittlung der optimalen Druckparameter beschrieben. Im Anschluss werden die Ergebnisse der Applikation von GaPd₂-Nanopartikeln in mikrostrukturierten Kanälen via Tintenstrahldruck vorgestellt und diskutiert. Ausgehend von der Synthese der Katalysatornanopartikel und den daraus formulierten Tinten werden die Optimierung der Tropfenbildung sowie die Ermittlung der Druckparameter gezeigt. Abschließend wird der Druck und die Charakterisierung der katalytischen Schichten näher betrachtet.

Es wurden drei verschiedene Systeme gedruckt. Erstens der Druck von GaPd₂-Nanopartikeln direkt in die blanken Mikrokanäle, zweitens, der Druck einer α -Al₂O₃ Stützschrift in die Kanäle, auf die nachträglich GaPd₂ gedruckt wird und letztens der Druck des geträgerten Systems GaPd₂/ α -Al₂O₃. Teile der im folgenden Kapitel vorgestellten Ergebnisse und Abbildungen basieren auf der Veröffentlichung von Siebert et al. [135]. Die Synthese der GaPd₂-Nanopartikel und die Tintenformulierung wurde durch René R. Zimmermann am MPI CPfS in Dresden durchgeführt [136].

3.1 Grundlegende Betrachtungen zum Tintenstrahldruck

3.1.1 Einsatzgebiete

Der digitale Tintenstrahldruck (engl. inkjet printing) ist ein additives Beschichtungsverfahren das sehr variabel für unterschiedliche Anforderungen verwendet werden kann. Traditionell ist der Tintenstrahldruck in der Industrie weit verbreitet für das Bedrucken von Papier, Verpackungen und Textilien. Darüberhinaus wird der Tintenstrahldruck privat und kommerziell in hohem Maße für den Druck von Dokumenten und Bildern auf Papier genutzt. In den letzten Jahren erfolgte eine Weiterentwicklung der Tintenstrahldrucktechnologie hinsichtlich der Erschließung neuer Einsatzgebiete [123]. Dies lässt sich sowohl auf die Entwicklung neuartiger Tintenbestandteile und Tintenformulierungen als auch mit der fortschreitenden Automatisierung begründen [128]. In diesem Zusammenhang ist ein bedeutender Einsatzbereich des Tintenstrahldrucks die Herstellung von mikroelektronischen Bauteilen und Komponenten [137, 138]. Ausgehend von gedruckten metallischen Leitern und Schaltkreisen [139, 140] lassen sich ebenso Dünnschichttransistoren [141], MIM-Kondensatoren [142], RFID-Tags [143] und Mikrobatterien [144] drucken. Auch in komplexeren Anwendungen wie bei der Herstellung von LEDs, Farbfiltern und Photovoltaik-Bauteilen findet der Tintenstrahldruck Anwendung [143, 145, 146, 147]. Eine weiteres Einsatzgebiet ist der Druck von CO₂- [148] und elektrochemischen Sensoren [143, 149]. Übersichtsbeiträge bezüglich metall-basierter Tinten und deren Einsatz für gedruckte Elektronik werden von Kamyshny et al. [150] und Korvink et al. [143] gegeben. Neben dem Einsatz in der Elektrotechnik, wird auch vermehrt der Einsatz mit biologischem Hintergrund forciert. Im Hinblick auf die Möglichkeit des Druckes von Organen, gelang es Xu et al. mittels thermischen Tintenstrahldruck Säugetierzellen auf biologische Substrate zu drucken [151]. Das Tintenstrahldrucken kann als Teilgebiet des dreidimensionalen Drucks (3D-Druck) eingruppiert werden. Insgesamt betrachtet setzt der 3D-Druck in den letzten Jahren ein großes Innovationspotenzial frei, da zum einen die verwendeten Materialien und Produktionsprozesse stetig verbessert werden und zum anderen auch neue Ausgangsmaterialien und Einsatzgebiete erschlossen werden [152, 153].

Der 3D-Druck wird in den nächsten Jahren einen wachsenden Einfluss auf die digitale, dezentralisierte und automatisierte Produktion ausüben und damit auch zu

einem gewissen gesellschaftlichen Umbruch führen [154]. In diesem Zusammenhang wird bereits der Begriff 4D-Druck geprägt, wobei die vierte Dimension durch die Zeit repräsentiert wird. Damit ist gemeint, dass gesteuerte bzw. steuerbare zeitabhängige Phänomene in druckbare Systeme eingebaut werden. Beispiele dafür sind sogenannte intelligente Materialien (engl. smart materials) mit einem hohen Grad an Multifunktionalität sowie der Fähigkeit zum Selbstzusammenbau bzw. -reparatur. [155]. Im Rahmen dieser Arbeit wird auf den Tintenstrahldruck als additives Beschichtungsverfahren zur Erzeugung funktionaler dünner Schichten eingegangen.

3.1.2 Funktionsprinzip

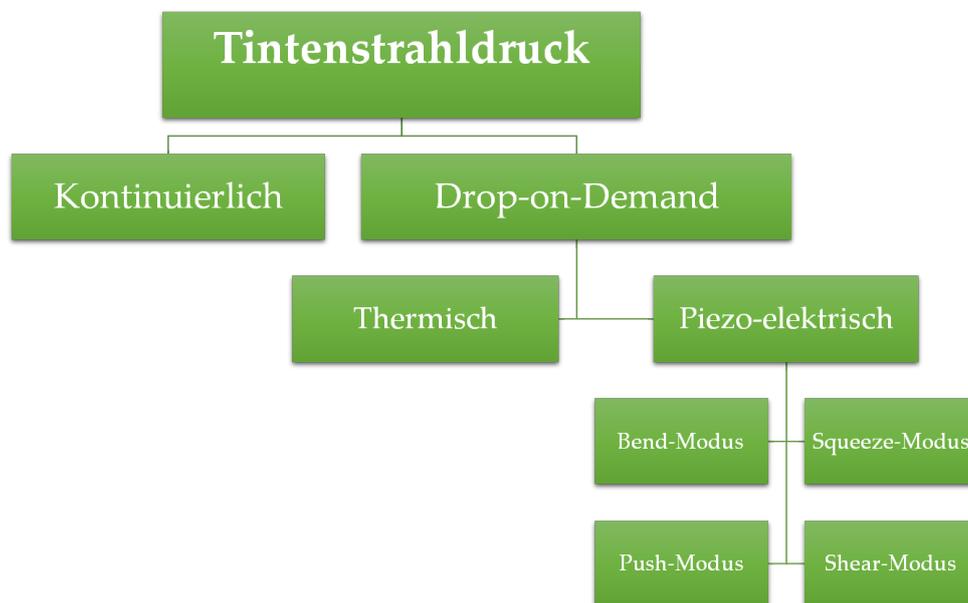


Abbildung 3.1: Einteilung des Tintenstrahldrucks nach den eingesetzten Prinzipien zur Erzeugung der Tropfen [156].

Je nach Art der Tropfenerzeugung wird beim Tintenstrahldruck eine Einteilung in Continuous-Inkjet-Printing (CIJ) und Drop-on-Demand-Tintenstrahldruck (DOD) vorgenommen (Abbildung 3.1). Beim CIJ-Tintenstrahldruck wird ein dünner kontinuierlicher Tintenstrahl aus der Düse gepumpt, der anschließend aufgrund von Rayleigh-Instabilität in einzelne Tropfen zerfällt. Die Tropfenpositionierung geschieht durch Bewegung des Druckkopfes über dem Substrat oder bei fixiertem Druckkopf durch Bewegung des Substrates. Weiterhin können einzelne Tropfen durch ein angelegtes

3 Tintenstrahldruck von $GaPd_2$ in mikrostrukturierte Kanäle

elektrisches Feld in ihrer Flugbahn beeinflusst und gegebenenfalls aufgefangen und recycelt werden. In Fall des Tintenrecyclings muss sichergestellt werden, dass sich z. B. durch Verunreinigungen oder Alterungsprozesse der Partikel bzw. Polymere keine nachteiligen Effekte für die Tinte und das Druckergebnis ergeben. Typischerweise sind beim CIJ-Verfahren die Tropfendurchmesser etwas größer als der verwendete Düsendurchmesser [123, 125]. Im Gegensatz dazu wird beim DOD-Tintendruck die Tropfenbildung gezielt bei Bedarf initiiert, wenn der Druckkopf bzw. das Substrat eine gewünschte Position eingenommen haben. Die Tropfenbildung wird durch einen Puls in der mit Tinte befüllten Düse angeregt. Je nach Art des Energieeintrags wird in thermischen (engl. thermal oder bubble-jet) und piezoelektrischen DOD-Tintenstrahldruck unterschieden. Bei ersterem wird durch kurze Energiezufuhr eines an der Düse befindlichen Heizelementes ein Teil der meist wasserbasierten Tinte verdampft. Die rasche Expansion und der anschließende Kollaps der Gasblase führt zu einem Druckimpuls innerhalb der Düse. Im zweiten Fall wird ein mechanisch angeregter Druckpuls durch kontrolliertes Ausdehnen bzw. Zusammenziehen eines an der Düse befestigten piezoelektrischen Wandlers generiert. Je nach Position des Piezo-Bauteils im Druckkopf bzw. an der mit Tinte gefüllten Kapillare wird in einen Bend-, Squeeze, Push und Shear-Modus unterschieden [157]. Der aufgeprägte Impuls muss genügend Energie aufbringen um die Oberflächen- und Kapillarkräfte der jeweiligen Tinte zu überwinden um eine Tropfenbildung sicherzustellen. Der Verlauf der Tropfenbildung ist schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt. Bei der Modellierung des aufgeprägten Pulses ergeben sich mehr Freiheitsgrade zur Einstellung des Tropfendurchmessers und der -geschwindigkeit sowie eine höhere Platzierungsgenauigkeit als beim CIJ-Verfahren [123]. Insgesamt können auch kleinere Tropfendurchmesser als beim CIJ-Tintenstrahldruck erreicht werden, bei dem die Tropfengröße meist in der Größenordnung des Düsendurchmesser liegt [125]. Beim thermischen Drucken existieren Einschränkungen bei der Auswahl von Lösemitteln für die Tintenformulierung aufgrund der spezifischen Siede- und Flammpunkte sowie auch bezüglich der Hitzebeständigkeit der verwendeten Feststoffe (z.B. beim Einsatz von Polymeren oder biologischen Substanzen). Dies ist beim piezoelektrischen Tintenstrahldruck nicht der Fall, sodass dort mehr Freiheitsgrade bezüglich der Tintenformulierung vorliegen. Das grundlegende Prinzip der Wellenausbreitung innerhalb des Druckkopfs ist gut verstanden [158]. Aktuelle Forschungsansätze befassen sich mit der stabilen und reproduzierbaren Tropfenbildung. Die größten Einflüsse auf die Tropfenbildung haben dabei die piezoelektrischen Parameter (z. B. Pulsform, Frequenz), die Geometrie

des Druckkopfs und die physikalischen Tinteneigenschaften [159]. Zwischen diesen Haupteinflussfaktoren existieren Wechselwirkungen, die ebenso einen großen Einfluss auf die stabile Tropfenbildung ausüben können. Der Einfluss des dynamischen Zustandes der mit Tinte benetzten Düse wurde von Fathi et al. untersucht [160]. An der Düse laufen durch die stetige Verdunstung des Lösemittels sehr dynamische Prozesse ab. Es besteht die Gefahr von Lufteinschlüssen innerhalb der Düse und der Verstopfung der Düse durch Partikelanlagerung. Für ein besseres Verständnis dieser Prozesse beschäftigten sich de Jong et al. mit dem Marangoni-Fluss im Bereich der Düsenöffnung [161]. Die Zusammenhänge zwischen Scherviskosität der Tinte und den gewählten Druck-Parametern wie Frequenz und Pulsform wurde durch Jo et al. analysiert [162]. Wijshoff et al. setzten sich intensiv mit grundlegenden Zusammenhängen zwischen der Tropfenbildung und den fluiddynamischen Eigenschaften von Tinten beim Druck durch piezo-akustische Druckköpfe auseinander [157, 163, 164]. Eine sehr detaillierte Analyse bezüglich der Erzeugung von Mikrotropfen beschreibt Eric R. Lee in seiner Monografie „Microdrop generation“ [165]. Er betrachtet dabei sowohl verschiedene Methoden zur Tropfengeneration als auch die Tropfenkinetik nach der Tropfengeneration, der elektrischen Aufladung von Mikrotropfen, die Bedingungen für eine erfolgreiche und verlässliche Tropfenbildung sowie anwendungstechnische Fragestellungen, wie Lösungsansätze für klassische Problemfälle und die Visualisierung der Tropfen während des Drucks.

3.1.3 Anforderungen an die Tinte

Im Gegensatz zum klassischen Tintenstrahldruck auf Papier, bei dem meist eine Tinte bestehend aus gelösten Farbpigmenten und einem Lösemittel verwendet wird, besteht die Möglichkeit partikelbeladene Tinten zu drucken. Die Herausforderung dabei ist die Herstellung einer stabilen Suspension, in der keine Sedimentation der darin enthaltenen Feststoffpartikel auftritt. Dies ist notwendig um ein Verstopfen der Düse zu verhindern und einen gleichmäßigen Feststoffaustrag über die gesamte Druckdauer sicherzustellen. Solche Tinten werden insbesondere beim Spezialdruck von funktionalen Materialien, wie elektrisch leitenden Werkstoffen, gedruckten elektronischen Bauteilen (engl. printed electronics), keramische Schichten, für biologische Anwendungen (Bioinks) und auch den 3D-Druck verwendet [128]. Diese Erschließung des Tintenstrahldruckverfahrens für neue Anwendungsbereiche sowie die Verwen-

3 Tintenstrahldruck von $GaPd_2$ in mikrostrukturierte Kanäle

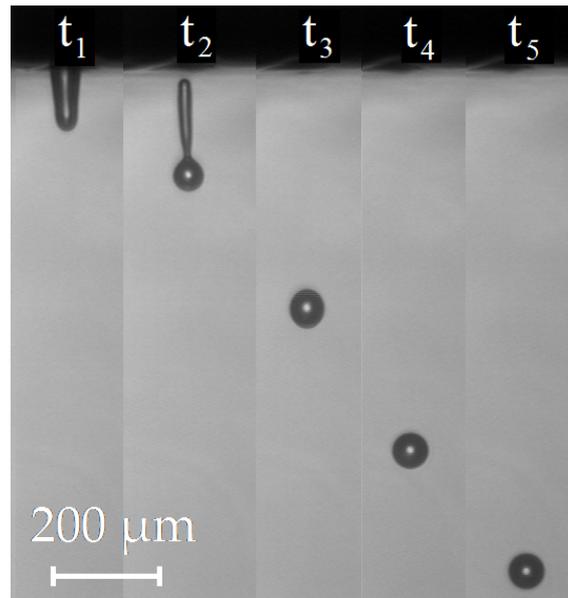


Abbildung 3.2: Typischer Verlauf der Tropfenerzeugung beim DOD-Tintenstrahldruck. Aus der Düse (oben) wird durch einen Puls bei t_1 ein Teil der Tinte aus der Kapillare befördert. Der Abriss dieser Tintenmenge führt zur Ausbildung eines Tropfens, der sich in Richtung Substrat bewegt.

derung neuartiger Tintenbestandteile führt zu neuen Frage- und Problemstellungen. Zur Aufklärung dieser neuer Fragestellungen und zum Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen sind die Tintenformulierung und der Tintenstrahldruck Gegenstand der aktuellen Forschung. Die physikalischen Eigenschaften der Tinte, insbesondere die Viskosität und Oberflächenspannung haben einen wesentlichen Einfluss auf die Tropfenbildung und somit auf die Anwendbarkeit des Tintenstrahldruckverfahrens. Je nach betrachtetem System und Zielsetzung des Drucks können zahlreiche weitere Parameter einen Einfluss auf den Druckerfolg haben. Zu beachten ist beispielsweise auch die Viskoelastizität der Tropfen, da diese das Verhalten der Tropfen beim Auftreffen auf dem Substrat sowie deren Benetzungsverhalten beeinflusst [166]. Eine Übersicht über die wichtigsten Parameter ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Eine sehr umfangreiche Übersicht über die chemisch-physikalischen Hintergründe bei der Tintenformulierung wird bei Magdassi gegeben [128]. Bei der Verwendung reaktiver Tintenbestandteile können auch chemische Reaktionen während des Drucks bzw. im Trocknungsschritt benutzt werden um spezielle Schichteigenschaften zu erzielen. Soleimani-Gorgani zeigten dies am Beispiel von in-situ erzeugten Nano- $CoAl_2O_4$ -Pigmenten, die mittels Tintenstrahldruck zweier wasserlöslicher Tinten auf einem ke-

3 Tintenstrahldruck von $GaPd_2$ in mikrostrukturierte Kanäle

ramischen Substrat erfolgreich erzeugt wurden [167]. Derby et al. beschäftigten sich mit dem Druck von hoch feststoffbeladenen Tinten, insbesondere mit der Untersuchung des Einflusses der Tinteneigenschaften auf die Tropfenbildung und der Tropfenausbreitung auf dem Substrat [125, 168]. In diesem Zusammenhang wird in der Literatur stellenweise die dimensionslose Kennzahl Z zur Beschreibung der Tinteneigenschaften verwendet, die dem Reziproken der Ohnesorge-Zahl entspricht und ein Maß für das Verhältnis der Trägheits- und Oberflächenkräfte zu den Reibungskräften innerhalb eines Tropfens darstellt (Gleichung 4).

$$Z = \frac{1}{Oh} = \frac{Re}{\sqrt{We}} = \frac{\sqrt{d_D \cdot \rho \cdot \sigma}}{\eta} \quad (4)$$

Die Z -Zahl kann ebenso als Verhältnis von Reynolds-Zahl und der Quadratwurzel der Weberzahl ausgedrückt werden, wobei d_D , ρ , σ und η den Düsendurchmesser, die Dichte, die Oberflächenspannung und die dynamische Viskosität darstellen. Mithilfe der Z -Zahl lassen sich Bereiche definieren, in denen eine stabile Tropfenbildung zu erwarten ist. Beispielsweise wurde von Jang et al. bei der Untersuchung von Tinten auf Basis von Glykol/Alkohol-Wassergemischen ein Wertebereich von $4 < Z < 14$ ermittelt innerhalb dessen stabile Tropfenbildung auftritt [169]. Somit kann die Z -Zahl dazu beitragen bereits im Vorfeld bei der Tintenformulierung Aussagen bezüglich der Wahrscheinlichkeit des Druckerfolgs zu treffen. Zusätzlich wurde für manche Tintensysteme eine Abhängigkeit der Tropfengröße von der Z -Zahl beobachtet [124, 169]. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Bewertung mithilfe der Z -Zahl lediglich eine Hilfestellung darstellt. Insbesondere bei Verwendung partikelhaltiger Tinten wurden abweichende Wertebereiche für Z -Zahlen berichtet [115, 170]. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei partikelbeladenen Tinten zusätzliche Einflüsse, wie beispielsweise die Partikelgrößenverteilung, die Art der Partikel (Oxide, Polymere etc.) und deren Struktur von Bedeutung sind [159]. Zusätzlich wirkt sich das verwendete Druckersystem (Düsengeometrie, Art der Tropfenbildung) und der Druckalgorithmus (Pulsmodus, Frequenz, Druckkopfgeschwindigkeit) ebenso auf den druckbaren Bereich aus. Aus diesem Grund ist zu beachten, dass die in der Literatur angeführten Prozessfenster für sinnvolle Z -Werte nicht auf jedes System übertragbar sind.

3 Tintenstrahldruck von $GaPd_2$ in mikrostrukturierte Kanäle

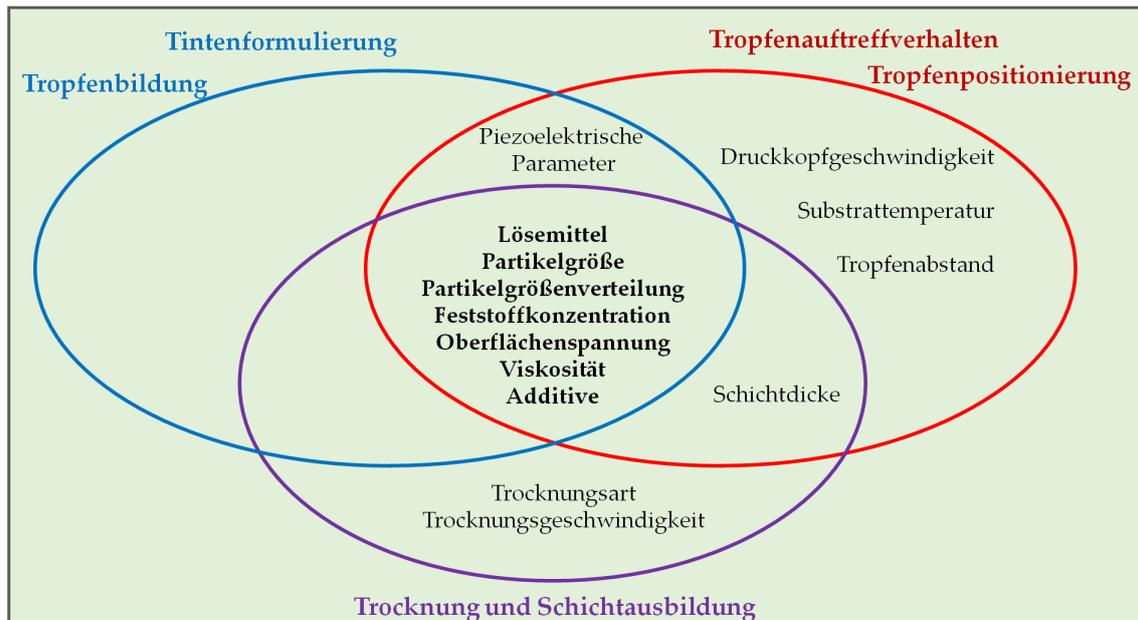


Abbildung 3.3: Übersicht der Einflussfaktoren auf den Druckerfolg. Die Haupteinflussfaktoren sind die Tintenbestandteile, die einen großen Einfluss auf Tintenformulierung und Tropfenbildung, die Tropfenpositionierung und das Auftreffverhalten auf dem Substrat sowie die Trocknung und Schichtausbildung ausüben.

3.1.4 Druck von Metallen und Oxiden als Katalysatoren

Durch die zunehmende Nutzung des Tintenstrahldrucks für die Herstellung elektronischer Komponenten und Bauteile, wurde der Druck von metallischen und keramischen Dispersionen detaillierter untersucht [171, 172]. Je nach Anwendungszweck können punkt-, linien- oder flächenförmige Strukturen gedruckt werden [173]. Aufgrund der teilweise großen Schnittmenge zwischen den keramischen und metallischen Werkstoffen mit den in der Katalyse eingesetzten Materialien, kann in einigen Bereichen auf diesen Wissenstand zurückgegriffen werden. Hier sei insbesondere auf die Arbeiten von Derby et al. hingewiesen, die sich intensiv mit dem additiven Druck keramischer Schichten und Komponenten auseinandersetzen [125, 168, 174, 175]. Mogalicherla et al. befassten sich mit dem Herstellung von Al_2O_3 -Schichten mittels DOD-Tintenstrahldruck in Rechteckkanälen (Höhe x Breite x Tiefe: $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m} \times 5\ \text{cm}$). Das Ziel dabei war eine gleichmäßige Beschichtung über die komplette Kanaloberfläche. Es zeigte sich jedoch, dass die bevorzugte Ablagerung des Materials auf dem Kanalboden sowie in den Ecken des Kanals während des Trocknungs-

3 Tintenstrahldruck von $GaPd_2$ in mikrostrukturierte Kanäle

vorganges stattfand. Durch die Variation der Druckparameter und der Tintenzusammensetzung konnte dieser Effekt abgeschwächt werden [170]. Neben Materialien wie Al_2O_3 oder TiO_2 wurde über den Druck von Y_2O_3/ZrO_2 -Schichten (YSZ) berichtet [149]. Aufgrund der Aktualität dieser Thematik sind in den letzten Jahre zahlreiche Übersichtsbeiträge erschienen, die die Fortschritte und den jeweiligen Forschungsstand zusammenfassen [124, 176, 177]. Dabei spielt auch die Weiterentwicklung von sogenannten Nanoinks eine wichtige Rolle. Die dort in Tinten stabilisierten metallischen Nanopartikel ermöglichen den Druck mit einer sehr hohen Auflösung [178].

Nachdem gedruckte Metalloxidschichten im Elektronikbereich erfolgreich eingesetzt werden, ist es zweckmäßig für die auf diese Art hergestellten Beschichtungen auch weitere Einsatzgebiete, wie beispielsweise die Verwendung als Katalysator, zu erschließen [177]. Eine Möglichkeit ist die Nutzung der gedruckten keramischen Schichten als Trägermaterial für Katalysatoren, indem diese nachträglich mit Katalysator imprägniert oder bedruckt werden [179]. Ein Beispiel hierfür ist die Imprägnierung von, in Mikrokanäle gedruckten, Al_2O_3 -Schichten mit Rhodium als Katalysator für die Dampfreformierung von Methan [115]. Arin et al. zeigten weiterhin den erfolgreichen Einsatz des Tintenstrahldrucks zur Erzeugung dünner katalytischer TiO_2 -Schichten für den photokatalytischen Abbau von Methylorange. Dabei wurden wasserbasierte Präkusor-Formulierungen auf Glasoberflächen gedruckt und anschließend bei $500-650^\circ C$ gesintert [126]. Ein bemerkenswerter Einsatz der Tintenstrahldrucktechnologie für das Hochdurchsatz-Katalysatorscreening (engl. high throuput screening) konnte von Liu et al. für die Präparation von mesoporösen quartären Katalysatoren präsentiert werden. Dabei wurde die Möglichkeit der gleichzeitigen Verwendung mehrerer paralleler Druckköpfe ausgenutzt, indem in bis zu acht unterschiedlichen Druckköpfen verschiedene Metalloxide bzw. -vorstufen vorgehalten wurden. Dies ermöglicht es ultraschnell beliebige Katalysatorzusammensetzungen mit bis zu einer Million Kombinationen die Stunde zu generieren. Die wasserfreien Tinten setzen sich aus kolloidalen Nanopartikeln, einem Lösemittel sowie Templat und gegebenenfalls weiteren Additiven zusammen. Anschließend konnten 5000 verschiedene $Mg_xNi_yCu_zTi_{1.0}O_w$ -Katalysatoren systematisch hinsichtlich des Verhaltens bei der photokatalytischen Reformierung von Formaldehyd-Wasser-Gemischen untersucht werden [127]. Das Tintenstrahldruckverfahren eignet sich auch zur Herstellung strukturierter Katalysatoren. Beispielsweise wurden gedruckte Katalysatordoppellagen bestehend aus einer unteren $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Schicht sowie einer oberen

3 Tintenstrahldruck von GaPd_2 in mikrostrukturierte Kanäle

ZSM-5-Schicht hergestellt und für die Direktsynthese von Dimethylether aus Synthesegas getestet [152]. Weiter wurde gezeigt, dass sich strukturierte 3D-gedruckte Platinkatalysatoren zur Anwendung in Brennstoffzellen (PEMFC) eignen [180]. Mittels 3D-Druck können auch komplette Katalysator-Körper bzw. -Monolithe hergestellt werden. Tubío et al. druckten eine poröse wabenförmige Katalysatorstruktur aus $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Das Kupfer wurde dabei fest in der Al_2O_3 -Matrix eingebaut. Der Katalysator zeigte eine hohe Festigkeit, keine Auswaschung des Kupfers und eine hohe Aktivität für die katalysierte Ullmann-Kopplung [181]. Durch eine ähnliche Vorgehensweise können auch poröse, dreidimensionale Al_2O_3 -Grundkörper gedruckt werden und als Katalysatorträgermaterial verwendet werden [182].

Die Trocknung und thermische Nachbehandlung zur Fixierung der Schichten hat einen Einfluss auf charakteristische Schichteigenschaften, wie Morphologie, Porosität und Haftung. Ein typisches Problem ist die Rissbildung der trocknenden Schicht. Dies beruht unter anderem auf Kapillarkräften die zwischen den Partikeln während des Trocknens wirken. In der Literatur wird häufig eine maximale Schichthöhe definiert, ab der diese Kräfte zwangsläufig zu einer Rissbildung führen [183, 184]. Die Trocknung von Tropfen oder Schichten, die Feststoffpartikel enthalten, ist im speziellen relativ gut untersucht [185, 186, 187]. In der praktischen Anwendung außerhalb von klar definierten Versuchskonfigurationen muss jedoch im Einzelfall bei Rissbildung überprüft werden, welche Effekte einen Haupteinfluss haben, da neben den Eigenschaften der Dispersion auch das Material und die Geometrie des Substrates sowie die Trocknungsbedingungen einen wesentlichen Einfluss haben. Bei gedruckten partikelbeladenen Schichten kann während der Trocknung der Kaffeeringeffekt (engl.: coffee-ring-effect) auftreten [172, 188]. Dieser beschreibt das Phänomen, dass beim Trocknen eines einzelnen Tropfens einer Suspension ein ringförmiger Rückstand entsteht. Dies beruht auf der Verdunstung der Flüssigkeit bevorzugt an der Phasengrenzfläche zwischen Tropfen, Substrat und Luft. Um den Flüssigkeitsverlust auszugleichen findet ein Zustrom an Flüssigkeit aus der Mitte des Tropfens zur Grenzfläche hin statt. Die dabei mitgeführten Partikel lagern sich in diesem Zuge an der Grenzfläche an und führen zur Ausbildung des typischen Kaffeefleck-Musters [189]. Je nach verwendeter Tinte und Substratgeometrie wirkt sich der Kaffeeringeffekt während der Trocknung auf das Druckergebnis aus. In den meisten Fällen wirkt sich der Effekt entgegen der gewünschten gleichmäßigen Schichtausbildung aus, kann jedoch auch gezielt dafür genutzt werden um spezifische Schichteigenschaften zu generie-

ren [190].

3.2 Vorgehensweise beim Druck von GaPd₂

Für den Tintenstrahldruck wurde in dieser Arbeit eine computergestützte Druck-Plattform der Firma microdrop technologies GmbH genutzt. Diese wurde mit einem beheizbaren Mikrodosierkopf (MD-K-140) ausgerüstet, der einen Düsendurchmesser von 100 µm und ein Tintenreservoir mit einem Volumen von 5 ml besitzt. Die Tropfengeneration wird bei diesem Dosierkopf mittels eines Piezoaktuators initiiert. Eine Übersicht über die wichtigsten Eigenschaften des verwendeten Dosierkopfes ist im Anhang in Tabelle 7.2 dargestellt. Es wurden drei verschiedenen Herangehensweisen zur Einbringung des Katalysators in die mikrostrukturierten Kanäle untersucht. Zum einen der direkte Druck der Katalysatornanopartikel in die leeren Mikrokanäle. Alternativ wurde zuerst eine α -Al₂O₃-Schicht in die Kanäle gedruckt, auf dieser dann in einem zweiten Durchgang die Katalysatornanopartikel gedruckt wurden sind. Als dritte Möglichkeit wurde der Druck von α -Al₂O₃-Partikeln, auf denen im Vorfeld der Katalysator abgeschieden wurde, untersucht. Für alle drei Ansätze waren die Voraussetzungen, dass im Vorfeld stabile Tinten formuliert sowie die für die Tropfenbildung und Druck benötigten Parameter ermittelt wurden. Die experimentellen Bedingungen für diese Vorgehensweise werden im Folgenden näher erläutert.

3.2.1 Tintenformulierung

Die Synthese der intermetallischen Nanopartikel und die Tintenformulierung wurde durch René R. Zimmermann am MPI CPfS in Dresden durchgeführt [136].

Zur Bestimmung eines geeigneten Lösemittels wurden Diethylenglycol (Alfa Aesar, 99 %), Ethylacetat (Riedel-de Haën $\geq 99,7\%$), Ethylenglycol (Riedel-de Haën $\geq 99,8\%$), *n*-Dodecan (Merck $\geq 99\%$), Propylencarbonat (Sigma-Aldrich, 99,7 %) und Toluol untersucht. Für die Tintenherstellung zum Druck der ungeträgerten Katalysatorpartikel wurden 5 mg GaPd₂ in 500 mg eines der genannten Lösemittel zugegeben und durch starkes Schütteln suspendiert. Dies entspricht einem Partikelgehalt von 1 Gew.%. Um eine homogene Dispersion zu erreichen wurde die Tinte für 10 bzw.

3 Tintenstrahldruck von GaPd₂ in mikrostrukturierte Kanäle

15 min unter Nutzung von Ultraschall weiter suspendiert. Zur Beurteilung der Tintenstabilität wurden 5 g der Suspensionen in Reagenzgläser gefüllt und nach einer Dauer von 40 min, 1 Tag und 5 Tagen überprüft, ob und wie stark eine Sedimentation der Partikel aufgetreten ist. Für die Tinte bestehend aus unbeladenen α -Al₂O₃-Partikeln wurden 1,3031 g α -Al₂O₃ mit 24,769 g Ethylenglykol vermischt und stark geschüttelt (Feststoffgehalt 5,25 Gew.%). Für den dritten Ansatz wurde eine Suspension aus 0,7638 g GaPd₂/ α -Al₂O₃ und 30,4328 g Ethylenglykol hergestellt (ergibt 2,5 Gew %).

3.2.2 Tropfenbildung und Druck-Parameter

Vor jedem Druck wird die Kapillare innerhalb des Dosierkopfes mit Tinte befüllt. Anschließend wird im Tintenreservoir ein definierter Haltedruck im Bereich von 5 bis 20 mbar Unterdruck gegenüber dem Umgebungsdruck erzeugt, um ein durch die Gewichtskraft bewirktes Auslaufen der Tinte aus der Düse zu verhindern. Im Druckkopf ist die Kapillare von einem Piezoelement umschlossen. Mithilfe eines vom Computer angesteuerten piezoelektrischen Wandlers wird die Tropfenbildung bei einer vorgegebenen Pulslänge und Spannung angeregt. Alle Experimente wurden im Doppel-Puls-Modus durchgeführt, bei dem eine positive und eine negative Spannung direkt aufeinander folgt. Dabei bewirkt die positive Spannung, dass eine definierte Tintenmenge als Strahl die Düsenöffnung verlässt. Aus dem negativen Spannungspuls resultiert ein abruptes Zurückziehen der Tinte, was den Abriss des unteren Teils des Tintenstrahls und somit eine definierte Tropfenbildung unterstützt. Die zu wählenden Druck-Parameter hängen von den Tinteneigenschaften ab und beeinflussen die Tropfenausbildung, -größe und -geschwindigkeit und müssen daher für jede Tinte einzeln bestimmt werden. Die Tropfenausbildung, die Richtungsstabilität der Tropfen, die Benetzbarkeit des Substrates und die Auftreffabweichung können mithilfe der parallel und senkrecht zum Dosierkopf montierten CCD-Kameras beobachtet werden. Für alle Experimente wurde eine konstante Frequenz von 100 Hz und eine Druckkopfgeschwindigkeit von 12 mm s⁻¹ verwendet.

Die mikrostrukturierte Folie wurde auf einem x-y-Tisch platziert und ausgerichtet. Vor jeder Nutzung des Druckers wird der Abstand zwischen Druckkopf und der parallel zum Druckkopf befindlichen CCD-Kamera kalibriert. Anschließend wird der Druckkopf so programmiert, dass er jeden Kanal mittig der Länge nach abfährt. Alle

3 Tintenstrahldruck von GaPd₂ in mikrostrukturierte Kanäle

40 Kanäle einer Folie wurden in einem Durchlauf bedruckt. Je nach gewünschtem Grad der Benetzung der Kanäle und gewünschter Schichtdicke, wurden mehrere Durchläufe hintereinander durchgeführt, jedoch maximal so viele bis die Kanäle vollständig mit Tinte gefüllt waren. Anschließend wurden die Folien bei Umgebungstemperatur für 24 h getrocknet. Der Druck- und Trocknungsschritt wurde so lange wiederholt bis die gewünschte Schichtdicke im Bereich von 1 - 10 µm erreicht wurde. Im Fall der gedruckten α -Al₂O₃-Stützschiicht wurde die Trocknung bei 350 K für 24 h und im Anschluss eine Kalzinierung bei 823 K für 5 h (Heizrate 5 K min⁻¹) durchgeführt.

In Abbildung 3.4 ist eine zusammengesetzte Grafik bestehend aus drei Aufnahmen der an der Druckplattform montierten CCD-Kamera gezeigt, die für die Ermittlung von Tropfendurchmesser und -geschwindigkeit verwendet wird. Die Ermittlung des Tropfendurchmessers erfolgt durch dreifaches Messen der Länge eines Tropfens. Der Mittelwert der dabei gemessenen Pixelanzahl wird mit einem Umrechnungsfaktor von 1,972 in eine Länge (µm) umgerechnet. Für die Berechnung der Tropfengeschwindigkeit wird in z-Richtung die zurückgelegte Strecke eines Tropfens zu verschiedenen Zeitpunkten grafisch ermittelt und umgerechnet. Diese Länge wird mit der Differenz der entsprechenden Zeiten ins Verhältnis gesetzt. Dies wird für verschiedene Tropfenpositionen durchgeführt, die erhaltenen Geschwindigkeitswerte werden gemittelt.

3.2.3 Charakterisierung der gedruckte Schichten

Durch Wiegen der mikrostrukturierten Folien vor und nach dem Druckvorgang konnte die Masse der reinen α -Al₂O₃-Schicht und der Schicht der mit GaPd₂ beladenen α -Al₂O₃-Kugeln bestimmt werden. Beim Druck der reinen GaPd₂-Nanopartikel war dies aufgrund der sehr geringen Gewichtszunahme nicht praktikabel, sodass der theoretische Katalysatoreintrag berechnet wurde (Gleichung 5). Mithilfe der Bilder der CCD-Kamera konnte der Tropfendurchmesser d_T bestimmt und somit unter Annahme einer idealen Kugelform das Volumen V_T eines Einzeltropfens bestimmt werden. Die Gesamttropfenanzahl $N_{Tropfen}^{total}$ setzt sich aus der im Druckalgorithmus vorgegebenen Tropfenanzahl je Kanal N_T , der Anzahl der Kanäle N_K und der Anzahl der Durchgänge N_D zusammen. Aus dem insgesamt gedruckten Tintenvolumen lässt sich bei bekannter Katalysatorbeladung $x_{GaPd_2}^T$ die theoretisch eingebrachte Katalysatormenge berechnen. Es wurde ein Fehler von 5 % für die Tropfenbildung angenom-

3 Tintenstrahldruck von GaPd₂ in mikrostrukturierte Kanäle

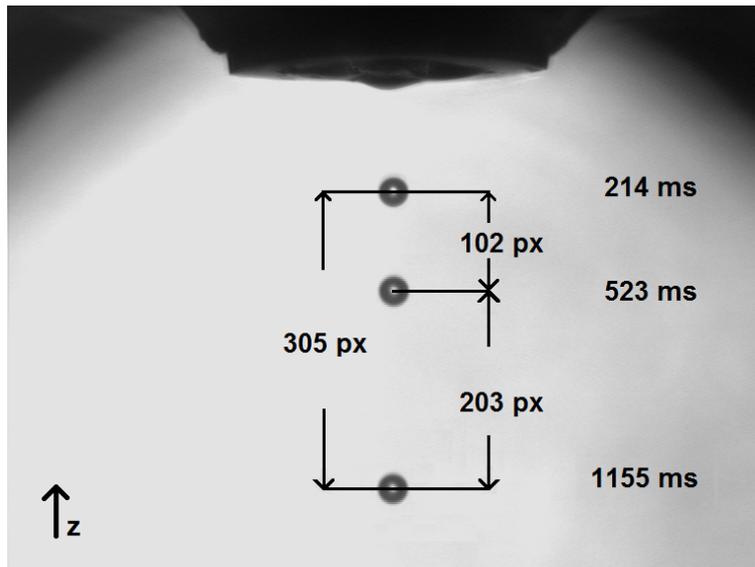


Abbildung 3.4: Konstruiertes Beispielbild für die Bestimmung der Tropfengröße und -geschwindigkeit, wobei nur der Fall der Geschwindigkeitsermittlung gezeigt wird. Es ist eine Zusammenstellung von drei CCD-Aufnahmen. Jede Tropfenposition hat einen eigenen Zeitstempel. Zur Veranschaulichung sind die Messlinien und die Pixelanzahl zwischen den Tropfenmittelpunkten eingezeichnet. Die Pixelanzahl wird mithilfe des Umrechnungsfaktors von 1,972 in eine Länge (μm) umgerechnet. Aus der zurückgelegten Länge und Kenntnis der Differenz der Zeitpunkte, kann die Tropfengeschwindigkeit bestimmt werden.

men.

$$m_{\text{GaPd}_2}^{\text{Theor}} = \frac{\pi}{6} d_T^3 \cdot N_T \cdot N_K \cdot N_D \cdot x_{\text{GaPd}_2}^T \quad (5)$$

bzw. zusammengefasst

$$m_{\text{GaPd}_2}^{\text{Theor}} = V_T \cdot N_{\text{Tropfen}}^{\text{total}} \cdot x_{\text{GaPd}_2} \quad (6)$$

Die gedruckten Schichten wurden hinsichtlich der Schichtdicke und Schichthomogenität mit optischen und elektronischen Mikroskopen untersucht. Dafür wurden für einige Schichten Querschliffe angefertigt. Für die optische Charakterisierung wurde ein Olympus SZX6 Stereomikroskop verwendet. Weiterhin wurde ein Rasterelektronenmikroskop (JEOL JSM-6300) mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV

verwendet sowie eine Elektronenstrahlmikroanalyse (JEOL JXA 8530F) mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV genutzt.

Die Überprüfung der Schichthaftung erfolgte auf verschiedene Art und Weise. Klebeband wurde auf die beschichtete Folie geklebt und abgezogen. Das farblose Klebeband wurde dann optisch auf anhaftende Schichtreste untersucht. Weiterhin wurden die Folien mehrfach aus einer Höhe von 30 cm fallengelassen. Nach Abschluss dieses Vorganges wurden die Folien gewogen, um eine eventuell durch Schichtverlust auftretende Massenabnahme festzustellen. Eine weitere Variante des Haftungsprüfung bestand darin, die Folien mit Druckluft (5 bar) zu überströmen und so ggf. eine Schichtablösung auszulösen. Dies wurde optisch und per Wägung überprüft.

3.3 Synthese der GaPd₂-Katalysatorpartikel und Tintenformulierung

Die GaPd₂-Nanopartikel wurden am MPI CPfS durch Herrn René R. Zimmermann nach der zweistufigen Vorschrift von Armbrüster et al. synthetisiert [66]. Dafür wurden Gallium- und Palladiumverbindungen in Tetrahydrofuran (THF) reduziert und im nachfolgenden Schritt im Lösemittel bei 185°C wärmebehandelt. Die Phasenzusammensetzung jedes Ansatzes wurde mittels pulverröntgendiffraktometrischen Messungen (pXRD) überprüft. Aus den erhaltenen Reflexbreiten wurde mit Hilfe der Scherrer-Gleichung eine Kristallitgröße von 9±1 nm (nach 185°C) und 18±1 nm (nach 285°C) berechnet. Die mittels Scheibenzentrifuge bestimmten Partikelgrößenverteilung bestätigte diese Werte [135].

Als Trägermaterial für die GaPd₂-Partikel wurden α-Al₂O₃-Partikel (d₉₅ = 350-490 nm) verwendet. Für α-Al₂O₃ ist bekannt, dass es sich während der Semi-Hydrierung von Acetylen inert verhält [66]. Am MPI CPfS wurde bei dem geträgerten System mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma Gallium mit 911±10 und Palladium mit 2165±26 ppmw nachgewiesen, was mit umgerechnet Ga_{36±1}Pd_{64±1} quasi der Zusammensetzung von GaPd₂ entspricht. Die geringe Standardabweichung spricht für eine gleichmäßige Verteilung des Katalysators auf der α-Al₂O₃-Oberfläche.

3 Tintenstrahldruck von GaPd₂ in mikrostrukturierte Kanäle

Die synthetisierten GaPd₂-Nanopartikel und die beladenen α -Al₂O₃-Sphären müssen für den Druck in eine tintenartige Dispersion überführt werden. Ziel war es eine über mehrere Wochen stabile Dispersion zu erhalten. Für die geplanten Beschichtungen im Labormaßstab ist jedoch bereits eine Tintenstabilität über wenige Stunden ausreichend. Prinzipiell führt eine Sedimentation der Katalysatorpartikel zu einem über die Druckdauer steigenden Feststoffaustrag und somit zu einer unerwünschten Ungleichverteilung des Katalysators in den Kanälen. Des Weiteren würde eine starke Agglomeration der Feststoffpartikel zu Clustern mit einem Durchmesser größer als 1 μm das Verstopfen des Druckkopfes sehr wahrscheinlich machen. Eine Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mittels Scheibenzentrifuge ergab für GaPd₂/ α -Al₂O₃ eine enge Verteilung mit einem Maximum des Partikeldurchmessers bei 0,89 μm [135]. Bei Verwendung von Diethylenglykol wurde eine Tintenstabilität von mehreren Stunden erreicht. Ethylacetat vermochte eine stabilisierte Tinte für 1-2 Tage zu bilden. Propylencarbonat und Ethylenglykol zeigten das beste Suspensionsverhalten. Dieses Verhalten wurde bereits von Lee et al. für α -Al₂O₃-haltige Tinten auf Wasserbasis beobachtet [115]. Hier wurde auf die Verwendung von Wasser verzichtet, da dies das intermetallische Gitter durch Oxidation irreversibel schädigen würde. Die auf Basis von Ethylenglykol und Propylencarbonat formulierten Tinten wiesen auch nach mehreren Tagen einen sehr geringen Sedimentationsgrad der Feststoffpartikel auf. Durch starkes Schütteln und einer Behandlung im Ultraschallbad ging der abgesetzte Feststoff rasch wieder in einen gleichmäßig suspendierten Zustand über. Dieses Verhalten ist nur für sehr geringe Feststoffbeladungen von 0,1 - 5 % gültig. Bei höheren Beladungen ist eine Stabilisierung der Partikel nur mit Zusatz weiterer Additive als Stabilisatoren möglich. Auf dieses Vorgehen wurde hier verzichtet um die Anzahl unterschiedlicher Tintenbestandteile so gering wie möglich zu halten, um zusätzliche und unerwünschte Nebeneffekte bei den geplanten katalytischen Tests zu vermeiden. Der aufgrund der geringen Tintenbeladung resultierende geringere Katalysatoreintrag pro Druckdurchgang wurde durch eine Erhöhung der Anzahl der Druckdurchgänge kompensiert. Eine Übersicht aller Tinten, die für die Präparation der katalytischen Schichten eingesetzt wurden ist in Tabelle 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1: Übersicht der Tintenzusammensetzung für den Druck von GaPd_2 (Tinte 1-3), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Tinte 4) und $\text{GaPd}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Tinte 5). Alle Angaben in Gew. %.

Tinte	GaPd_2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Ethylenglykol	Propylencarbonat
1	0,111	-	-	99,889
2	0,046	-	47,700	52,254
3	0,242	-	99,758	-
4	-	4,998	95,002	-
5	0,095	2,350	97,555	-

3.4 Analyse der Tropfenbildung und Ermittlung des Druckalgorithmus

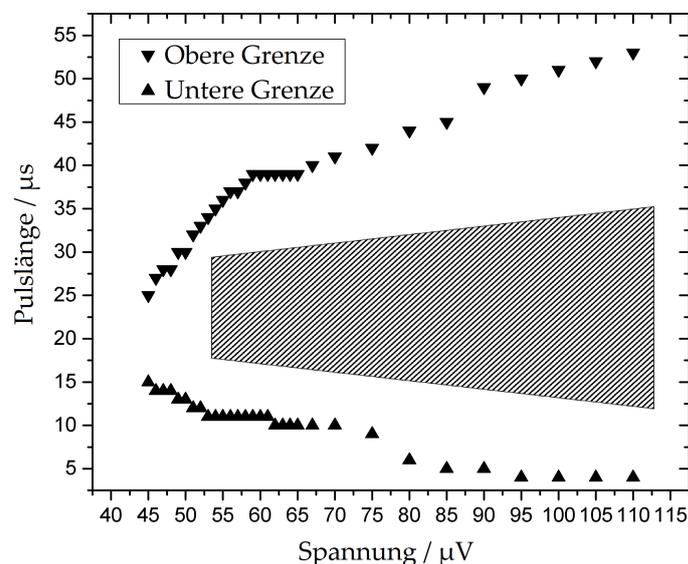


Abbildung 3.5: Parameterfeld aus Werten für Spannung und Pulslänge des Piezo-Aktuators, bei denen eine stabile Tropfenbildung erreicht wird, am Beispiel von Tinte 4 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in EG). Der schraffierte Bereich enthält geeignete Kombinationen aus Spannung und Pulsdauer.

Die formulierten Tinten müssen hinsichtlich ihrer Druckbarkeit charakterisiert werden. Eine hinreichende Druckbarkeit ist gegeben wenn zum einen gleichmäßige und stabile Tropfen erzeugt werden können und zum anderen die Tropfen mit einem geeigneten Impuls auf das Substrat treffen. Alle Druckversuche wurden im Doppelpuls-Modus bei einer Frequenz von 100 Hz durchgeführt. Die Hauptparameter zur Aus-

3 Tintenstrahl Druck von GaPd_2 in mikrostrukturierte Kanäle

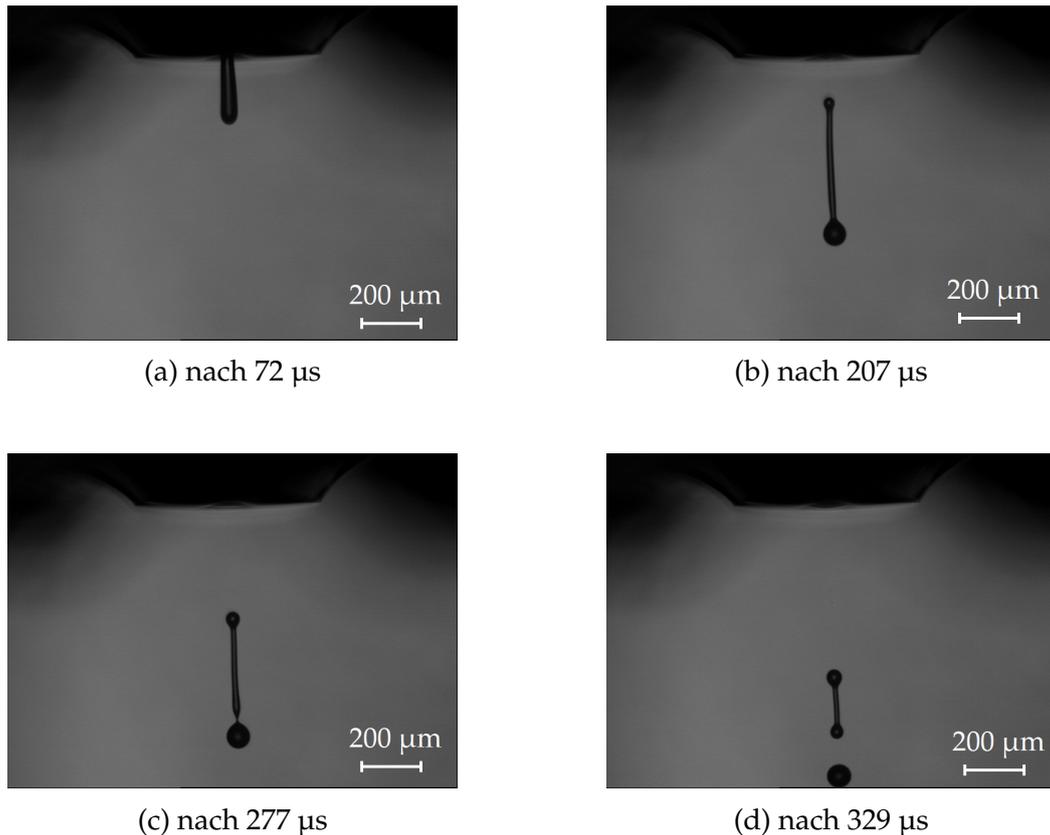


Abbildung 3.6: Zeitlicher Verlauf der Tropfenbildung bei gleichzeitig hohen Spannungswerten von 60/-60 V und Pulsdauern von 20/40 μs im Doppelpuls-Modus und 100 Hz.

Die Bildung der Tropfen ist von der Spannung und der Pulslänge der Anregung des piezoelektrischen Aktuators im Dosierkopf abhängig. Für jede Tinte sollte ein Wertebereich von Spannung und Pulslänge existieren, für den eine stabile Tropfenbildung beobachtet werden kann. Abbildung 3.5 zeigt den druckbaren Bereich am Beispiel von Tinte 4 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Ethylenglykol). Mit steigenden Spannungswerten nimmt die Spanne für die Werte der Pulslänge zu. Allerdings ergeben sich bei Kombinationen von sehr hohen Spannungen mit sehr hohen bzw. niedrigen Pulslängen einerseits zwar stabile Tropfen. Andererseits weisen diese Tropfen sehr hohe bzw. niedrige Geschwindigkeiten auf, sodass die Wahl dieser Parameterkonstellationen nicht zwingend zu einem zufriedenstellenden Druckerfolg führt. Sehr hohe Tropfengeschwindigkeiten können zu einem Zerstäuben der Tropfen beim Auftreffen führen. Sehr langsame Tropfen sind stärker anfällig für Änderungen der Flugbahn. Vorteilhafte Parameterkombinationen sind in Abbildung 3.5 durch den schraffierten Bereich dargestellt. Erfahrungsgemäß

3 Tintenstrahldruck von $GaPd_2$ in mikrostrukturierte Kanäle

gemäß ist es zweckmäßig zum Erreichen stabiler Tropfen bei sehr hohen Spannungen eine kürzere Pulsdauer und bei niedrigen Spannungen eine höhere Pulsdauer zu wählen. In Abbildung 3.6 ist die Tropfenbildung für die Kombination von hoher Spannung und Pulsdauer gezeigt. Die Abbildungen (a) bis (d) zeigen den zeitlichen Verlauf der Tropfenbildung. In (a) wird ein relativ breiter Tintenstrahl aus der Düse bewegt. In (b) deutet sich bereits die Bildung eines Satellitentropfens wie in (c) dargestellt an. In (d) ist ersichtlich, dass sich weitere Satellitentropfen ausbilden werden. Dies ist nachteilig, da eine hohe Anzahl an Satellitentropfen zu chaotischen Tropfenrekombinationen führen und somit kein gleichmäßiges Auftreffen der Tropfen auf das Substrat gewährleistet werden kann. Für gewöhnlich könnten die unerwünschten Effekte nach der Ausbildung von Satellitentropfen kompensiert werden, wenn innerhalb von 100-200 μs eine Tropfenkoaleszenz eintritt. In diesem Beispiel kommt hinzu, dass die Tropfen aufgrund der sehr hohen Spannung und Pulsdauer sich mit einer hohen Geschwindigkeit bewegen. Bereits nach 329 μs verlassen die ersten Tropfenbestandteile den dargestellten Bildausschnitt. Bei den üblicherweise verwendeten Druck-Parametern geschieht dies erst nach 500-800 μs .

In Abbildung 3.7 a) sind die Abhängigkeiten des Tropfendurchmessers und der Tropfengeschwindigkeit von der gewählten Spannung und Pulslänge für Tinte 4 dargestellt. Mit zunehmender Spannung nehmen die Tropfengeschwindigkeit und der Tropfendurchmesser linear zu. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da bei konstanter Pulslänge und zunehmender Spannung eine stärkere Anregung des Piezo-Aktuators herbeigeführt wird. Somit wird mehr Tinte aus dem Dosierkopf befördert und aufgrund der gleichbleibenden Zeitdauer geschieht dies mit höherer Geschwindigkeit bzw. höherem Impuls. In Abbildung 3.7 b) zeigt sich eine Zunahme des Tropfendurchmessers mit steigender Pulsdauer. Je höher die Pulsdauer wird, desto geringer wird der Zuwachs des Tropfens im dargestellten Bereich. Die Tropfengeschwindigkeit zeigt einen linear steigenden Verlauf bis 21 μs und nimmt dann linear ab. Der Grund für die anfängliche Zunahme ist erneut die gesteigerte Tintenabgabe aus der Düse. Wird der Tintenstrahl, der anfänglich die Düse verlässt, zu groß, dann wird die Tropfenablösung gestört. Im Idealfall verlässt ein kleiner Tintenstrahl während des positiven Pulses die Kapillare. Der sich direkt anschließende negative Puls bewirkt ein Zurückziehen dieses Tintenstrahls. Da die Tinte eine hinreichend hohe kinetische Energie hat, kommt es infolgedessen zur Ablösung eines Tropfens. Wird nun aufgrund einer hohen Pulsdauer ein sehr langer Tintenstrahl erzeugt, reicht die Kraft

3 Tintenstrahldruck von $GaPd_2$ in mikrostrukturierte Kanäle

zum Zurückziehen nicht mehr aus. Der Strahl zerfällt dann in eine Vielzahl von Tropfen, die teilweise in der Luft wieder fusionieren und somit aufgrund der Tropfen-Tropfen-Kollisionen ihre Geschwindigkeiten in Betrag und Richtung ändern. Gleichzeitig erfolgt bei einem längeren und breiteren Strahl die Ablösung langsamer. Dies hat eine anfängliche Geschwindigkeitsabnahme zur Folge.

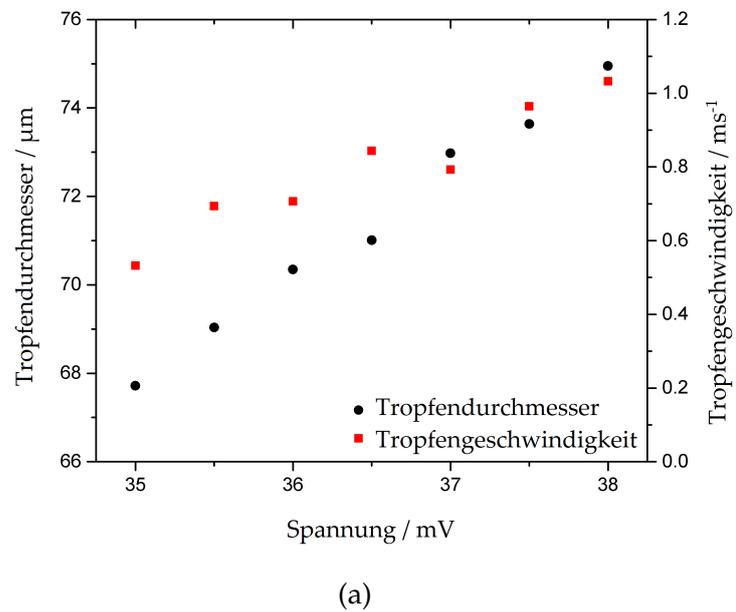
Zur Sicherstellung einer stabilen Tropfenbildung und eines reproduzierbaren Druckerfolgs wird vor jedem Druck ein bestimmtes Protokoll abgehandelt. Die ist im Anhang in Abbildung 7.1 dargestellt. Auch bei Verwendung von bereits erprobten Tinten und bekannten Druckerparametern sind gelegentlich Änderungen im Druckergebnis festzustellen. Diese sind meistens auf Alterungsprozesse der Tinte oder Verunreinigungen der Düse bzw. der Druckkopfzuleitung zurückzuführen. Der Algorithmus ermöglicht es frühzeitig Abweichungen hinsichtlich des gewünschten Druckerfolgs zu erkennen und dem entgegenzusteuern. Insbesondere die Kalibrierung zwischen Druckkopf und CCD-Kamera sollte vor jedem Druck überprüft werden.

Nachdem eine stabile Tropfenbildung sichergestellt ist, wird die parallel zum Druckkopf befindliche CCD-Kamera kalibriert. Dafür muss der einprogrammierte Abstand beider Komponenten in x-y-z-Richtung überprüft und ggf. korrigiert werden. Dies ist notwendig, da mithilfe der Kamera die Startposition der Druckroutine festgelegt wird und auch das Druckergebnis leichter überprüft werden kann. Nach der Kalibrierung wird ein Testdruck am flachen unstrukturierten Rand der Metallfolie durchgeführt. Damit können die Tropfenstabilität während des Druckvorganges sowie eventuell andere während des Druckprozesses auftretende Effekte überprüft werden. Typischerweise werden drei parallel zueinander verlaufende Linien mit einem Abstand von 300 μm und einer Länge von 1-2 cm gedruckt. Anschließend wird das Druckresultat mittels der parallel zum Druckkopf befindlichen CCD-Kamera überprüft. Abbildung 3.8 zeigt eine Übersicht typischer Ergebnisse der Testdrucke. In a) ist ein sehr gleichmäßiger und reproduzierbarer Druck der Testlinien dargestellt. Bei derartigen Resultaten kann zum Druck innerhalb der Kanäle übergegangen werden. In b) sind Satellitentropfen sichtbar. Diese können entweder aus Inhomogenitäten bei der Tropfenbildung selbst oder durch ein zu schnelles Auftreffen der Tropfen auf das Substrat entstehen. In c) ist ein typisches Beispiel für eine Abnahme der Tropfengröße über die Druckdauer dargestellt. Die oberste Linie ist noch beinahe geschlossen, wohingegen in der mittleren Linie bereits mehrere Lücken zu sehen sind. In der dritten Reihe sind die einzelnen Tropfen sowie ein Ausreißer zu se-

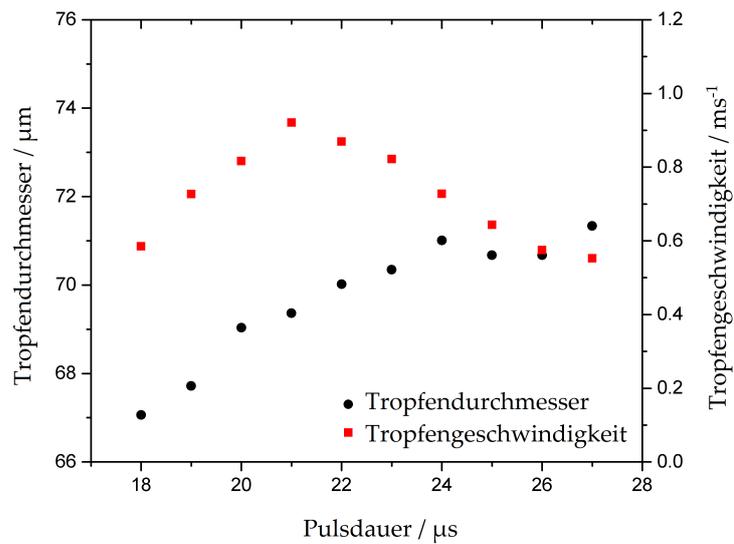
3 Tintenstrahldruck von GaPd₂ in mikrostrukturierte Kanäle

hen. Ein solcher Verlauf lässt entweder auf eine fehlerhafte Befüllung oder auf eine Verschmutzung des Druckkopfes schließen und kann durch erneutes Entleeren und Befüllen des Druckkopfes überprüft werden. In d) ist im Gegensatz zu c) eine gleichbleibende Tropfengröße ersichtlich, jedoch nimmt die fehlerfreie Tropfenbildung mit steigender Druckzeit schnell ab. Dies ist ein typischer Verlauf für eine Verschmutzung am Düsenausgang oder innerhalb des Dosierkopfs und kann für gewöhnlich durch einen Reinigungsschritt beseitigt werden. Prinzipiell muss in Abhängigkeit der Häufigkeit der auftretenden Fehler entschieden werden, ob zum Bedrucken der Kanäle übergegangen werden kann oder ob bei den Druckparametern oder der Tintenformulierung nachgebessert werden muss.

3 Tintenstrahldruck von GaPd_2 in mikrostrukturierte Kanäle



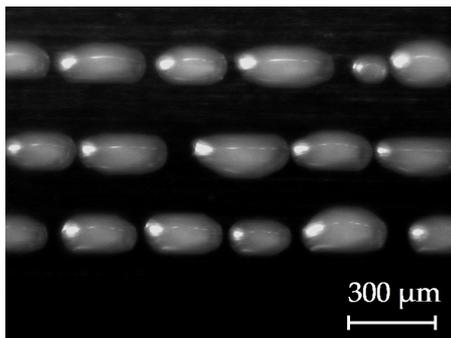
(a)



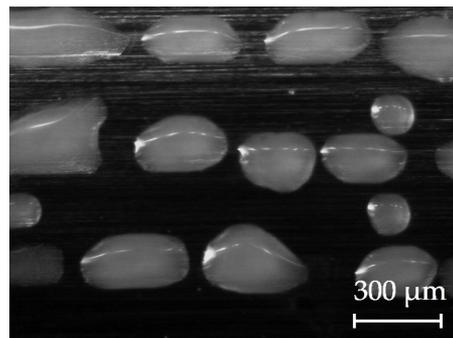
(b)

Abbildung 3.7: Abhängigkeiten von Tropfendurchmesser und -geschwindigkeit von der Spannung (a) und Pulslänge (b) am Beispiel einer Tinte bestehend aus 5 Gew.% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Ethylenglykol.

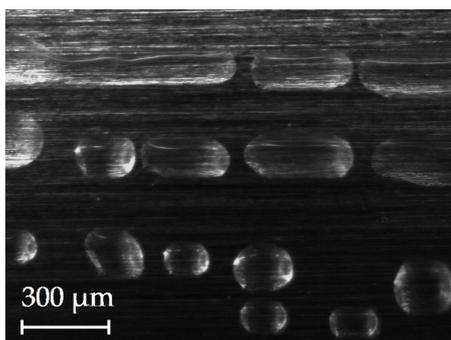
3 Tintenstrahldruck von $GaPd_2$ in mikrostrukturierte Kanäle



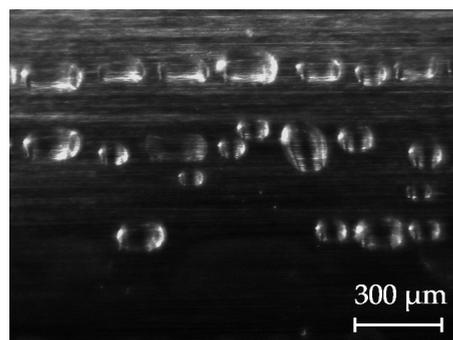
(a) Makelose Testlinien



(b) Satellitentropfen



(c) Abnehmende Tropfengröße



(d) Keine stabile Tropfenbildung

Abbildung 3.8: Typische Resultate für den Druck von Testlinien am Rand der Strukturfolie zur Charakterisierung des Druckerfolgs.

3.5 Druck und Schichtcharakterisierung der unterschiedlichen Systeme

In diesem Unterkapitel werden drei verschiedene Herangehensweisen für den Druck des Katalysators in die mikrostrukturierten Kanäle vorgestellt:

- Druck von GaPd_2 direkt in die blanken Mikrokanäle
- Druck einer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Stützschrift, auf die nachträglich GaPd_2 gedruckt wird
- Druck von $\text{GaPd}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Im Folgenden wird ein einmaliges Bedrucken aller Kanäle einer Folie als ein Durchgang bezeichnet. Nach dem Trocknen der Folie besteht die Möglichkeit einen weiteren Druckdurchgang durchzuführen bis eine gewünschte Schichtdicke bzw. Katalysatorbeladung vorliegt.

Als Substrat wurden mikrostrukturierte Edelstahlfolien (Ätztechnik Herz GmbH & CO. KG, Materialnummer: 1.4404) verwendet. Das Ätzen der Mikrostrukturen wurde so durchgeführt, dass je Folie 40 parallele Kanäle mit halbkreisförmigem Querschnitt (Radius $150\ \mu\text{m}$) erzeugt wurden. Die einzelnen Kanäle sind durch einen $150\ \mu\text{m}$ breiten Steg getrennt. Der Querschnitt einer Folie ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Um eine verbesserte Haftung zu ermöglichen, wurden die Folien im Vorfeld an Luft oxidiert. Dafür wurden die Substrate zuerst gründlich mit Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt, anschließend im Ofen mit $2,5\ \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ erhitzt und bei $923\ \text{K}$ für $20\ \text{h}$ gehalten und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

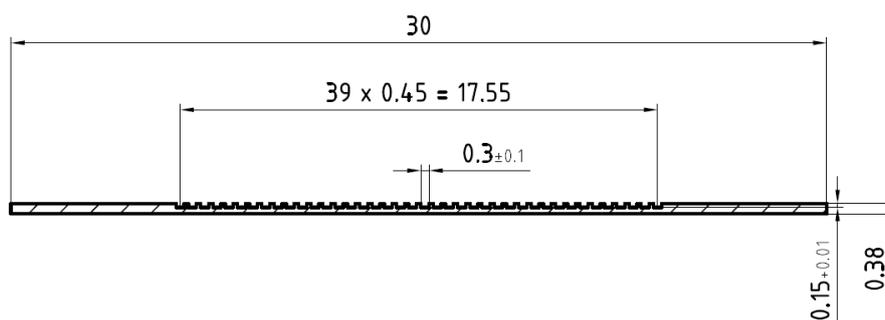


Abbildung 3.9: Darstellung der Querschnittsfläche einer mikrostrukturierten Metallfolie mit 40 Kanälen.

3.5.1 Druck von GaPd₂

Für den Druck von GaPd₂ wurden die Tinten 1-3 verwendet. Die verwendeten Spannungen, Pulslängen und der Katalysatoreintrag sind Tabelle 3.3 zu entnehmen. In Abbildung 3.10 sind Aufnahmen der bedruckten Kanaloberfläche dargestellt. In (a) und (b) zeigen die bedruckten Bereiche auf der linken Seite eine deutlich dunklere Färbung. Trotzdem ist das Metallsubstrat in diesem Bereich noch sichtbar und somit ist keine vollständige Schichtausbildung erfolgt. Dies zeigt sich ebenso in den Aufnahmen von (c) und (d). Dieses Verhalten ist in Anbetracht der sehr geringen Beladung der Tinte mit 0,1 Gew.% GaPd₂ nachvollziehbar und wäre hinsichtlich der zu erwartenden sehr hohen katalytischen Aktivität der Nanopartikel nicht zielführend. Auf den elektronenmikroskopischen Aufnahmen in (b) und (c) sind Partikel auf der Kanaloberfläche zu erkennen. Mittels punktueller EDX-Messungen konnte qualitativ gezeigt werden, dass es sich dabei um die Ga-Pd-Katalysatorpartikel handelt (siehe Tabelle 7.3 und Abbildung 7.2 im Anhang). Es ist davon auszugehen, dass neben den sichtbaren GaPd₂-Agglomeraten zusätzlich kleinere Nanopartikel vorhanden sind, die jedoch mit dem verwendeten REM nicht hinreichend aufgelöst werden können. Aufgrund der geringen Menge der gedruckten GaPd₂-Nanopartikel ist eine Bestimmung der Katalysatormasse mittels Wägung nicht praktikabel. Der Zugewinn an Katalysator nach dem Druckvorgang wurde daher mithilfe des bekannten Tropfendurchmessers, der Katalysatorbeladung der Tinte und der Gesamtzahl der gedruckten Tropfen abgeschätzt. Am Beispiel für Tinte 1 wurden je Kanal je Durchgang 9000 Tropfen bei einer Gesamtzahl von sechs Durchgängen platziert. Damit ergibt sich aus Gleichung 5 im Kapitel 3.2.3 auf S.34 eine GaPd₂-Beladung der Folie von 0,386 mg. Eine Übersicht der verwendeten Druckparameter für alle Tinten sind in den Tabellen 3.2 und 3.3 dargestellt.

Tabelle 3.2: Übersicht der Schichtzusammensetzung der für die katalytischen Tests präparierten mikrostrukturierten Folien. *Die Tropfenanzahl und die Katalysatormasse bezieht sich auf einen Durchgang.

System	Tinte	Durchgänge	Tropfen je Kanal*	Masse _{GaPd₂} *
GaPd ₂	1	6	9000	64,3 µg
GaPd ₂	2	6	9000	21,5 µg
α-Al ₂ O ₃ + GaPd ₂	3	12	9500	136,1 µg
α-Al ₂ O ₃	4	12	9500	-
GaPd ₂ /α-Al ₂ O ₃	5	9	4750	63,5 µg

Tabelle 3.3: Übersicht der in Tabelle 3.1 vorgestellten Tinten, der entsprechend verwendeten Spannung und Pulslänge sowie der daraus resultierenden Tropfengeschwindigkeit und -größe. Die Werte gelten für eine Frequenz von 100 Hz und bei Nutzung des Doppel-Puls-Modus. Die dargestellten Parameter wurden zur Erzeugung der Schichten verwendet, die im Anschluss hinsichtlich der katalytischen Eigenschaften untersucht wurden. Dabei ist U die Spannung, t_p die Pulsdauer, d_T der Tropfendurchmesser, v_T die Tropfengeschwindigkeit und m_{kat} der Katalysatoreintrag durch einmaliges Bedrucken aller Kanäle einer Folie

Tinte	U / V	$t_p / \mu\text{s}$	$d_T / \mu\text{m}$	v_T / ms^{-1}	$m_{\text{kat}} / \mu\text{g}$
1	48/-49	9/18	57(1)	0,72(1)	64,3
2	35/-35	21/40	67(1)	0,58(1)	21,5
3	35/-27	17/35	63(1)	0,65(1)	136,1
4	50/-50	14/28	77(1)	0,83(9)	-
5	50/-50	15/30	74(1)	1,86(5)	63,5

3 Tintenstrahldruck von GaPd_2 in mikrostrukturierte Kanäle

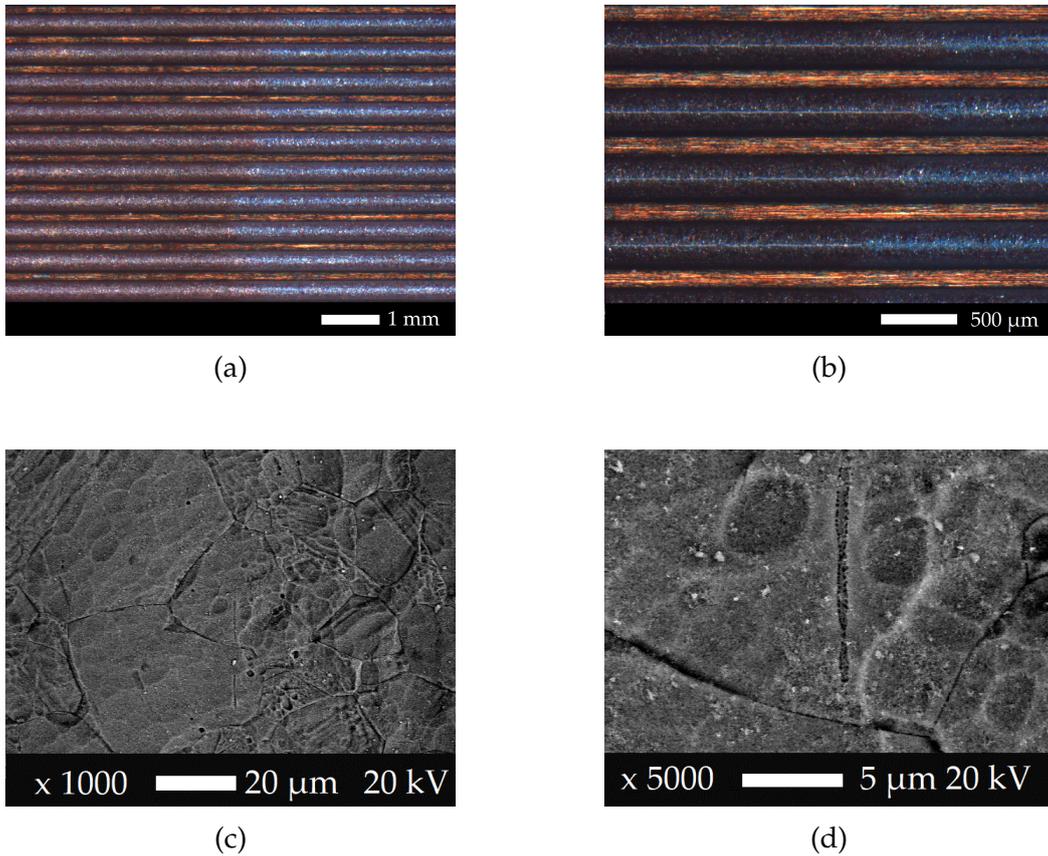


Abbildung 3.10: In den mikroskopischen Aufnahmen (a) und (b) heben sich die mit GaPd_2 bedruckten Bereiche (links) deutlich von den unbedruckten Bereichen (rechts) ab. Bei den elektronenmikroskopischen Aufnahmen in (c) und (d) sind die Katalysatoragglomerationen als helle Partikel erkennbar.

3.5.2 Druck von GaPd_2 auf präformierte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Stützsichten

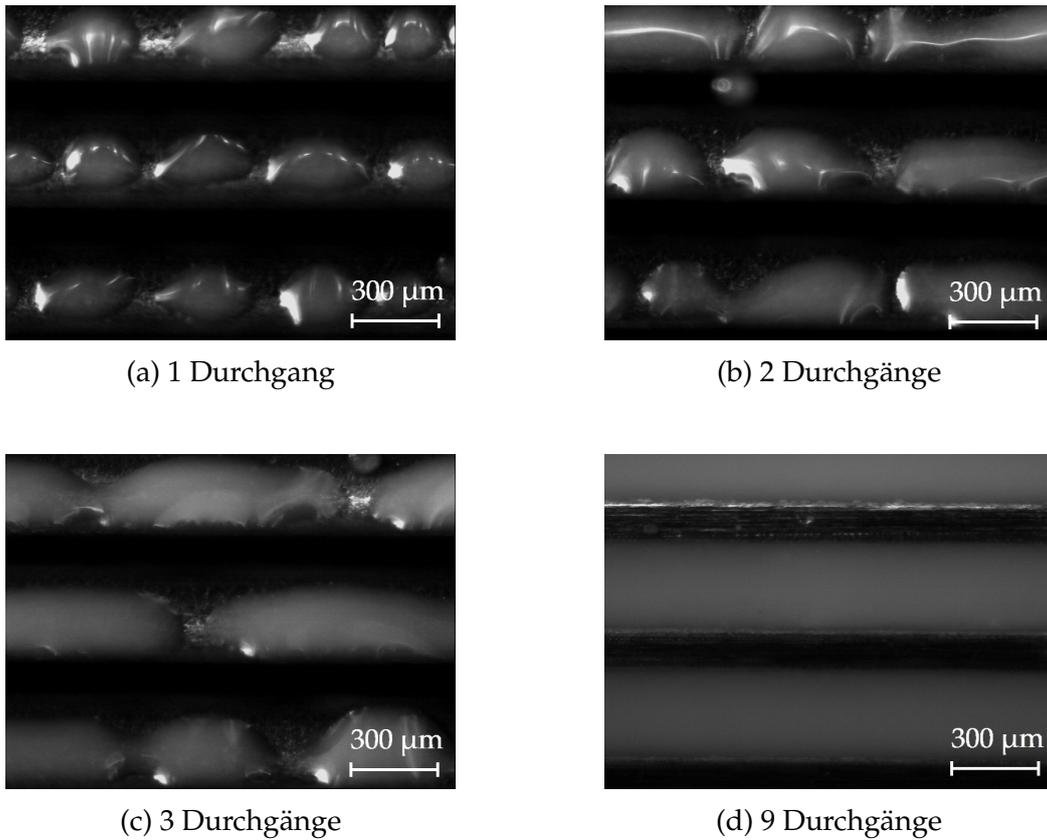


Abbildung 3.11: Die Draufsicht der Kanäle zeigt den zunehmenden Benetzungsgrad der Kanaloberfläche mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Tinte bei steigender Anzahl der Druckdurchgänge.

Im Vergleich zu den klaren Tropfen der GaPd_2 -Tinte sind die trüben weißen Tropfen der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Tinte (Tinte 4) deutlich besser in den Kanälen erkennbar. Abbildung 3.11 zeigt die zunehmende Benetzung der Kanäle je mehr Druckdurchgänge durchgeführt wurden. In diesem Beispiel wird der Druckvorgang nach insgesamt neun Durchgängen beendet, da dann eine vollständige Benetzung der Kanaloberfläche erreicht ist. Tinte 4 zeigt ein sehr gutes Benetzungsverhalten der Kanaloberfläche. Eine Entmischung bzw. Sedimentation der Feststoffpartikel innerhalb der Kanäle ist nicht zu erkennen. Nach insgesamt 12 Durchgängen mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ werden die Folien bei 77°C für 24 h an Luft getrocknet und im Anschluss bei 550°C für 5 h an Luft kalziniert. Die so erhaltene $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Schicht dient als poröse Stützsicht für den Katalysator. Nachfolgend wurde die Stützsicht in 8 Durchgängen mit Tinte 3 bedruckt und bei Raumtemperatur an Luft getrocknet.

3 Tintenstrahldruck von GaPd_2 in mikrostrukturierte Kanäle

In Abbildung 3.12 (a) und (b) sind die Draufsichten einer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht vor Erreichen der finalen Schichtdicke dargestellt. In (a) sind Lücken in der Schicht sichtbar sowie Bereiche, in denen die Schicht so dünn ist, dass das Substrat quasi noch durchscheint. Die REM-Aufnahme in (b) ist das Metallsubstrat deutlich sichtbar (Defekt in der Schicht). In (c) ist die finale Schicht dargestellt, die keine Lücken mehr sondern eine gleichmäßige $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Verteilung aufweist. Es ist festzustellen, dass eine moderate Anzahl an Tropfen auf den Stegen positioniert wurden. Dies ist auf leichte Schwankungen bei der Tropfenstabilität zurückzuführen. In Betracht dessen, dass jeder Kanal 12 mal mit 9000 Tropfen bedruckt wurde, ist das Verhältnis an Fehltropfen sehr gering und wird an dieser Stelle, zumal es sich nicht um das katalytische Material handelt, vernachlässigt. Nach dem Druck von GaPd_2 auf diese Schicht, wurde mittels EDX-Messung die Katalysatorverteilung analysiert, sie ist in Abbildung 3.12 (d) abgebildet. Dort zeigt sich, dass es zur Bildung von kleineren Katalysatoragglomeraten kam, die sich jedoch fein verteilt auf der Oberfläche befinden. Aufgrund der Auflösungs Grenze des Mikroskops ist davon auszugehen, dass sich zusätzlich noch weitere GaPd_2 -Nanopartikel auf der Oberfläche befinden. In (e) und (f) ist der Kanalquerschnitt abgebildet. Es ist zu erkennen, dass der gesamte Querschnitt gleichmäßig und vollständig beschichtet ist. In diesem Fall beträgt die Schichtdicke etwa $3\ \mu\text{m}$.

Bei Mogalicherla et al. führte die Beschichtung von Rechteckkanälen mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu einer präferierten Ablagerung der Tinte in den Ecken und auf dem Kanalboden [170]. Dies konnte hier durch die Verwendung einer kreisförmigen Kanalgeometrie erfolgreich verhindert werden. Die Prüfung der Schichthaftung auf der Mikrostrukturfolie mittels Klebestreifen-Test und mehrfachem kontrollierten Sturz aus 30 cm Höhe zeigten keine messbaren Gewichtsverluste, was für eine gute Schichthaftung spricht. Ebenso zeigte das Überströmen mit Druckluft (5 bar) aus einer Entfernung von 50 cm keine erkennbare Schichtablösung. Da in etwa ähnliche Strömungsverhältnisse bzw. Beanspruchungen während der katalytischen Testung zu erwarten sind, wurde die Schichthaftung als ausreichend angesehen. Beim Eintauchen der Folie in ein Ultraschallbad war allerdings eine sehr schnelle Ablösung der Schicht zu beobachten.

3 Tintenstrahldruck von $GaPd_2$ in mikrostrukturierte Kanäle

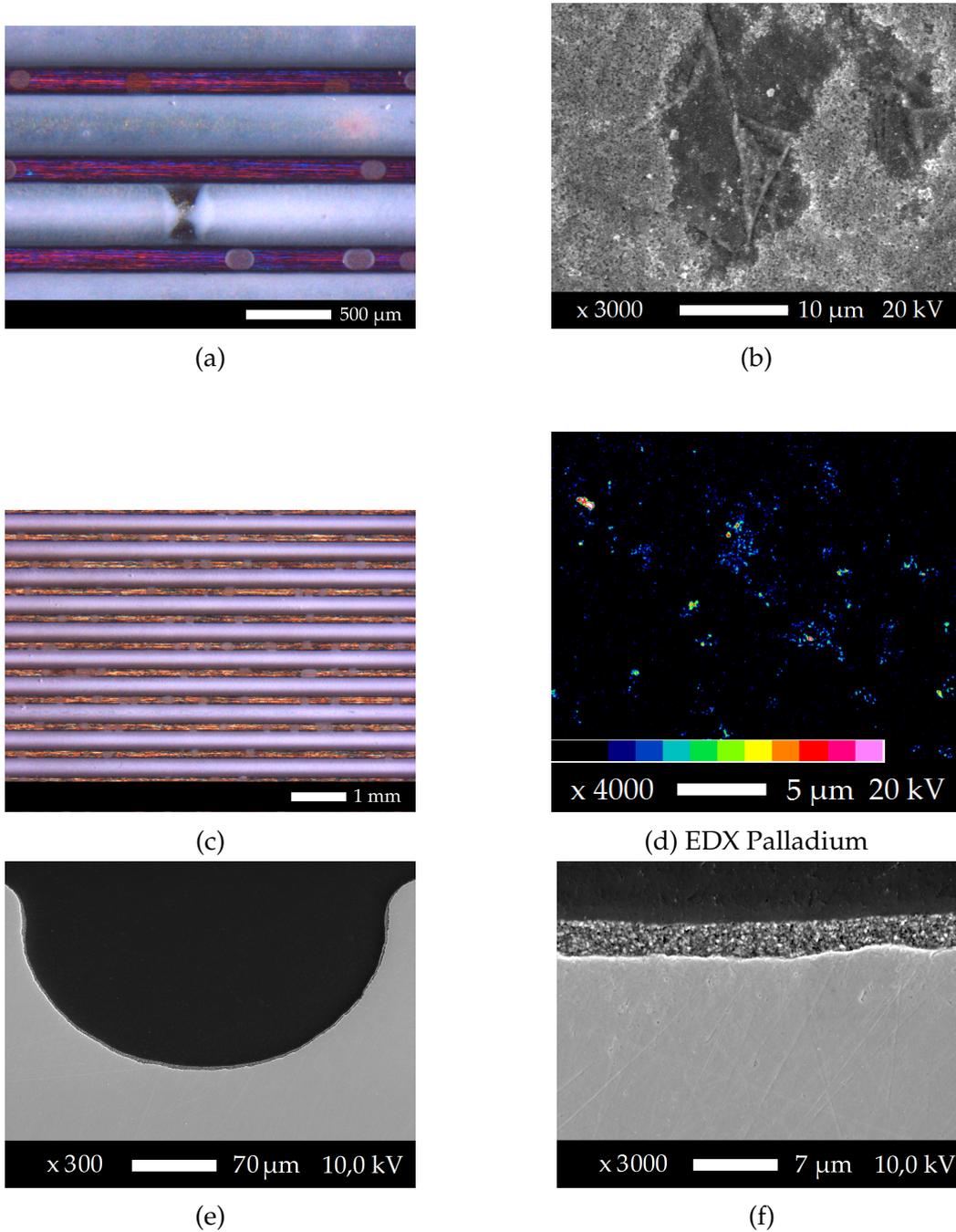


Abbildung 3.12: Draufsicht (a-d) und Querschnitt (e-f) von mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bedruckten mikrostrukturierten Metallfolien. Mit den Abmessungen der Mikrokanäle von Höhe/Breite/Länge von 150 μm / 300 μm / 10 cm.

3.5.3 Druck von $\text{GaPd}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Die nach dem Druck von $\text{GaPd}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Tinte 5) angefertigten Querschliffe sind in Abbildung 3.13 dargestellt. Es ist erkennbar, dass dickere Schichten (c) eine gleichmäßigere Schichthöhe aufweisen als dünnere Schichten (a). Dies hängt auch damit zusammen, dass zum Erreichen von dickeren Schichten nach dem initialen Druckvorgang und dem sich anschließenden Trockenschnitt erneut in die Kanäle gedruckt wird. Beim Verfestigen dieser zusätzlichen Schicht werden eventuell vorhandene Unebenheiten wie in Abbildung 3.13 (a) erkennbar ausgeglichen, da sich in den kleinen Tälern bevorzugt das neue Material ablagert. Im Vergleich zu den $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Stützsichten ist in (b) eine leichte Zunahme der Schichtdicke in Richtung Kanalmitte festzustellen. Die Draufsicht der Schicht in (d) zeigt eine gleichmäßige, rissfreie und poröse Schichtung der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel. Die GaPd_2 -Nanopartikel, die sich auf den Partikeln befinden, können optisch nicht aufgelöst werden. Die für die katalytischen Messungen präparierten Schichten wurden in 9 Durchgängen mit jeweils 4750 Tropfen pro Kanal bedruckt. Dies entspricht einem berechneten Katalysatoreintrag von 571,5 μg pro Folie. Nach jeweils 3 Durchgängen waren die Kanäle sehr gut mit Tinte benetzt und es erfolgte die Trocknung für 24 h an Luft. Wie auch bei den $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schichten ergaben die Tests zur Überprüfung der Haftfestigkeit eine ausreichende Schichthaftung für die während der folgenden katalytischen Untersuchungen herrschenden Beanspruchungen.

3 Tintenstrahldruck von GaPd_2 in mikrostrukturierte Kanäle

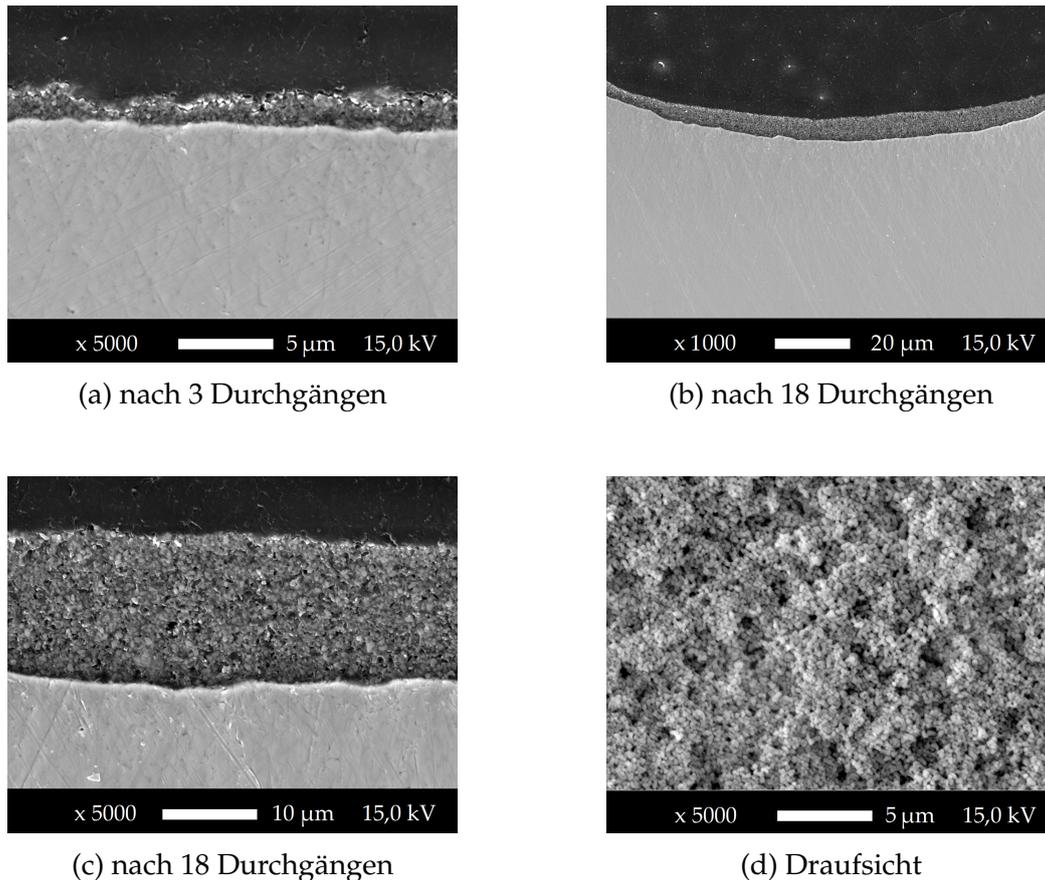


Abbildung 3.13: REM-Schichtcharakterisierung der mit $\text{GaPd}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bedruckten Kanäle. Die Querschliffe zeigen jeweils die Schicht in der Mitte des Kanals.

3.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Drop-on-Demand-Tintenstrahldruck als flexible, reproduzierbare und automatisierte Methode zur Beschichtung offener Mikrokanäle mit Katalysatoren eingeführt. Die Systeme GaPd_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{GaPd}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ konnten erfolgreich in eine stabile Tintenformulierung überführt werden. Aufgrund der geringen Feststoffbeladung der Tinten im Bereich von 0,1 - 0,25 Gew. % war es nicht notwendig neben den Lösemitteln Ethylenglykol und Propylencarbonat weitere Additive oder Stabilisatoren zu verwenden. Die Bestandteile aller Tintenformulierungen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Für jede Tinte wurde ein Set optimaler Parameter für die Tropfenbildung und den DOD-Tintenstrahldruck bestimmt (Tabellen 3.2 und 3.3). Im Anschluss an die Entwicklung eines Druckalgorithmus (Abbil-

3 Tintenstrahldruck von GaPd_2 in mikrostrukturierte Kanäle

dung 7.1) konnten drei unterschiedliche Systeme erfolgreich in mikrostrukturierte Kanäle mit halbkreisförmigen Querschnitt gedruckt werden. Der Druck von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{GaPd}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ führte zu einer gleichmäßigen, skalierbaren und fest haftenden Beschichtung. Im Vergleich zu Mogalicherla [170] und Lee [115] konnte eine vollständige homogene Beschichtung der gesamten Kanaloberfläche erreicht werden, die auch frei von Rissen ist. Der Katalysatoreintrag je Druckdurchgang ist niedrig, kann jedoch durch mehrfaches Bedrucken kompensiert werden. Eine weitere Option wäre die Erhöhung der Feststoffbeladung der Tinten. Zur Stabilisierung hochbeladener Tinten müssten unter Verwendung zusätzlicher Additive neue Formulierungen entwickelt werden [128]. Dabei wäre zu beachten, dass diese Additive keinen unerwünschten Einfluss auf das katalytische Verhalten haben sollen. Die Ergebnisse der katalytischen Untersuchungen der gedruckten Schichten werden in Kapitel 5.5 beschrieben.

4 DC Magnetron Sputtern von intermetallischen Verbindungen

Im folgenden Kapitel wird das DC Magnetron Sputtern als Methode zur Beschichtung von Mikrostrukturen mit intermetallischen Verbindungen vorgestellt. Nach der Darlegung der Funktionsweise des Sputterns werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Materialien und Methoden beschrieben. Anschließend werden die Ergebnisse der Synthese der intermetallischen Sputtertargets sowie deren Einsatz bei der Herstellung von intermetallischen GaPd₂- und Al₁₃Fe₄-Schichten präsentiert. Teile der im folgenden Kapitel vorgestellten Ergebnisse und Abbildungen basieren auf der Veröffentlichung von Zimmermann et al. [191] und der Patentanmeldung „Verfahren zur Herstellung einer einphasigen Schicht aus intermetallischen Verbindungen“ (WO 2019/020214 A1)[192]. Die Charakterisierung der intermetallischen Schichten, insbesondere die röntgenanalytischen Untersuchungen, wurde durch René R. Zimmermann am MPI CPfS in Dresden durchgeführt [136].

4.1 Grundlagen des Sputterns

4.1.1 Allgemeine Betrachtungen

Sputtern ist eine Vakuum-Beschichtungstechnik, bei der ein Ausgangsmaterial (Target) mithilfe eines Plasmas teilweise zerstäubt und gleichzeitig auf einem Substrat abgeschieden wird. Je nach Spannungsquelle zur Erzeugung des Plasmas wird eine Unterscheidung in DC Sputtern (engl.: direct current = Gleichspannung) und RF Sputtern (engl.: radio frequency = hochfrequente Wechselspannung) vorgenommen. Wird der Bereich nahe der Kathode zusätzlich mit einem Magnetfeld überlagert, wird dies als DC bzw. RF Magnetron Sputter-Prozess bezeichnet. Ein Vorteil des Magnetron-Sputterns ist die Verstärkung der Ionisierung in Targetnähe, was zu einer Erhöhung

4 DC Magnetron Sputtern von intermetallischen Verbindungen

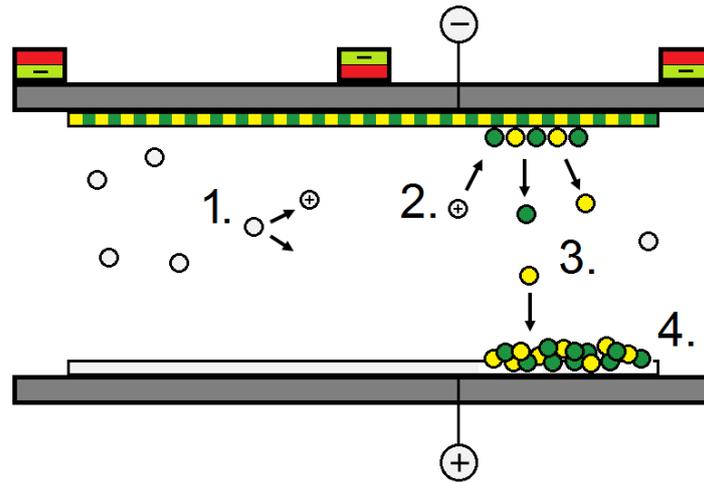


Abbildung 4.1: Vereinfachte Darstellung des Sputtermechanismus: 1) Plasmaerzeugung 2) Bombardement des Targets und Herausschlagen von Targetatomen und Atomclustern 3) Transport im Plasma 4) Ablagerung auf dem Substrat.

der Abscheidegeschwindigkeit führt. Das Verständnis der zugrundeliegenden physikalischen Vorgänge während des Sputterns wurde in den letzten Jahren immer detaillierter. Diese Entwicklung kann bei Sigmund nachgelesen werden, der die Fortschritte der letzten 50 Jahre von den ersten Erklärungsmodellen bis zum heute etablierten Kaskadenstoßmodell ausführlich darlegt [193].

In Abbildung 4.1 ist das dem DC Magnetron Sputtern zugrundeliegende Prinzip vereinfacht dargestellt. In einem Rezipienten wird durch eine Gleichspannung zwischen dem Target und Substrat ein Plasma aus den im Hochvakuum vorhandenen Restmolekülen gebildet. Für gewöhnlich wird Argon als Sputtergas verwendet. Es existieren aber auch Anwendungen unter Verwendung anderer Edelgase wie Helium oder Xenon. Die im Plasma erzeugten positiv geladenen Ionen bewegen sich mit zunehmender kinetischer Energie in Richtung der Kathode (Target). Die Einschläge der Ionen auf der Targetoberfläche induzieren Stoßkaskaden innerhalb des Targets. Infolge dessen werden Atome bzw. Atomcluster aus der Targetoberfläche herausgelöst (zerstäubt). Die kinetische Energie der Ionen wird zu etwa 75 % in Wärme umgesetzt, sodass technisch die rückseitige Kühlung des Targets notwendig ist. Die ins Plasma beförderten Targetatome bewegen sich in Richtung der Anode (Substrat) und werden dabei durch Magnetfeldlinien in ihrer Bewegungsrichtung gelenkt. Je mehr Gasmoleküle bzw. Ionen sich im Plasma befinden, desto stärker werden die Atome auf ihrem

Weg abgebremst. Die Geschwindigkeit des Schichtwachstums auf dem Substrat ist abhängig vom Restdruck in der Vakuumkammer und der Distanz zwischen Target und Substrat. Werden dem Rezipienten zusätzlich zum Sputtergas Gase zugeführt, die mit den Targetatomen eine Verbindung eingehen können, dann spricht man auch von reaktivem Sputtern. Auf diese Weise lassen sich oxidische, nitridische, sulfidische und carbidische Schichten erzeugen. Als Substratmaterialien eignen sich zahlreiche Werkstoffe, wie Keramiken (z. B. Al_2O_3 , SiO_2), Glas, Kunststoffe und Metalle. Die Oberflächeneigenschaften (Rauigkeit, Verunreinigungen) haben einen Einfluss auf die sich ausbildende Schicht [131]. Typischerweise werden zu Reinigungszwecken die ersten Atomlagen des Substrates mittels Plasmaätzen bzw. durch Glimmentladung abgetragen. Weiteren Einfluss auf die Schichteigenschaften haben neben der Magnetronleistung und dem Sputtergasdruck auch die Substrattemperatur und die Substrat-Bias-Spannung [129, 194].

4.1.2 Sputtern von katalytischen Schichten

In den letzten Jahren rückte die Anwendung des Sputterns von katalytischer Dünnschichten in den Fokus. Die Möglichkeit großflächige Beschichtungen mit einer skalierbaren Schichtdicke von wenigen Nanometern bis hin zu mehreren Mikrometern zu erzeugen ist dabei von Interesse. Durch das Aufbringen von Masken können auch komplexe Strukturen beschichtet werden. Zusätzlich fallen deutlich weniger flüssige Abfälle als bei alternativen Beschichtungsmethoden, wie z. B. bei Sol-Gel-Verfahren, Elektroplattieren oder Tintenstrahldrucken an. Prinzipiell eignen sich eine Vielzahl der für katalytische Anwendungen in Frage kommenden Elemente als Targetmaterial für den Sputterprozess. Zusätzlich ermöglicht das reaktive Sputtern die Herstellung von beispielsweise Oxiden und Carbiden, die sowohl als Trägermaterial als auch direkt als Katalysator Anwendung finden können [132]. Durch die gleichzeitige Verwendung mehrerer Targets (Co-Sputtern) oder durch den Einsatz von bimetallic oder segmentierten Targets können Multikomponentenschichten erzeugt werden [195]. Als Beispiele seien die gesputterten Verbindungen NiAl [133, 196, 197], NiTi [198] und NiCr [134] genannt. Rossi erzeugte mittels DC Magnetron Sputtern metallische Doppelschichten aus Sn und Ag. Je nach Schichtkonfiguration bildeten sich durch Diffusionsvorgänge an den Schichtgrenzen die intermetallischen Phase Ag_3Sn bzw. ein Gemisch der Phasen Ag_3Sn und Ag_4Sn . Diese könnten in der Elek-

trokatalyse Anwendung finden [199]. Gue et al. sputterten bimetallisches AuPd auf poröse Metallfasern für die aerobe Oxidation von Benzylalkohol und Benzylaminen [200]. Ein Beispiel für die Herstellung von strukturierten Katalysatoren ist die Modifikation von wasserstoffdurchlässigen PdCu-Membranen für die Hydroxylierung von Benzol. Die Sputter-Beschichtung der Membran unter Verwendung von bimetallischen GaPd- und Au₁₀Pd₉₀-Targets führte zu einer Erhöhung der Bildungsrate von Phenol und einer Verbesserung der Selektivität [201].

Aktuell gibt es kein Verfahren um einphasige, dünne, intermetallische GaPd₂- und Al₁₃Fe₄-Schichten herzustellen. Die bisher in der Literatur vorgestellten Systeme führen zur Bildung von Bimetallen oder Gemischen aus mehreren intermetallischen Phasen. Beispielsweise konnten bimetallische FeCo-Schichten via gepulstem DC Magnetron Sputtern hergestellt werden [202, 203, 204]. Eine Herangehensweise zur Erzeugung intermetallischer GaPd-Schichten ist das Sputtern von Palladium auf galliumhaltige Substrate mit einer nachgeschalteten Wärmebehandlung bei 823 K und 1073 K. Dies führte zur Ausbildung von Inseln bestehend aus einem Gemisch von intermetallischen GaPd/GaPd₂ [205]. Eine weiterer Ansatz ist das abwechselnde Abscheiden von dünnen Schichten aus Ga und Pd. Die insgesamt 400 nm dicke Multilagenschicht wurde anschließend bei 673 K wärmebehandelt. Dies führte zu einer palladiumreichen Bulk-GaPd₂/Ga₅Pd₁₃-Mischphase, die lediglich eine geringe Aktivität für die Methanol-Dampfreformierung zeigte [206]. Für das System Aluminium-Eisen wurden RF Magnetron Sputter-Experimente durchgeführt. Dafür wurde ein reines Aluminiumtarget teilweise mit einer Eisenfolie bedeckt und für das Sputtern mit Si als Substrat verwendet. Die erhaltenen 350 nm dicken Schichten zeigten eine verzerrte legierungsähnliche AlFe-Struktur [207].

4.2 Vorgehensweise und Equipment für die Beschichtungsuntersuchungen

Für die Beschichtungen wurde die kombinierte PECVD (Plasma enhanced chemical vapor deposition) und DC Magnetron-Sputter-Anlage des Instituts für Mikroverfahrenstechnik STARON 6060 (PT & B Silcor GmbH) verwendet. In der Vakuumkammer befindet sich ein Drehteller, auf dem sich drei versetzt angeordnete Substrathalter sowie drei Blenden befinden. Zwischen den Substrathaltern und den Magnetrons befin-

4 DC Magnetron Sputtern von intermetallischen Verbindungen

den sich die drehbar gelagerten Blenden um je nach Prozessschritt das Substrat vom Plasma abschirmen zu können (Abbildung 4.2). Für alle Beschichtungen wurde das Magnetron 3 (max. Leistung 2000 W) verwendet, an welchem ein scheibenförmiges Target mit einem maximalen Durchmesser von 100 mm eingesetzt werden kann. Das eingebaute Target wird rückseitig gekühlt ($T_{\text{Kühlwasser}} = 291 \text{ K}$) und ist parallel zu den Substrathaltern in einem Abstand von 60 mm platziert. Vor jedem Beschichtungsvorgang wurde ein Hochvakuum von $< 5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ mithilfe eines dreistufigen Pumpensystems bestehend aus einer Drehschieberpumpe (TRIVAC D65B), einer Wälzkolbenpumpe (RUVAC WSU 501H) und einer Turbomolekularpumpe (TURBOVAC T1600) erzeugt. Während des Evakuierens wurde die Kammer für 30 min auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt, um die Desorption der auf den Oberflächen befindlichen Gasmoleküle zu beschleunigen. Nach dem Erreichen des erforderlichen Vakuums wurde ein Wasserstoffplasma-Glimmen durchgeführt, um den Substrathalter mitsamt der Proben und das Target von Verunreinigungen zu reinigen. Dafür wurde ein Wasserstoffplasma (99,999 % H_2 , Air Liquide) bei einem Druck von 0,8 Pa erzeugt. Die am Drehteller befestigten Substrathalter wurden mit einer Vorspannung (BIAS) von 80 - 160 V beaufschlagt und durchstreiften das Plasma mehrfach, bis das über das Prozessleitsystem der Anlage gemessene Spannungsfeld in der Kammer nahezu konstant war. Vor der eigentlichen Sputter-Beschichtung wurde ein Vorsputtern durchgeführt. Dies diente zum einen zur Reinigung des Sputtertargets, indem eine eventuell vorhandene dünne Oxidschicht abgetragen wird und zum anderen zur Ausbildung eines stabilen, im Gleichgewicht befindlichen Plasmas und Atomabtrags. Zu diesem Zweck wurde der Vakuumkammer Argon (99,9999 %, Air Liquide) mit einer Flussrate von $200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ zudosiert, das Argon-Plasma erzeugt und die weiteren Sputter-Parameter bereits so gewählt, wie diese für die nachfolgende Beschichtung benötigt wurden. Während des Vorsputterns wurde der sich direkt dem Target gegenüber befindliche Substrathalter mit der Blende abgeschirmt um eine Beschichtung zu diesem Zeitpunkt zu verhindern. Nachdem konstante Bedingungen erreicht waren (keine Änderung der Magnetronspannung) wurde die Blende entfernt und die Sputter-Beschichtung des zuvor verdeckten Substrates durchgeführt. Dabei wurde am Substrathalter eine Spannung von 80 V angelegt (BIAS) um die Schichtbildung und -haftung zu unterstützen. Eine Übersicht über die im Allgemeinen verwendeten Sputter-Parameter ist in Tabelle 4.1 gegeben.

Es wurden verschiedene Materialien beschichtet, zum einen um den Einfluss des Sub-

4 DC Magnetron Sputtern von intermetallischen Verbindungen

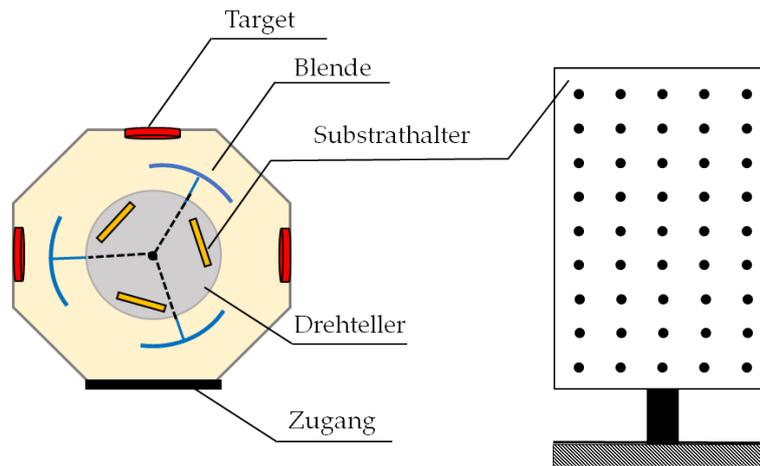


Abbildung 4.2: Prinzipielle Ausstattung des Rezipienten (Draufsicht) und des Substrathalters. Die Blenden und die Substrathalter können jeweils getrennt voneinander in der Probenkammer rotieren. Die Substrathalter enthalten ein Raster aus Bohrungen um die verwendeten Substrate an definierten Positionen anbringen zu können.

strates auf die Ausbildung der intermetallischen Phase zu untersuchen und zum anderen, da manche Substrate für bestimmte Charakterisierungsmethoden besser geeignet sind. Zur Bestimmung der Abscheideraten wurden dünne Scheiben aus Borosilikatglas (VWR, Mat. No.: 631-0172) beschichtet und die Massenzunahme bestimmt. Aufgrund der geringen Rauigkeit wurden Siliziumwafer (FZ, n-Typ, undotiert, poliert, (100) und CZ, p-Typ Bor dotiert, poliert, (111), CrysTec) beschichtet und für die Röntgenanalysen verwendet. Bevor die Beschichtung der mikrostrukturierten Folien (Mat.Nr.: 1.4404, Ätztechnik Herz) durchgeführt wurde, fanden Beschichtungsversuche auf planaren, polierten Metallproben desselben Materials statt. Der Querschnitt der Folie ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Für den Fall, dass die Mikrostrukturfolien nur teilweise besputtert werden sollen, wurden Bereiche mit Aluminiumfolie (ROTH Rotilabo Al-Anteil > 99 %) maskiert. Für die katalytischen Untersuchungen im Kreislaufreaktor wurde ein Edelstahlnetzgeflecht kreisförmig zugeschnitten und anschließend besputtert (Siehe Abbildungen 4.3 und 4.4).

4 DC Magnetron Sputtern von intermetallischen Verbindungen

Tabelle 4.1: Übersicht der Prozessschritte für das DC Magnetron Sputtern der intermetallischen Verbindungen GaPd₂ und Al₁₃Fe₄. *Die Sputterzeit wurde je nach gewünschter Schichtdicke variiert.

Target	Schritt	Zeit min	BIAS V	Magnetron Leistung W	Gas	Druck Pa	Blende	Rotation
GaPd ₂	Gaseinlass	1	-	-	H ₂	0,8	offen	nein
GaPd ₂	Glimmen	10	80 - 160	100	H ₂	0,8	offen	ja
GaPd ₂	Evakuieren	1	-	-	-	-	offen	nein
GaPd ₂	Gaseinlass	1	-	-	Ar	0,8	zu	nein
GaPd ₂	Vorsputtern	30	-	100	Ar	0,8	zu	nein
GaPd ₂	Sputtern	3*	80	100	Ar	0,8	offen	nein
Al ₁₃ Fe ₄	Gaseinlass	1	-	-	H ₂	0,8	offen	nein
Al ₁₃ Fe ₄	Glimmen	10	80-160	100	H ₂	0,8	offen	ja
Al ₁₃ Fe ₄	Evakuieren	1	-	-	-	-	offen	nein
Al ₁₃ Fe ₄	Gaseinlass	1	-	-	Ar	1,0	zu	nein
Al ₁₃ Fe ₄	Vorsputtern	10	-	100	Ar	1,0	zu	nein
Al ₁₃ Fe ₄	Sputtern	65*	80	100	Ar	1,0	offen	nein

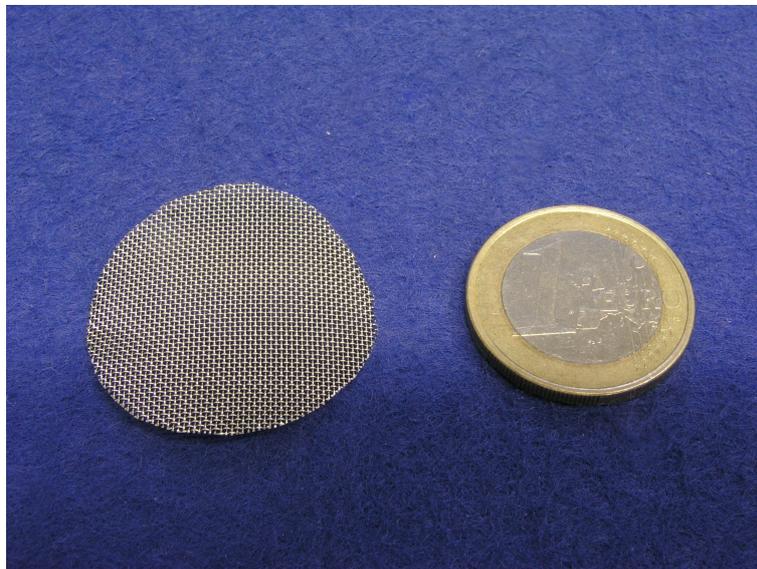


Abbildung 4.3: Edelmetallnetz zur Beschichtung und anschließenden Einbau in den Kreislaufreaktor.

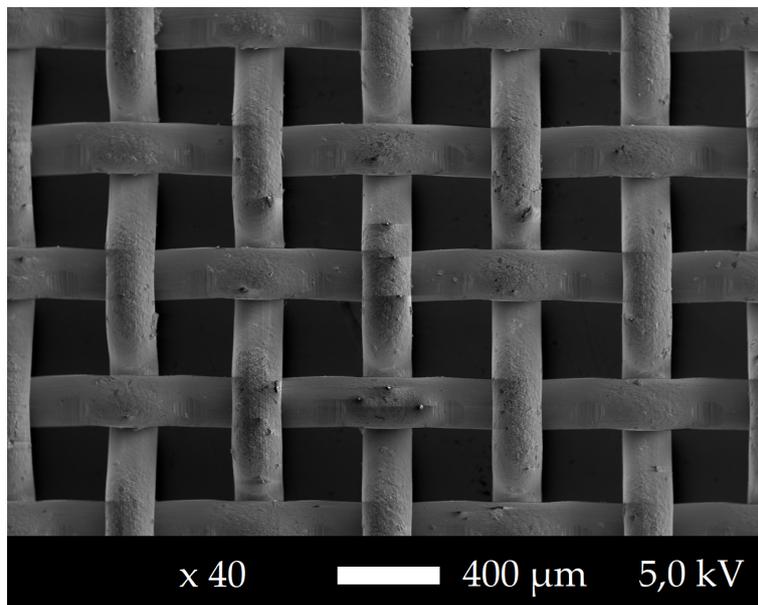


Abbildung 4.4: REM-Aufnahme der Struktur des Edelstahlnetzes.

4.2.1 Targetherstellung und Charakterisierung

Intermetallische Sputter-Targets sind derzeit kommerziell nicht verfügbar und wurden daher eigenständig speziell für diese geplante Anwendung hergestellt. Die Targetherstellung erfolgte durch Herrn Zimmermann vom MPI CPfS in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer IFAM Dresden, wo das Spark-Plasma-Sintern (SPS) des intermetallischen Grundmaterials durchgeführt wurde. Für das intermetallische GaPd₂-Grundmaterial wurden nach bekannter Vorschrift entsprechende Mengen Gallium (Chempur, 99,9999 %) und Palladium (KOOS Edelmetalle, 99,95 %) unter Argonatmosphäre in einem Hochfrequenzofen (Hüttingen TIG 5/300) geschmolzen und anschließend für 10 Tage bei 1073 K ausgelagert [45]. Kommerziell erhältliches intermetallisches Al₁₃Fe₄ Pulver (Thyssenkrupp, < 50 µm) wurde als Grundmaterial für die Herstellung des Al₁₃Fe₄-Targets verwendet.

Eine 3 mm hohe Schicht aus intermetallischem Pulver wurde im Vakuum in einer Graphithülle durch SPS (HP D 250C, FCT Systeme) auf einer 3 mm dicken, polierten und sauerstofffreien Kupferplatte kompaktiert. Die Kupferplatte sorgt beim späteren Sputterprozess für eine bessere mechanische Stabilität des Targets und eine verbesserte Wärmeableitung zur Kühlseite der Sputterkammer. Die Phasenreinheit nach dem Sintern wurde mittels pXRD (STADI MP Diffraktometer (STOE), CuK_α-Strahlung, λ = 1,540598 Å) in Reflexion überprüft. Eine detaillierte Beschreibung der Entwicklung und die Charakterisierung der intermetallischen Targets findet sich bei Zimmermann [136].

Die Kenntnis der Abscheiderate des jeweiligen Targets ist eine Voraussetzung um beim Sputtern die Sputterzeit gezielt so zu wählen, dass eine gewünschte Schichtdicke erreicht wird. Die Sputterrate r_S errechnet sich bei konstanter Magnetron-Leistung aus dem Verhältnis der erzeugten Schichtdicke $d_{Schicht}$ und der Sputterzeit t (Gleichung 7).

$$r_S = \frac{d_{Schicht}}{t} \quad (7)$$

$$d_{Schicht} = \frac{\Delta m}{A \cdot \rho} \quad (8)$$

Zur Ermittlung der Schichtdicken wurden runde Borosilikat-Plättchen besputtert und deren Gewichtszunahme (Δm) durch den Schichtaufwuchs bestimmt. Bei bekannter Oberfläche A des Substrats und Dichte ρ der gesputterten Verbindung, konnte unter Annahme einer gleichmäßigen Schichthöhe über die gesamte Oberfläche gemäß Gleichung 8 die Schichthöhe $d_{Schicht}$ berechnet werden. Zusätzlich wurden von ausgewählten Schichten Querschliffe präpariert und die Schichtdicke elektronenmikroskopisch (REM: JSM-6300, JEOL und EPMA: JXA-8530F, JEOL) vermessen, um einen Abgleich mit den theoretisch ermittelten Schichtdicken zu ermöglichen.

4.2.2 Charakterisierung der gesputterten Schichten

Die Oberfläche und Querschnitte der Schichten wurden am IMVT mittels Elektronenmikroskopie untersucht. Dabei wurden ein REM (JSM-6300, JEOL) und eine Mikrosonde (JXA 8530F, JEOL) verwendet. Es wurden Querschliffe und Schrägschliffe im Winkel von 10° präpariert. Im Fall der Schrägschliffe ergibt sich die reale Schichtdicke aus folgender Gleichung:

$$d_{Schicht} = \frac{\bar{d}_{Schliff}}{5,9} \quad (9)$$

Die Phasenzusammensetzung der gesputterten Schichten wurde mittels XRD analysiert. Diese Messungen wurden hauptverantwortlich durch den Projektpartner am MPI CPFS und unter Nutzung des Karlsruher Synchrotrons KARA durchgeführt. Es erfolgten dort zum einen pXRD-Messungen in Reflexions-Geometrie bei festem Einfallswinkel ω von 2° bis $14,4^\circ$ und zum anderen GIXRD-Messungen (grazing incidence X-ray diffraction) bei streifendem Einfall des Synchrotron-Röntgenstrahls. Der Versuchsaufbau beim KARA ähnelte dem von Invarsson et al. [208], wobei im Gegensatz dazu ex situ Messungen durchgeführt wurden und anstatt einer Reaktionskammer eine spezielle mit Helium gespülte Kunststoffkuppel Verwendung fand. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Gerätekonfigurationen findet sich bei Zimmermann [136].

Zur Charakterisierung der Schichthaftung wurden die gleichen Methoden verwendet, wie bereits in Abschnitt 3.2.3 beschrieben.

4.3 Ga-Pd-Schichten

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Herstellung intermetallischer GaPd₂-Schichten beschrieben. Es wurden mikrostrukturierte Kanäle zur späteren Testung im Mikroreaktor und Edelstahlnetze zur späteren Testung im Differentialkreislaufreaktor besputtert.

4.3.1 Voruntersuchungen

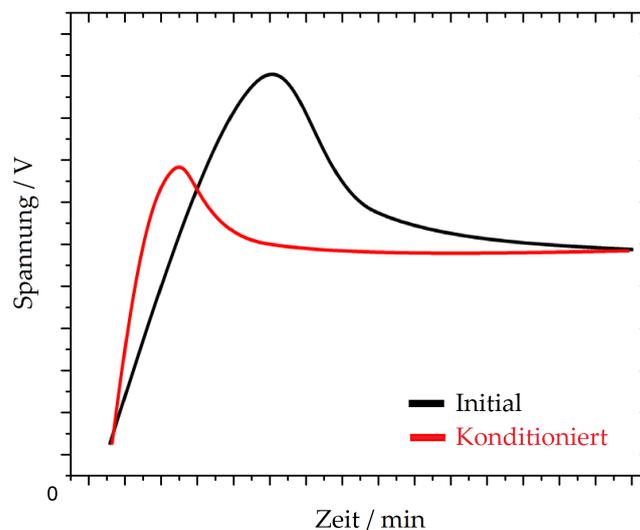


Abbildung 4.5: Qualitativer Spannungsverlauf bei der Konditionierung des GaPd₂-Targets während der Erstbenutzung und bei Verwendung nach längerer Nutzungspause (schwarz). Bei regelmäßiger Nutzung ist die Kurve deutlich flacher ausgeprägt (rot), da sich lediglich eine dünne Oxidschicht auf dem Target ausbilden konnte.

Im Rahmen der Voruntersuchungen wurden die Abscheideraten des intermetallischen Sputtertargets bestimmt. Dazu wurde die Massenzunahmen der Borosilikat-scheiben durch das Besputtern bei variierenden Magnetronleistungen, Argondrücken und Sputterzeiten ex-situ gemessen. Die nach Gleichung 7 bestimmten Sputterraten $r_{GaPd_2}^S$ sind in Abbildung 4.9 zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass die Sputterrate bei einer Magnetronleistung von 100 W unabhängig von p_{Ar} im Bereich von 0,4 bis 1,0 Pa ist.

4 DC Magnetron Sputtern von intermetallischen Verbindungen

Es konnten erfolgreich kompakte, homogene GaPd₂-Schichten auf Borosilikat, Silicium und Edelstahl abgeschieden werden. Im untersuchten Bereich der Magnetronleistung von 80 - 140 W und des Argon-Partialdrucks von 0,4 - 1,0 Pa konnte ein stabiles Plasma erzeugt werden. Zu Beginn war es notwendig das intermetallische Target zu konditionieren. Während des initialen Sputterprozesses wurden die obersten Atomlagen abgetragen bis sich ein Gleichgewicht einstellte. Dieser Prozess dauerte etwa eine Stunde. Für die nachfolgenden Sputterexperimente wurde eine kürzere Konditionierungsdauer benötigt. Typischerweise wurde ein 5 - 10 minütiges Wasserstoffglimmen und ein 5 - 30 minütiges Vorsputtern durchgeführt. In Abbildung 4.5 ist der qualitative Verlauf der Magnetronspannung für die Konditionierung des intermetallischen GaPd₂-Targets während des Vorsputterns zu sehen. Die Vorbehandlung ist abgeschlossen, wenn eine annähernd konstante Magnetronspannung erreicht wurde. Anschließend wurde die das Substrat abschirmende Blende automatisch entfernt und die Sputterbeschichtung ohne Unterbrechung des Plasmas gestartet.

Die auf Borosilikatglas und Si(111) gesputterten Schichten wurden hinsichtlich der Phasenzusammensetzung mittels Pulverröntgendiffraktometrie (pXRD) und GIXRD analysiert. Dabei konnten alle Reflexe der intermetallischen Phase GaPd₂ zugeordnet werden [191]. Der Wechsel zu Edelstahl als Substrat hatte keinen Einfluss auf die Ausbildung der GaPd₂-Schicht. In den hochauflösenden Diffraktogrammen der GIXRD-Messung zeigten sich keine Hinweise für zusätzliche Ga-Pd-Phasen, elementares Pd und Oxidverbindungen.

Zusätzlich detektierte Reflexe konnten eindeutig dem Stahl-Substrat zugeordnet werden. In Abbildung 4.6 ist ein Diffraktogramm für eine GaPd₂-Schicht auf Stahl-Substrat gezeigt. Eine tiefere Analyse der Phasenzusammensetzung der gesputterten Schichten findet sich bei Zimmermann [136, 191].

Mittels EDX-Analyse konnte Zimmermann eine homogene Elementverteilung am Beispiel einer auf Si abgeschiedenen Schicht zeigen. Über die gesamte Beschichtungsdauer konnten Ga und Pd gleichmäßig abgeschieden werden. Weiterhin fand weder ein Einbau von Si in die GaPd₂-Schicht noch der Einbau von GaPd₂ in das Si-Substrat statt. Die Schichtzusammensetzung wurde mittels EDX auf Ga_{33±}Pd_{67±1} bestimmt, was mit der theoretischen Zusammensetzung von GaPd₂ übereinstimmt [136, 191].

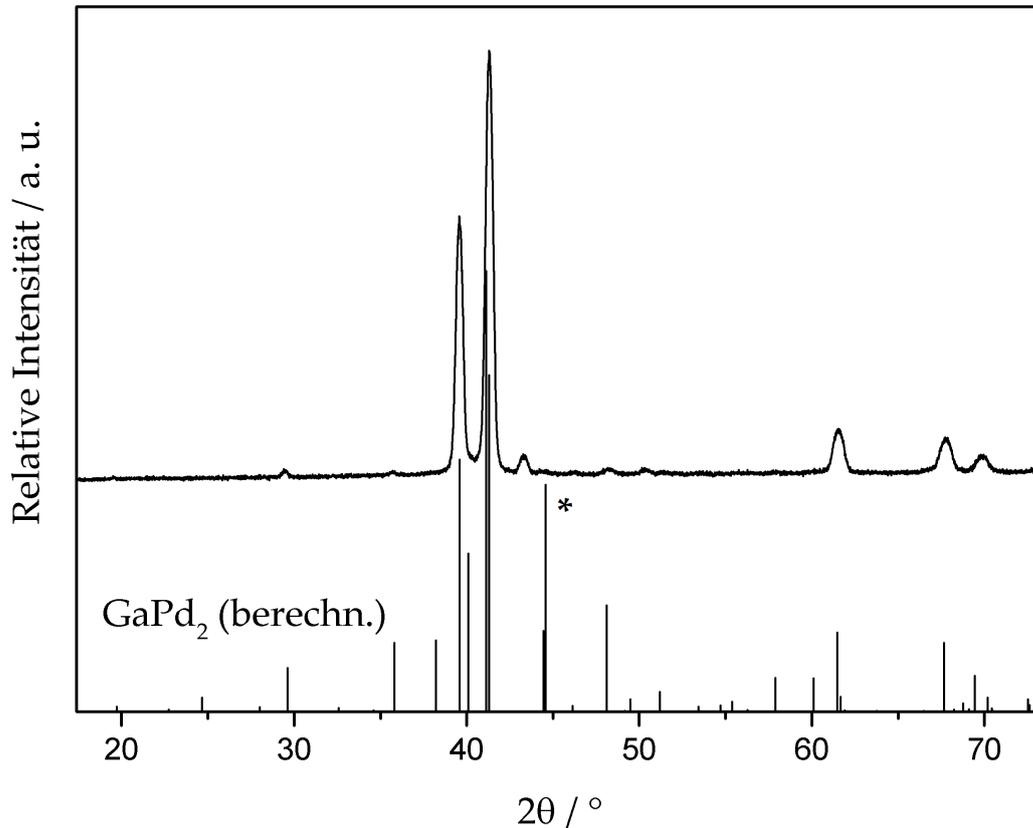


Abbildung 4.6: pXRD-Diffraktogramm für GaPd₂ bei einem Einfallswinkel von $\omega = 4^\circ$. Der Reflex * ist dem Stahlsubstrat zuzuordnen.

4.3.2 Beschichtung von Mikrokanälen

Für die Beschichtung der mikrostrukturierten Folien wurde eine Magnetronleistung von 100 W und ein Argonpartialdruck von 0,8 Pa verwendet. Damit ergibt sich eine Sputterrate von $r_{\text{GaPd}_2}^S$ von $20 \pm 2 \text{ nm min}^{-1}$. Während der Beschichtung wirkte eine BIAS-Spannung von 80 V an dem Substrat. Eine Übersicht über die einzelnen Prozessschritte für das Sputtern intermetallischer GaPd₂-Schichten ist in Tabelle 4.1 gegeben.

Bei der ersten optischen Begutachtung der besputterten Folien wiesen die Schichten eine glatte, gleichmäßige Oberfläche und eine metallisch-silbrige Farbe auf. In Abbildung 4.7 sind mit dem Elektronenmikroskop erstellte Aufnahmen der Schicht zu sehen. In a) ist der Querschliff eines Kanals dargestellt. Die Beschichtung erfolgte auf der gesamten Kanaloberfläche mit gleicher Schichtdicke. Aufnahme b) zeigt

4 DC Magnetron Sputtern von intermetallischen Verbindungen

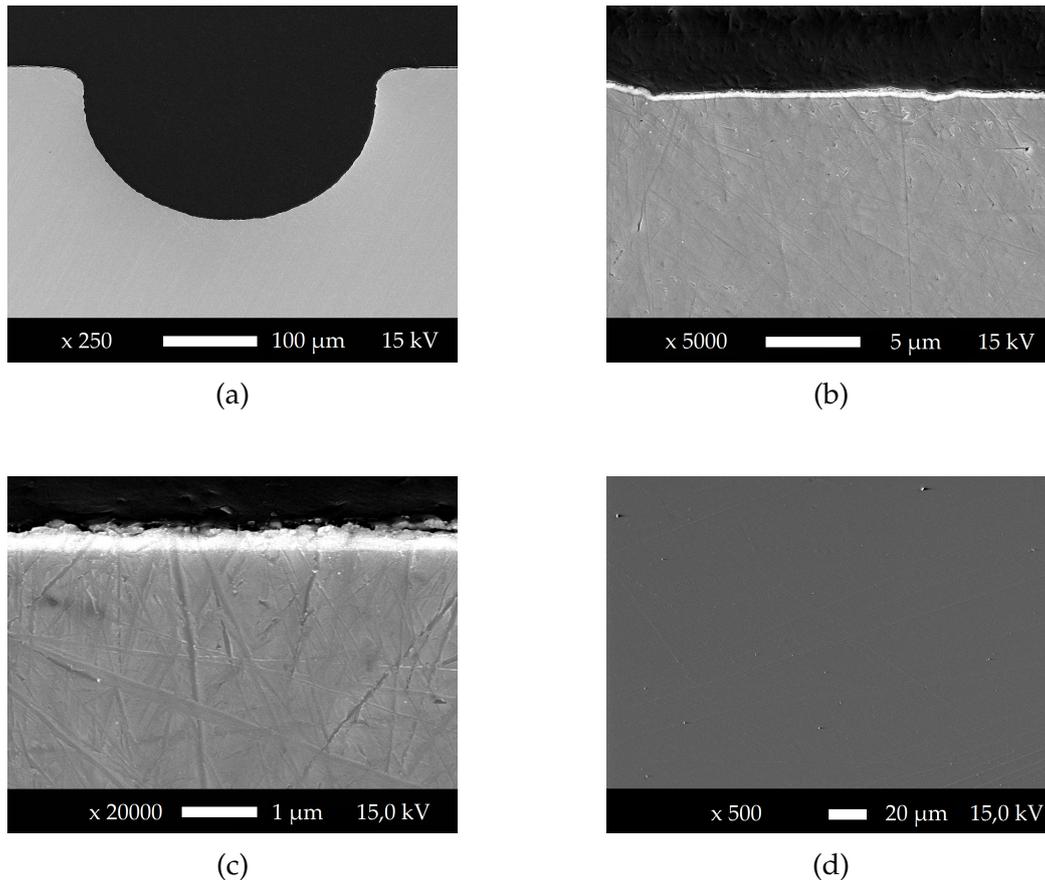


Abbildung 4.7: REM-Aufnahmen einer mit GaPd_2 besputterten mikrostrukturierten Metallfolie. (a) Kanalquerschnitt (b) Intermetallische Schicht am Kanalboden (c) 20000-fache Vergrößerung der Schicht (d) Draufsicht der homogenen, defektfreien Sputterschicht

den Schichtquerschnitt am Kanalboden und c) stellt diesen Ausschnitt nochmal vergrößert dar. In d) ist die Draufsicht der gleichmäßigen und defektfreien Schicht gezeigt. Die Sputterzeit für diese Beschichtung betrug 15 min, sodass eine Schichtdicke im Bereich von 300 nm zu erwarten gewesen ist. Die aus den Aufnahmen ermittelte Schichtdicke beträgt 323 ± 27 nm und liegt somit in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert. Zur Bestimmung von sehr dünnen Schichten im zweistelligen Nanometerbereich sind Querschliffe aufgrund von Beschränkungen bei der Präparationsgenauigkeit und der Auflösung des REM nicht mehr praktikabel. Daher wurde alternativ die Präparation von Schrägschliffen evaluiert. Beim Schneiden der Proben kam es zum Verschmieren und teilweise auch zur Ablösung der Schicht. Daraufhin wurde zur Fixierung der Schicht im Vorfeld Nickel galvanisch abgeschieden. Ein weiterer Störfaktor war die Rauigkeit des geätzten Grundmaterials, die

4 DC Magnetron Sputtern von intermetallischen Verbindungen

im Schrägschliff die Auswertung weiter erschwerte. Die aus Gleichung 9 ermittelte Schichtdicke zweier Proben mit theoretischer Schichtdicke von 300 nm betrug 870 ± 141 nm und 3420 ± 558 nm. Beispielbilder der präparierten Schrägschliffe finden sich im Anhang 7.3. Im Folgenden wurde wegen der großen Unsicherheiten auf die Verwendung der Schrägschliffe zur Ermittlung der Schichtdicke verzichtet.

Wie in Kapitel 5.5.1 detailliert beschrieben, führte die Testung bereits einer einzelnen vollständig mit GaPd₂ beschichteten Strukturfolie zu einem Vollumsatz an Acetylen. Da somit die Variation der Katalysatorbeladung über die Anzahl der verwendeten mikrostrukturierten Folien (Folienanzahl 1-20) nicht mehr praktikabel war, wurden bei den zukünftigen Beschichtungen Bereiche der Strukturfolie mit Aluminiumfolie maskiert. Es wurden Strukturfolien mit Schichtlängen von [100; 15; 10; 7,5; 5; 1] mm hergestellt. Die dünnsten Schichtdicken, die für eine katalytische Anwendung präpariert wurden, besitzen eine theoretische Schichtdicke von 20, 40 und 60 nm. Die Einphasigkeit der 40 und 60 nm Schichten konnte nachgewiesen werden, nachdem eine thermische Nachbehandlung bei 723 K für 4h in einem 5 Vol.% Wasserstoff enthaltenden Argon-Gasstrom erfolgt war.

4.3.3 Beschichtung von Edelstahlnetzen

Die Beschichtung des Edelstahlnetzes mit GaPd₂ konnte erfolgreich durchgeführt werden (Abbildung 4.8). Es wurde eine gleichmäßige Beschichtung der einzelnen Drähte erzielt, wobei die Oberseite des Netzes, die sich direkt gegenüber des Sputtertargets befand die größte Schichtdicke aufweist. Die seitlichen Bereiche, also die, die sich senkrecht zum Target gerichtet befanden, erreichen 82% der maximalen Schichtdicke. Es fand auch eine dünne Beschichtung jener Bereichen statt, die sich prinzipiell bereits auf der Rückseite des Stahlgeflechtes befinden. Mittels EDX-Messung konnte das Atomverhältnis innerhalb der Schicht auf GaPd_{1,88±0,04} bestimmt werden. Dieses liegt somit in guter Näherung zum beabsichtigten GaPd₂-Verhältnis.

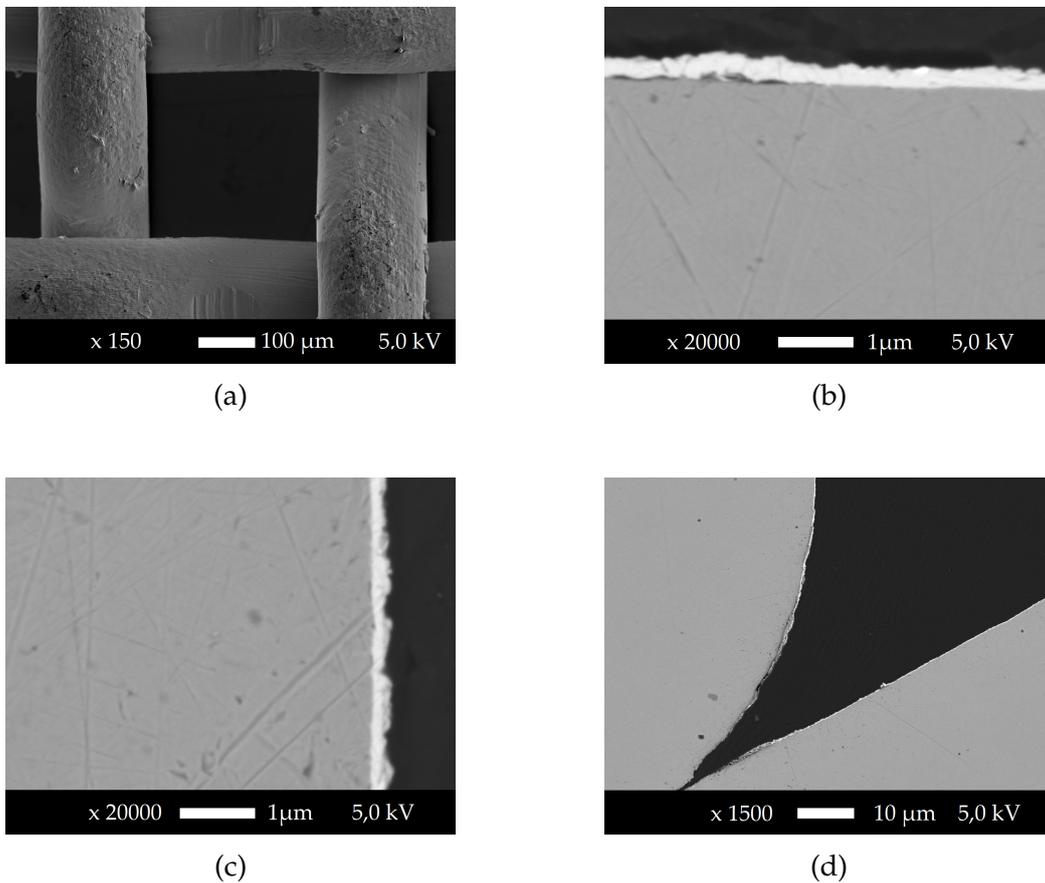


Abbildung 4.8: REM-Aufnahmen eines mit GaPd_2 besputterten Edelstahl-Drahtgeflechtes. (a) Vergrößerung einer Masche (b) Querschliff der Oberseite eines Drahtes mit 216 nm hoher Schicht (c) Querschliff der Seite eines Drahtes mit 179 nm hoher Schicht (90° Winkel relativ zum Sputtertarget) (d) Übergangsbereich an der Überlappungsstelle zweier Drähte.

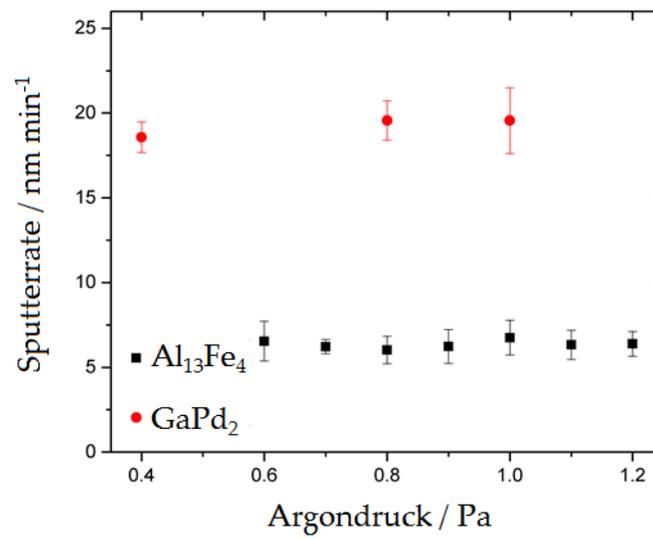


Abbildung 4.9: Abhängigkeit der Sputterraten der GaPd₂- und Al₁₃Fe₄-Targets vom Argon-Partialdruck bei einer Magnetronleistung von 100 W.

4.4 Al-Fe-Schichten

Im Folgenden werden die Ergebnisse der versuchten Herstellung intermetallischer $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ -Schichten beschrieben.

4.4.1 Voruntersuchungen

Im Rahmen der Voruntersuchungen wurden die Abscheideraten des intermetallischen Sputtertargets bestimmt. Dazu wurde die Massenzunahmen von Borosilikat-scheiben durch das Besputtern bei variierenden Magnetronleistungen, Argondrücken und Sputterzeiten ex-situ gemessen. Die nach Gleichung 7 bestimmten Sputterraten $r_{\text{Al}_{13}\text{Fe}_4}^S$ sind in Abbildung 4.9 zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass die Sputterrate bei einer Magnetronleistung von 100 W unabhängig von p_{Ar} im Bereich von 0,6 bis 1,2 Pa liegt.

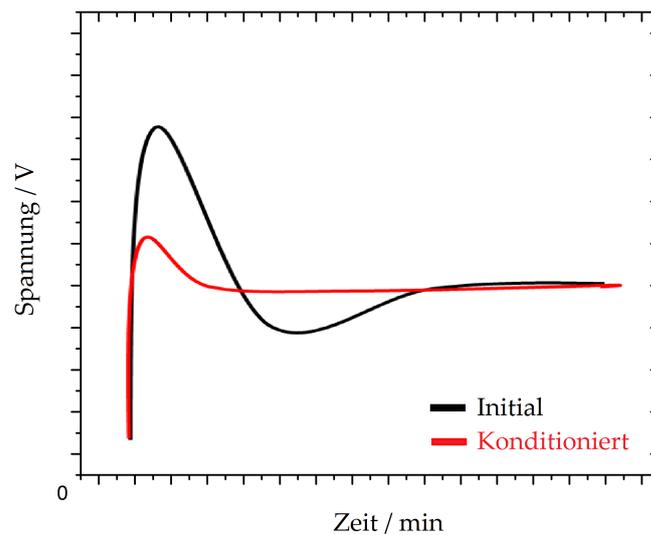


Abbildung 4.10: Qualitativer Spannungsverlauf bei der Konditionierung des $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ -Targets während der Erstbenutzung und bei Verwendung nach längerer Nutzungspause (schwarz). Bei regelmäßiger Nutzung ist die Kurve deutlich flacher ausgeprägt (rot), da sich lediglich eine dünne Oxidschicht auf dem Target ausbilden konnte.

Es wurden erfolgreich kompakte, homogene Schichten auf Borosilikatglas, Silicium (100), Silicium (111) und Edelstahl abgeschieden. Im untersuchten Bereich von Magnetronleistungen von 80 - 140 W und Argon-Partialdrücken von 0,6 - 1,2 Pa konnte

4 DC Magnetron Sputtern von intermetallischen Verbindungen

ein stabiles Plasma erzeugt werden (Abbildung 7.4). Zu Beginn war es notwendig das intermetallische Target zu konditionieren. Während des initialen Sputterprozesses wurden die obersten Atomlagen abgetragen bis sich ein Gleichgewicht einstellte. Dieser Prozess dauerte etwa zwei Stunden. Für die nachfolgenden Sputterexperimente wurde eine kürzere Konditionierungsdauer benötigt. Typischerweise wurde ein 5 - 10 minütiges Wasserstoffglimmen und ein 10 - 30 minütiges Vorsputtern durchgeführt. In Abbildung 4.10 ist der qualitative Verlauf der Magnetronspannung für die Konditionierung des intermetallischen $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ -Targets während des Vorsputtern zu sehen. Die Vorbehandlung ist abgeschlossen, wenn eine annähernd konstante Magnetronspannung erreicht wurde.

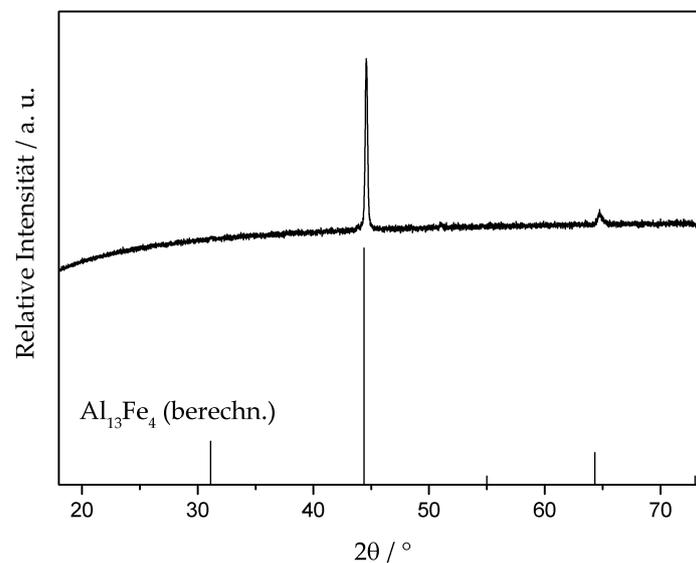


Abbildung 4.11: Diffraktogramm einer durch Sputtern des $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ -Targets auf Stahl abgeschiedenen Schicht.

Eine pXRD-Analyse der Phasenzusammensetzung der Schichten auf Borosilikatglas zeigte, dass amorphes Al-Fe und Al_5Fe_2 vorlag. Zur Unterstützung der Auskristallisation der intermetallischen Phase wurde eine Wärmebehandlung für 1 h bei 623 bzw. 848 K durchgeführt (nach [76]). Dies führte jedoch nicht zur Ausbildung der gewünschten intermetallischen Phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$. Es wurde stattdessen die aluminiumärmere intermetallische Phase Al_5Fe_2 gebildet. Beim Sputtern auf Silicium und Stahl erfolgte die Ausbildung der intermetallischen Phase AlFe (Siehe Abbildung 4.11). Eine detaillierte kristallografische Studie der gesputterten Al-Fe-Schichten bei variablen Prozessbedingungen (Magnetronleistung, Argonpartialdruck, Sputterzeit), unter-

schiedlichen Substraten und Wärmenachbehandlung findet sich bei Zimmermann [136]. Der Nachweis der einphasigen Abscheidung der intermetallischen Phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ konnte somit letztlich nicht erbracht werden.

Eine mögliche Ursache könnte eine abweichende Zusammensetzung der Targetoberfläche sein. EDX-Messungen zeigten, dass die Zusammensetzung der targetnahen Oberfläche 2 at% weniger Al enthielt als für die Verbindung $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ notwendig ist. Dieser Ansatz wurde evaluiert, indem ca. 200 μm der Targetoberfläche abgetragen wurde. Die danach erzeugten Schichten wiesen jedoch weiterhin nicht die gewünschte Phase auf. Eine weitere Überlegung ist, dass der Target-Substrat-Abstand eine wichtige Rolle für die Eigenschaften der gesputterten Schicht spielt [131]. Es ist denkbar, dass eine zu große Distanz die leichteren Al-Atome darin hindert vollständig das Substrat zu erreichen und stattdessen im Rezipienten durch die Vakuumpumpen ausgezogen werden. Bei der aktuellen Konfiguration der Vakuumkammer der PECVD-Anlage ist jedoch keine Verkleinerung des Abstandes auf unter 5 cm möglich.

4.4.2 Beschichtung von Mikrokanälen

Obwohl in den Vorversuchen keine einphasige $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ -Schicht erzielt werden konnten, wurde zur Beschichtung von Mikrokanälen übergegangen. Die geätzten Mikrokanäle besitzen im Vergleich zu den in den Vorversuchen verwendeten polierten Metallplättchen eine deutlich rauere Oberfläche. Aufgrund der Sensitivität des Al-Fe-Systems bezüglich der Substratkonfiguration wurde somit ein weiterer Versuch durchgeführt phasenreines $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ abzuscheiden. Ebenso war die nachfolgende Überprüfung der katalytischen Aktivität der Al-Fe-Mischphasen bzw. des zu erwartenden intermetallischen AlFe als Referenz von Interesse. Für die Beschichtung der mikrostrukturierten Folien wurde eine Magnetronleistung von 100 W und ein Argonpartialdruck von 1,0 Pa verwendet. Damit ergibt sich eine Sputterrate von $r_{\text{Al}_{13}\text{Fe}_4}^S$ von $6 \pm 1 \text{ nm min}^{-1}$. Während der Beschichtung wirkte eine BIAS-Spannung von 80 V an dem Substrat. Eine Übersicht über die einzelnen Prozessschritte für das Sputtern von $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ -Schichten ist in Tabelle 4.1 gegeben. Abbildung 4.12 zeigt beispielhaft, dass auch für das System Al-Fe eine homogene und vollständige Schichtausbildung erreicht werden konnte.

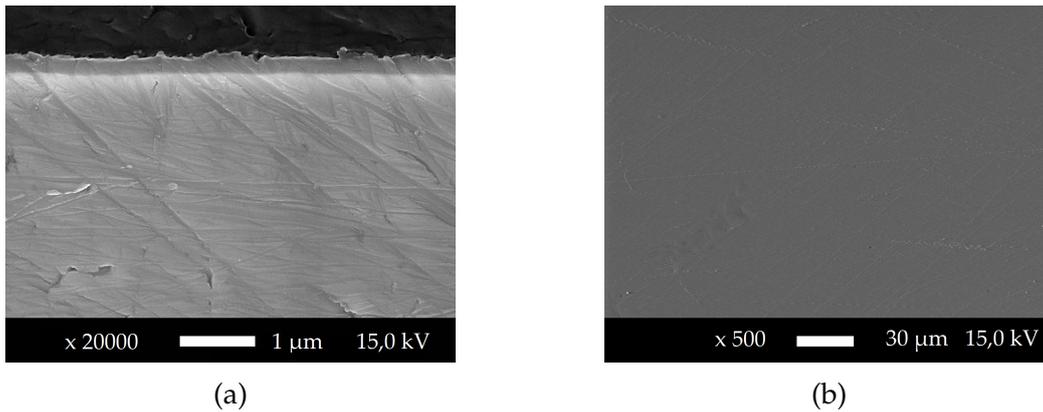


Abbildung 4.12: REM-Aufnahmen einer mit $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ besputterten mikrostrukturieren Metallfolie. (a) Kanalquerschnitt (b) Draufsicht der homogenen, defektfreien Sputterschicht

4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Vorteile des DC Magnetron Sputterns gegenüber alternativen Beschichtungsmethoden vorgestellt, insbesondere als Ergänzung zum Tintenstrahldruck, da auf eine mehrstufige Nanopartikelsynthese, Tintenformulierung und Trocknung verzichtet werden kann. Weiterhin sind aktuell nicht alle intermetallischen Phasen in einer nanopartikulären Form darstellbar und somit nicht zum Tintenstrahldruck geeignet. Sputtern eignet sich zur großflächigen Beschichtung von Substraten und erzeugt kompakte, stark haftende Schichten. Insbesondere ist die Erzeugung von geschlossenen Schichten im zweistelligen Nanometerbereich möglich.

Ausgehend von intermetallischen Pulvern konnten mittels Spark-Plasma-Sintern Sputter-Targets hergestellt werden bei gleichzeitiger Beibehaltung der ursprünglichen intermetallischen Phasenkonfiguration (GaPd_2 , $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$). Die Sputterraten von GaPd_2 sind etwa drei Mal so hoch wie die von $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (Abbildung 4.9). Dies deckt sich mit der deutlich höheren Sputterausbeute von elementarem Pd (2,4) gegenüber den Elementen Al (1,2) und Fe (1,3) [131].

Die Herstellung von dünnen, einphasigen GaPd_2 -Schichten konnte erstmals erfolgreich via DC Magnetron Sputtern durchgeführt werden (Siehe Patentanmeldung Nr. 10201711672.5, [192]). Die Einphasigkeit der Kristallstruktur konnte mittels pXRD und GIXRD eindeutig auch für unterschiedliche Substratmaterialien (Glas, Si(111),

4 DC Magnetron Sputtern von intermetallischen Verbindungen

Edelstahl) nachgewiesen werden. EDX-Analysen und REM-Aufnahmen zeigten die gleichmäßige und homogene Schichtzusammensetzung und -morphologie (Siehe auch Anhang 7.5 und 7.7). Neben der sehr guten Steuerbarkeit der Schichthöhe mittels der Sputterzeit, konnte auch die gezielte Einstellung der Schichtlänge durch das maskieren mittels Aluminiumfolie realisiert werden.

Die Verwendung eines intermetallischen $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ -Targets führte entgegen der Erwartungen nicht zur Ausbildung einer gesputterten einphasigen intermetallischen $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ -Schicht. Die Schichten wiesen einen leicht verminderten Al-Anteil auf. Auslagern der auf Glas gesputterten Schichten führte zur Bildung der intermetallischen Phase Al_5Fe_2 und für Si und Stahl zur Bildung von intermetallischem AlFe.

Ansätze für weiterführende Studien wären die Charakterisierung des Einflusses des jeweiligen Substrates auf die Ausbildung von gesputterten Al-Fe-Schichten. In diesem Zusammenhang wäre auch die Testung von, im Vergleich zu den in dieser Arbeit verwendeten, aluminiumreicheren $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ -Targets von Interesse. Ebenso könnte die Variation der Substrattemperatur, des Auftreffwinkels der Argonionen und des Target-Substrat-Abstandes zielführend sein.

5 Untersuchung der Semi-Hydrierung von Acetylen an intermetallischen Verbindungen

Aufbauend auf die Präparation der gedruckten und gesputterten intermetallischen Schichten, die in Kapitel 3 und 4 vorgestellt wurden, werden in diesem Kapitel die Ergebnisse der katalytischen Testung dieser Schichten vorgestellt. Zusätzlich erfolgt ein Vergleich der experimentellen Daten mit den Ergebnissen der kinetischen Simulation. Zu Beginn wird daher auf die zugrundeliegenden Reaktormodelle eingegangen sowie der aktuelle Kenntnisstand zur Kinetik der Semi-Hydrierung von Acetylen an Palladiumkatalysatoren zusammengefasst. Anschließend werden die experimentellen Vorgehensweisen und die für die Experimente verwendeten Reaktorsysteme vorgestellt, bevor dann auf die jeweiligen Ergebnisse eingegangen wird.

5.1 Grundlagen der Kinetik der Semi-Hydrierung von Acetylen

Die Aufklärung der Kinetik und des Mechanismus der Semi-Hydrierung von Acetylen ist ein in den letzten Jahrzehnten ausgiebig untersuchter Forschungsgegenstand. Die Selektivität der Semi-Hydrierung wird dabei von zahlreichen Einflüssen, wie die Reaktionsbedingungen, Katalysatordispersion, Kohlenstoffablagerungen, Promotoren und Additiven gesteuert. Diese komplexen Zusammenhänge führen dazu, dass der Geltungsbereich der in der Literatur bekannten Kinetiken üblicherweise sehr eng gefasst und auf definierte Prozessbedingungen beschränkt ist [7]. Eine umfangreiche Übersicht der bedeutendsten kinetischen Modelle seit den 80er Jahren, deren Vergleich und Weiterentwicklung zum besseren Verständnis der Mechanismen der Semi-Hydrierung von Acetylen führten, findet sich bei Borodzinski und Bond [13]. Borod-

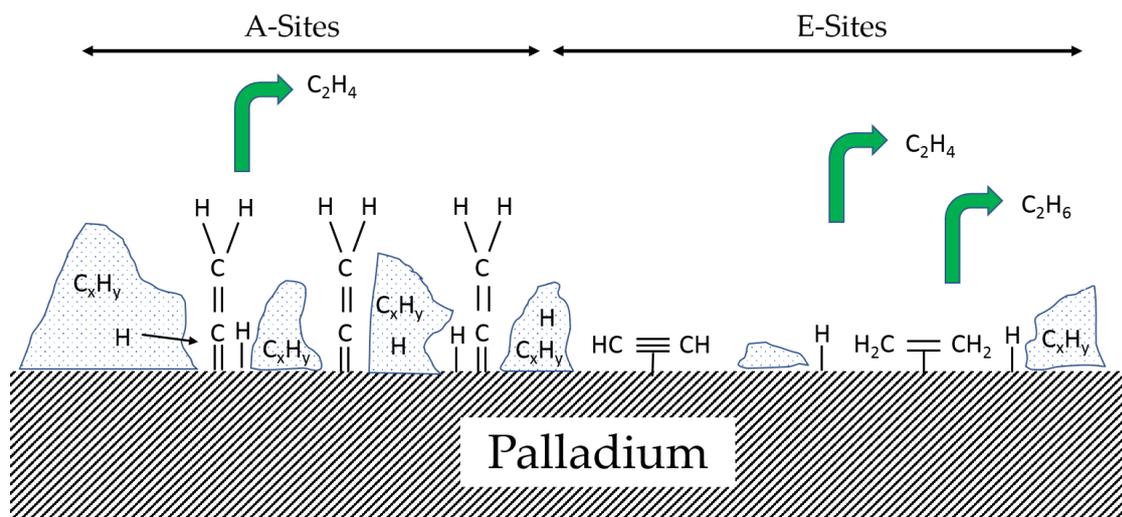
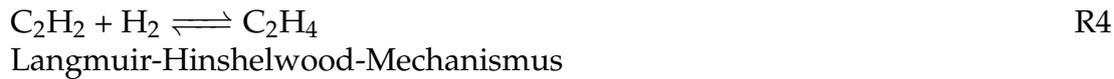
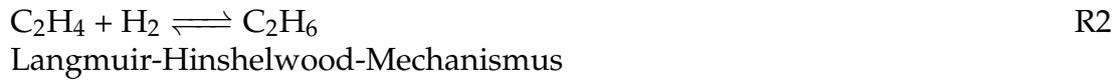
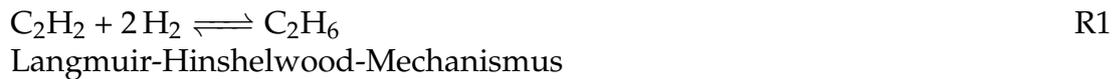


Abbildung 5.1: Vereinfachte Darstellung einer Palladiumoberfläche. Zwischen den Kohlenwasserstoff-Ablagerungen bilden sich kleinere A- und größere E-Sites aus, an denen Acetylen unterschiedlich adsorbieren kann. Abbildung adaptiert von [209].

zinski et al. beschreiben einen umfassenden Reaktionsmechanismus, der durch das Zusammenspiel von zwei unterschiedlich konfigurierten aktiven Zentren auf der Pd-Katalysator-Oberfläche charakterisiert ist. Diese aktiven Zentren bilden sich durch die An- bzw. Ablagerung von Kohlenwasserstoff-Spezies auf der Pd-Oberfläche aus. Es wird eine Einteilung in A-Sites und E-Sites vorgenommen (Siehe Abbildung 5.1). A-Sites stellen kleine Adsorptionsplätze dar, an denen ausschließlich Acetylen und Wasserstoff adsorbiert. Die Adsorption von Ethylen ist dort sterisch gehindert. Auf den größeren Adsorptionsplätzen der E-Sites können sich neben Acetylen auch Ethylen und Wasserstoff anlagern und chemisch reagieren [13, 209]. Die folgenden Reaktionen R1-R5 stellen die Hauptreaktionswege dar.

Adsorbiertes Acetylen reagiert mit Wasserstoff über einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (R4) oder einen Wasserstofftransfer-Mechanismus (R3) zu Ethylen. Beim Wasserstofftransfer-Mechanismus dient der in den Kohlenwasserstoffablagerungen vorhandene Wasserstoff als Reaktionspartner für das adsorbierte Acetylen. Ethan wird über einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus entweder direkt aus Acetylen (R1) oder durch die Hydrierung von Ethylen (R2) gebildet. Weiterhin können sich höhere Kohlenwasserstoffe aus adsorbierten Acetylen- und Wasserstoff-Spezies bilden (R5).

5 Untersuchung der Semi-Hydrierung von Acetylen an intermetallischen Verbindungen



Borodzinski und Bond verglichen 16 in der Literatur dokumentierte kinetische Modelle für die Semi-Hydrierung von Acetylen bei Eduktströmen, die in Tail-End-Betriebsweisen vorherrschen. Dabei konnte das in den Gleichungen 10, 11 und 12 dargestellte Modell [209] die experimentellen Daten am besten wiedergeben [13]. Die Experimente wurden in einem gradientenlosen Kreislaufreaktor mit 0,038 % Pd/ α -Al₂O₃ drucklos, bei 343 K und unter Variation der Partialdrücke von Acetylen (0,0035 - 0,078 kPa), Wasserstoff (0,56 - 0,72 kPa) und Ethen (0,047 - 40 kPa) durchgeführt. Das Modell war das einzige, das eine Heterogenität der Palladiumoberfläche für alle fünf Reaktionen in Betracht zog.

Mit den Geschwindigkeitskonstanten k'_i und den Adsorptionskonstanten auf den A- bzw. E-Sites $K_i^{A/E}$ ergibt sich für die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten R_i :

$$\begin{aligned} \text{Verbrauch Acetylen:} \quad R_{\text{C}_2\text{H}_2} = & \frac{k'_3 \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_2}}{1 + K_{\text{C}_2\text{H}_2}^A \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_2}} + \frac{k'_4 \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{C}_2\text{H}_2}^A \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_2})^2} \\ & + \frac{2 \cdot k'_5 \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{H}_2} + k'_1 \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^2}{(1 + K_{\text{C}_2\text{H}_2}^A \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_2})^3} \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \text{Bildung Ethan:} \quad R_{C_2H_6} &= \frac{k'_2 \cdot p_{C_2H_4} \cdot p_{H_2}}{(1 + K_{C_2H_2}^E \cdot p_{C_2H_2} + K_{C_2H_4}^E \cdot p_{C_2H_4})^2} \\ &+ \frac{k'_1 \cdot p_{C_2H_2} \cdot p_{H_2}^2}{(1 + K_{C_2H_2}^A \cdot p_{C_2H_2})^3} \end{aligned} \quad (11)$$

$$\text{Bildung } C_4 \quad R_{C_4} = \frac{k'_5 \cdot p_{C_2H_2}^2 \cdot p_{H_2}}{(1 + K_{C_2H_2}^A \cdot p_{C_2H_2})^3} \quad (12)$$

Das Modell gilt auch für höhere Wasserstoff-zu-Acetylen-Verhältnisse im Bereich von 4 bis 9:1 und für höhere Temperaturen im Bereich von 373 - 498 K [213]. Unter diesen Bedingungen kann nach Borodzinski das Modell vereinfacht werden, indem die Reaktionen R1, R2 und R5 vernachlässigt werden und folgende Annahme getroffen wird [213, 13]:

$$(K_{H_2}^A \cdot p_{H_2})^{0,5} \ll 1 + K_{C_2H_2}^A \cdot p_{C_2H_2} \quad (13)$$

Es folgt für die Verbrauchsgeschwindigkeit von Acetylen:

$$R_{C_2H_2} = - \frac{k'_3 \cdot p_{C_2H_2} \cdot p_{H_2}}{(1 + K_{C_2H_2}^A \cdot p_{C_2H_2}) \cdot (1 + K_2 \cdot (K_{H_2}^A \cdot p_{H_2})^{0,5})} - \frac{k'_4 \cdot p_{C_2H_2} \cdot p_{H_2}}{(1 + K_{C_2H_2}^A \cdot p_{C_2H_2})^2} \quad (14)$$

Borodzinski et al. [13] zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen diesem Modell und den experimentellen Daten.

Zimmermann et al. führten Studien zur Bestimmung der kinetischen Parameter der Semi-Hydrierung von Acetylen an intermetallischen Bulk-GaPd- und Bulk-GaPd₂-Katalysatoren durch [70]. Ausgehend von einem Potenzansatz für die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von Acetylen $R_{C_2H_2}$ mit

$$R_{C_2H_2} = k c_{C_2H_2}^\alpha c_{H_2}^\beta \quad (15)$$

wurden die Reaktionsordnungen bezüglich Acetylen α und Wasserstoff β bestimmt. Für GaPd₂ wurden bei 200 °C die positiven Reaktionsordnungen $\alpha = 0,89$ und $\beta = 0,49$ ermittelt. Damit ergibt sich eine Gesamtreaktionsordnung von 1,38 für die Hydrierung an Bulk-GaPd₂. Dies zeigt, dass die Oberflächenkonzentration und die Oberflächenbelegung von Acetylen für die Reaktion keinen geschwindigkeitsbegrenzenden Schritt darstellt. Für Bulk-GaPd wurden bei 200 °C eine negative Reaktionsordnung bezüglich Acetylen von $\alpha = -1,18$ und eine positive Reaktionsordnung bezüglich Wasserstoff $\alpha = 1,09$ ermittelt. Dies entspricht in etwa einer Gesamtreaktion 0. Ordnung. Die negative Reaktionsordnung drückt aus, dass eine Erhöhung der Acetylen-Konzentration die Reaktionsrate senken würde. Dies ist auf die starke Adsorption des Acetylens an den aktiven Zentren zurückzuführen. Dadurch stehen bei hohen Acetylen-Konzentrationen kaum freie Adsorptionsplätze für Wasserstoff mehr zur Verfügung, sodass dann die Wasserstoffadsorption den geschwindigkeitslimitierenden Reaktionsschritt im Fall von GaPd darstellt.

Die Geschwindigkeitskonstante k wird nach Arrhenius durch eine Exponentialfunktion bestehend aus einem Vorfaktor k_∞ , der Aktivierungsenergie E_A , der Universellen Gaskonstante R und der Temperatur T beschrieben:

$$k = k_\infty \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (16)$$

Für die beiden Systeme Bulk-GaPd und Bulk-GaPd₂ wurden Aktivierungsenergien von $30 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $29 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ermittelt. Diese liegen am unteren Ende der in der Literatur berichteten Aktivierungsenergien für elementares Palladium $E_{A,Pd} = 35 - 65 \text{ kJ mol}^{-1}$ [70].

Alle weiteren derzeit bekannten Veröffentlichungen zum katalytischen bzw. kinetischen Verhalten intermetallischer Ga-Pd-Verbindungen beschränken sich auf die Angabe von Aktivitäten und Selektivitäten. Eine Übersicht der in der Literatur berichteten Aktivitäts- und Selektivitätswerte ausgewählter intermetallischer Ga-Pd-Verbindungen ist im Anhang in Tabelle 7.1 gegeben.

5.2 Versuchsanlagen und experimentelle Vorgehensweise

In diesem Unterkapitel wird der gradientenfreie Differentialkreislaufreaktor (Berty-Bauart) vorgestellt. Durch die Testung von ungeträgerten GaPd₂-Nanopartikeln sollte eine Referenz zu den gedruckten und gesputterten katalytischen Schichten geschaffen werden. Zu diesem Zweck wurde der Katalysatoreinsatz modifiziert, um keramische Membranen aufnehmen zu können, zwischen denen im Vorfeld Katalysatornanopartikel immobilisiert wurden. Weiterhin wurden mit GaPd₂ besputterte Netze untersucht.

5.2.1 Kreislaufreaktor

5.2.1.1 Aufbau der Versuchsanlage

Das Hauptelement der Versuchsanlage am IMVT ist der gradientenfreie Kreislaufreaktor nach Berty-Bauart in Niederdruckausführung (Abbildung 5.4 [214, 215]). Der Reaktor ist in einer Technikumsanlage mit vorgeschalteter Gasdosierung und nachgeschalteter Analytik integriert. Das Anlagenschaltbild in Abbildung 5.2 stellt die wichtigsten Komponenten dar.

Zur Dosierung von Acetylen (99,5 %, Air Liquide), Ethylen (99,95 %, Air Liquide), Wasserstoff (99,999 %, Air Liquide) und Stickstoff (99,999 %, Air Liquide) werden Massendurchflussmesser (MFCs) Typ 5850S (Brooks) verwendet. Allen MFCs ist ein Filterelement (5 µm Filter) vorgeschaltet, um die MFCs vor im Gasstrom mitgeführten Partikeln zu schützen.

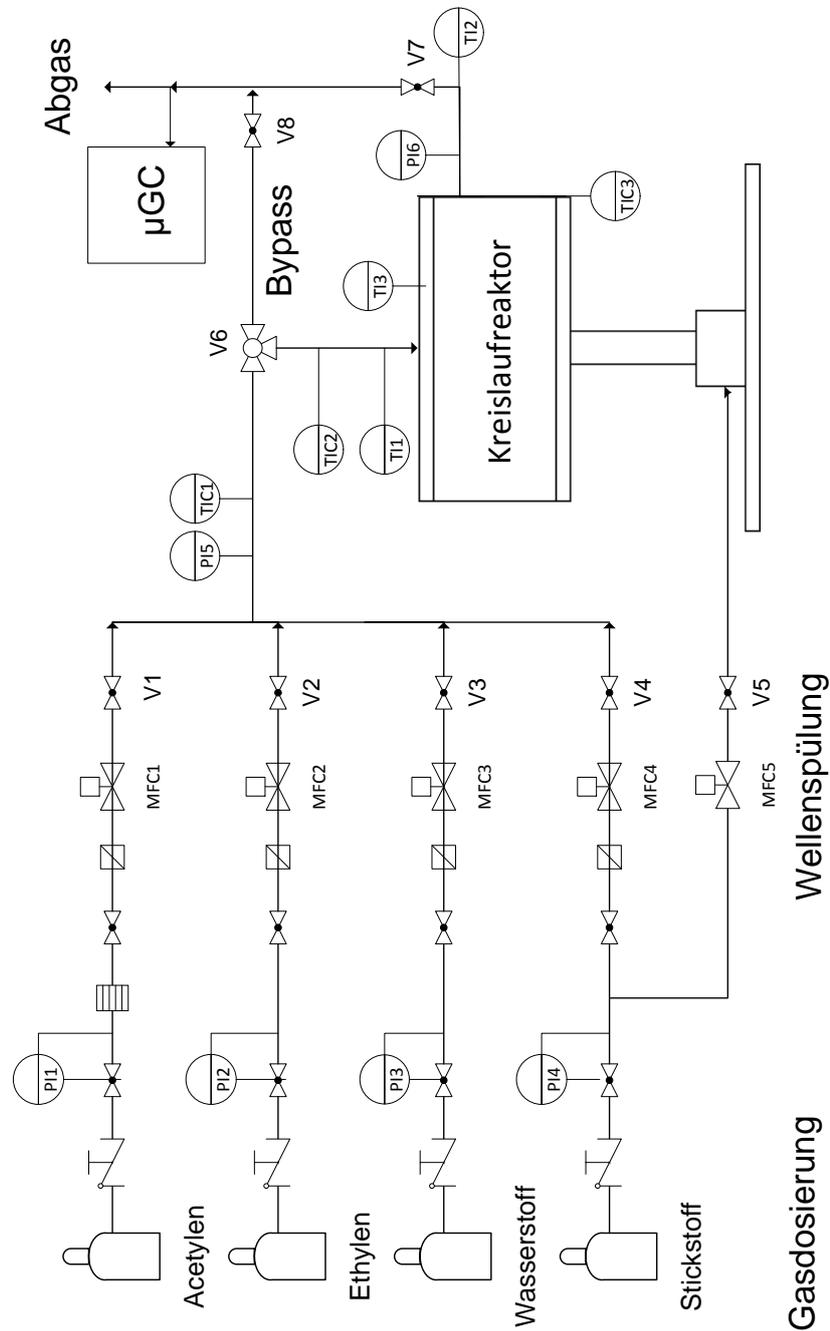


Abbildung 5.2: Schaltbild der Versuchsanlage am IMVT zur Semi-Hydrierung von Acetylen. Hauptkomponente ist der Differentialkreislaufreaktor nach Berty-Bauart.

5 Untersuchung der Semi-Hydrierung von Acetylen an intermetallischen Verbindungen

Nachdem alle Eduktgase in einer Leitung zusammengeführt sind, werden sie in den Rohrleitungen bis zum Reaktoreingang mit Heizbändern beheizt. Die Leitungen sind mit Glasfaserband isoliert. Die Regelung der Heizbänder erfolgt mit den Thermoelementen TIC1-2 (Typ K), die zwischen Heizband und Rohrleitung angebracht sind. Die Acetylen-Druckgasflasche ist mit einem Flammenrückschlagventil vom Typ RF53N (Witt) gesichert. Aus Sicherheitsgründen darf in der Acetylen-Leitung ein Druck von 2,5 bar nicht überschritten werden. Über einen Dreiweghahn kann das Eduktgasgemisch entweder zum Reaktor oder via Bypass in den Abgasstrom geleitet werden.

Der Kreislaufreaktor (Werkstoff 1.4571) hat ein Gesamtvolumen von 554 ml (Gasraum). Es stehen zwei verschiedene Katalysatorhalter zur Verfügung, die im Reaktorinneren eingesetzt werden können (Abbildung 5.3). Der erste Halter (A) ist zur Testung eines Katalysatorfestbettes konzipiert. Dafür ist am unteren Ende des Einsatzes eine kleine Verengung, in die ein Metallnetz platziert werden kann. Auf diesem Netz kann eine Katalysatorschüttung eingebracht werden. Die Maschengröße des Metallnetzes muss so gewählt werden, dass die Partikel zurückgehalten werden und sich nicht frei im Reaktorinnenraum bewegen können. Eine alternative Verwendung stellt die Nutzung eines mit Katalysator beschichteten Metallnetzes dar. Dieses kann analog auf dem Steg positioniert werden, ohne, dass es der Zugabe einer Katalysatorschüttung bedarf. Der zweite Einsatz (B) ist eine Modifizierung des ursprünglichen und ermöglicht die Verwendung gestapelter Strukturen. Der Einsatz wurde im Rahmen dieser Arbeit so konzipiert, dass zwei runde keramische Membranen ($d = 47 \text{ mm}$, $h = 2,7 \text{ mm}$, Hersteller: atech innovations), zwischen denen Katalysatornanopartikel eingebracht werden, übereinander gestapelt werden können. Diese Membranen bestehen aus einer grobporösen Al_2O_3 -Stützschiicht und einer feinporösen Al_2O_3 -Deckschicht mit einem Porendurchmesser von 50 nm und wenigen Mikrometern Dicke. Um Bypassströmungen an der Membran vorbei zu verhindern, befindet sich je ein O-Ring (Kalrez 6375) ober- und unterhalb sowie zwischen den Membranen.

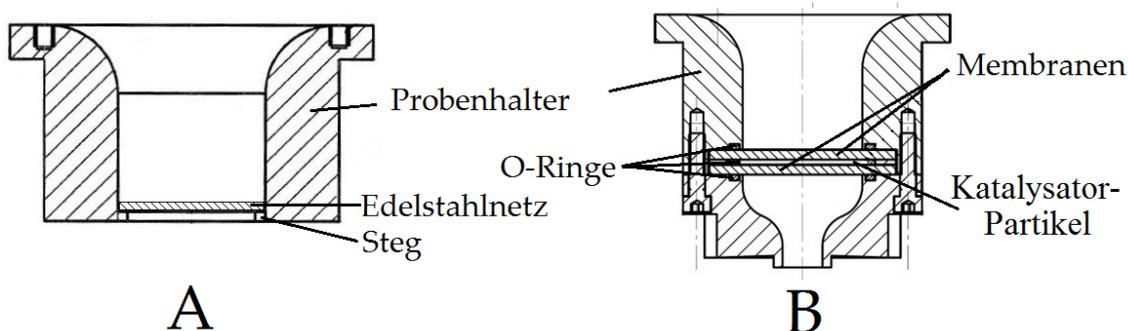


Abbildung 5.3: Zwei Varianten des Katalysatorhalters für den Einsatz im Kreislaufreaktor: A (Partikelschüttung oder beschichtetes Edelstahlnetz) und B (mit Katalysatornanopartikeln beladene Membran).

Am Boden des Reaktorraumes befindet sich ein Laufrad ($d = 140 \text{ mm}$), auf dem zwölf flache Schaufeln befestigt sind. Das Laufrad ist an einer Welle befestigt, die von einem bürstenlosen DC-Motor nach dem Spaltrohr-Motor-Prinzip angetrieben wird. Die gelagerte Welle bildet zusammen mit einem angebrachten Permanentmagneten den Rotor, der räumlich vom Stator getrennt ist. Die Rotorwelle wird mit einem Stickstoffstrom (Bronkhorst El-Flow F-201CV) von $28,3 \text{ Nml} \cdot \text{min}^{-1}$ beaufschlagt. Dies verhindert das Eindringen von Gasen aus dem Reaktionsraum in den Bereich der Welle. Dadurch wird eine mögliche Kondensation längerkettiger Produkte im gekühlten Bereich beziehungsweise ein potenzieller Motorschaden durch Wasserstoffversprödung des Permanentmagneten verhindert. Der über die Welle eingespeiste Stickstoffstrom fließt in den Reaktor und wird über den Reaktorausgang ausgetragen und somit bei der Bilanzierung berücksichtigt. Die maximale Drehzahl des Laufrades beträgt 500 Hz und wird über die Motorsteuerung (MACCON) geregelt. Die Welle und der Motor verfügen über eine Wasserkühlung, die ein Überhitzen der Wellenlager verhindert.

Der Reaktoreingang befindet sich mittig im oberen Reaktordeckel. Von dort aus strömt das Gas durch den Katalysatorhalter, da es durch das am Reaktorboden befindliche rotierende Laufrad angesaugt wird. Unterhalb des Katalysatorhalters wird das Gas vom Laufrad nach außen umgelenkt und strömt außerhalb des Katalysatorkorbes an den Innenwänden des Reaktors nach oben, wo es sich mit dem zudosierten Einlaufstrom vermischt und erneut im Kreislauf durch den Katalysator geführt wird. Der Reaktorauslass befindet sich seitlich am Reaktor. Die Abdichtung zwischen Deckel und Gehäuse erfolgt durch einen austauschbaren Graphitring, der in eine vorgesehe-

ne Nut im Gehäuse eingelegt wird und durch Anziehen von 16 M8-Schrauben angepresst wird.

Zur Überwachung der Katalysatortemperatur befindet sich ein durch den Zulauf eingeführtes Thermoelement TI1 (Typ K) direkt über der Katalysatorpackung (Siehe Abbildung 5.2). Das Thermoelement TI2 wird seitlich durch die Reaktorausgangsleitung eingeführt und befindet sich direkt unter der Katalysatorpackung. An der Zuleitung am Eingang und am Ausgang des Reaktors befinden sich die Druckmessumformer PI5 und PI6 (MIKA, Typ S-10). Die Beheizung erfolgt mit einem den Reaktor umschließenden Keramik-Heizkörper mit Chromstahlmantel (1500 W), der über einen Regler (JUMO dTRON 316) gesteuert wird. Als Regeltemperatur wird die gemessene Temperatur des Thermoelements TIC3 (Typ K) verwendet, das zwischen Reaktormantel und Heizmanschette angebracht ist. Als Referenz für die Reaktortemperatur befindet sich zusätzlich ein Thermoelement TI3 auf dem Deckel des Reaktors. Der gesamte Reaktorkorpus ist von einer mit Isolationsmaterial gefüllten Metallschale umgeben.

Die Analyse der Produktgasbestandteile erfolgt mit einem Mikro-Gaschromatograph (μ GC), der sich die Analyseprobe direkt aus dem Abgasstrom abpumpt (siehe Kapitel 5.2.1.2).

5 Untersuchung der Semi-Hydrierung von Acetylen an intermetallischen Verbindungen

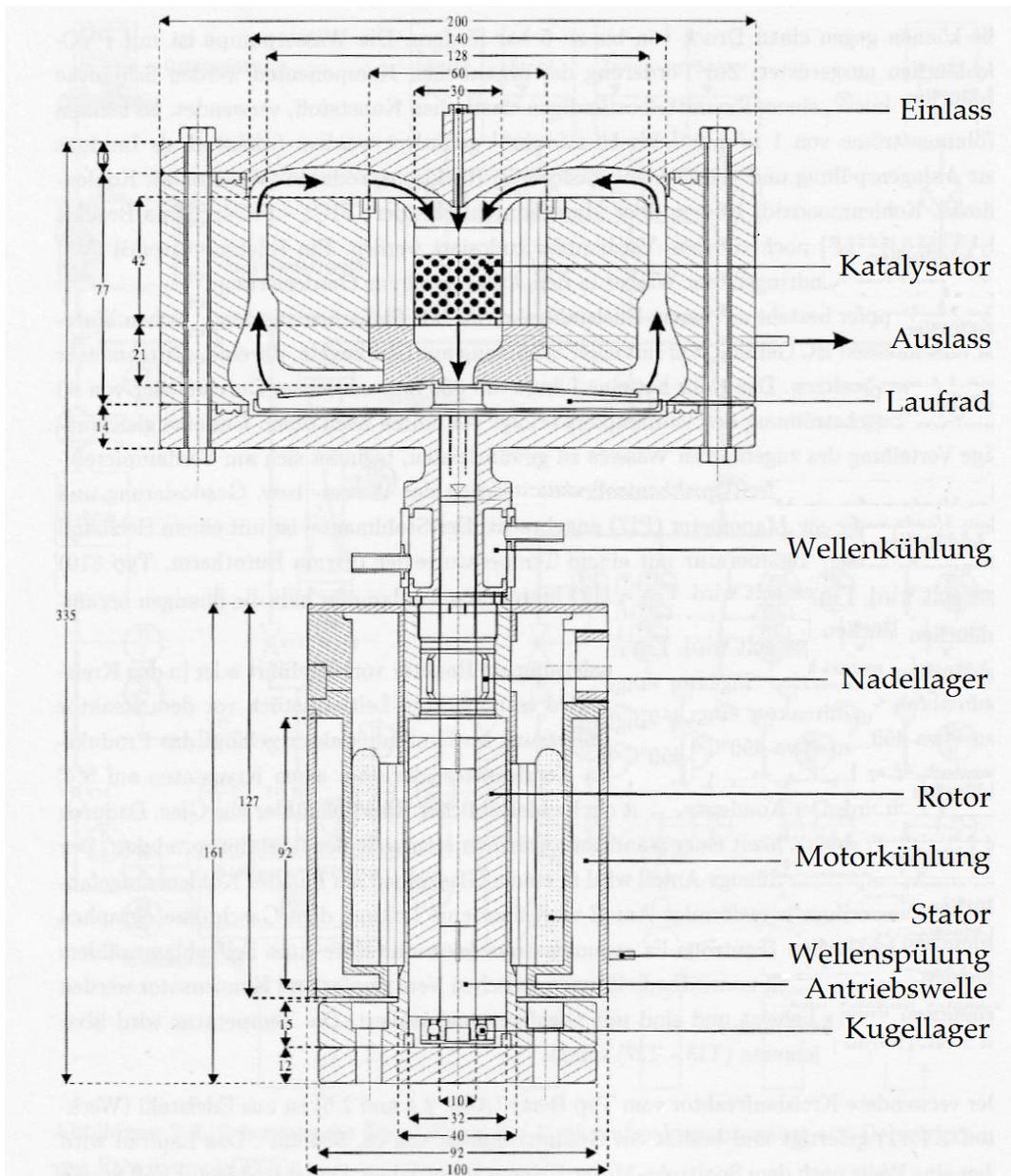


Abbildung 5.4: Konstruktionszeichnung eines Kreislaufreaktors gleicher Bauart wie in dieser Arbeit verwendet. Abbildung modifiziert nach [216, S. 30].

5.2.1.2 Versuchsdurchführung

Vor jeder Versuchsdurchführung wird der Reaktorraum auf Verunreinigungen untersucht und gereinigt. Nach der Reinigung des Reaktors wird je nach geplantem Experiment entweder der Katalysatorhalter A mit dem bespitterten Netz oder der Katalysatorhalter B mit den auf Membranen immobilisierten Nanopartikeln eingesetzt. Dafür können zwei Stifte auf den Halter geschraubt werden, um ein Verkannten während des Einbaus zu verhindern. Danach wird das seitliche Thermoelement T12 durch den Gasauslass, die Reaktorwand und die untere Seite des Halters eingeführt. Vor jedem Versuch wird eine neue Graphitdichtung aufgelegt. Anschließend wird der Deckel auf dem Reaktor platziert. Durch versetztes Anziehen der 16 Schrauben wird ein gleichmäßiger Anpressdruck erreicht. Zuletzt werden die Schrauben mit Hilfe eines Drehmomentenschlüssels (23 Nm) angezogen. Anschließend wird die Bypassleitung und die Zulaufleitung angeschlossen. Diese Verbindungen wurden zum Öffnen des Reaktors getrennt, um das Abnehmen des Reaktordeckels zu ermöglichen. Für die Dichtigkeitsüberprüfung wird Ventil V7 geöffnet, V8 geschlossen und der Dreiwegehahn V6 auf nicht-Bypass gestellt (Abbildung 5.2). Anschließend wird die Wellenspülung mit $28,3 \text{ Nml min}^{-1}$ beaufschlagt (die Bestimmung des notwendigen Spülvolumenstroms erfolgte in Voruntersuchungen [216]). Diese Flussmenge wird auch für die späteren Versuche beibehalten. Weiterhin wird ein Gasgemisch bestehend aus 5% Wasserstoff in Stickstoff zudosiert. Die Verschraubungen am Einlass und Bypass sowie die Auflagefläche am Reaktordeckel werden mit Hilfe eines Wasserstoffdetektors auf Dichtheit überprüft. Nach Sicherstellung der Leckagefreiheit wird die Wasserstoffdosierung gestoppt, $200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ Stickstoff zudosiert und die Leitungen und der Reaktor für mindestens eine Stunde gespült. Weiterhin wird die Heizmanschette mitsamt der Isolierung angebracht. Vor dem Festziehen wird das Thermoelement T3 zwischen Manschette und Reaktormantel platziert. Das Kontroll-Thermoelement T4 wird auf dem Reaktordeckel mit temperaturbeständigem Klebeband fixiert.

Das Aufheizen des Reaktors erfolgt stufenweise, um Materialspannungen aufgrund der Temperaturdifferenz von Mantel und Reaktorkern gering zu halten. Beispielsweise wird für eine Zieltemperatur von 200°C die Heizmanschette zunächst auf 100°C eingestellt bis die Kerntemperatur (T1 und T2) mindestens 80°C anzeigt. Anschließend wird der Reaktor auf 150°C beheizt und im letzten Schritt auf die Zieltempera-

tur. Nach demselben Schema werden die Heizbänder der Zuleitung beheizt. Während des Aufheizens wird der Motor auf eine Drehzahl von 50 Hz eingestellt, um das gleichmäßige Aufwärmen durch Konvektion innerhalb des Reaktors zu unterstützen. Vor Inbetriebnahme des Motors wird das Kühlwasser für die Wellenkühlung eingeschaltet. Nachdem der Reaktor eine gleichmäßige Temperaturverteilung aufweist, werden die Reaktionsgase im gewünschten Verhältnis dosiert. Bei der Untersuchung der besputterten Netze betrug der Gesamt-Volumenstrom immer $200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Für die katalytischen Untersuchungen wurde die Rotordrehzahl im Bereich von 50 - 175 Hz variiert. Ein frischer und unverbrauchter Katalysator wurde jeweils solange mit dem Eduktgasgemisch beaufschlagt, bis sich eine stabile Aktivität eingestellt hatte. Nach der Einfahrphase wurde mit den Messungen begonnen. Diese bilden die Grundlage für die spätere kinetische Modellierung. Nach Beendigung des Experimentes wurde die Reaktor- und Zulaufbeheizung abgestellt und der Reaktor während des Abkühlvorganges mit Stickstoff gespült. Zur Beschleunigung des Abkühlvorganges wurde der Motor bei einer Drehzahl von 50 Hz mitsamt der Kühlung in Betrieb gelassen.

Zur Bestimmung der Gaszusammensetzung wurde ein Gaschromatograph (Agilent Mikro GC 3000) verwendet. Zwei parallel geschalteten Säulen können sowohl Wasserstoff und Stickstoff (HP-PLOT Molsieve 5A) als auch die kurzkettingen Kohlenwasserstoffe (HP-PLOT Q) detektieren und quantifizieren. Über den Dreiwegehahn V6 kann entweder der Eduktstrom oder der Reaktorausgangsstrom in die Abgasleitung dosiert werden. Für die Analyse wird über eine Kapillare automatisch eine vorher definierte Menge Probengas aus dem Abgasstrom abgesaugt. Die detaillierte Konfiguration des Mikrogaschromatographen ist im Anhang 7.4 beschrieben.

Weiterhin wurde stichprobenartig ein Massenspektrometer Airsense 2000 (V&F Analyse- und Messtechnik GmbH) zum Nachweis von C_2 - und C_4 -Spezies eingesetzt. Als Quellengas wurde Argon mit einer Ionisierungsenergie von 14 eV verwendet. Der Teilchendetektor arbeitete mit Pulszählelektronik.

5.2.2 Mikrostrukturierter Reaktor

5.2.2.1 Aufbau der Versuchsanlage

Der mikrostrukturierte Folien-Reaktor zur Untersuchung der katalytischen Beschichtungen wurde in einer Versuchsanlage (Microactivity reference system, PID Eng & Tech) am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe (MPI CPfS) eingesetzt. Das Verfahrensfliessbild der Versuchsanlage ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Die Hauptkomponenten sind die Gasdosierung, eine beheizbare Box (61 x 27,5 x 23 cm), in der der Reaktor aufgebaut ist, und die Gasanalytik.

Der mikrostrukturierte Reaktor zur Testung der mit intermetallischen Verbindungen bedruckten und besputterten mikrostrukturierten Folien wurde für diesen Einsatzzweck im Rahmen dieser Arbeit am IMVT entworfen und gebaut. Der Reaktor sowie die mikrostrukturierten Folien bestehen aus Edelstahl 1.4404 (316L). Der in Abbildung 7.6 dargestellte Reaktor besteht aus einem drucktragenden Gehäuse und einer Kammer, in der eine einzelne Mikrokanalfolie oder alternativ auch gestapelte Anordnungen mit einer flexiblen Anzahl an Folien untersucht werden können (max. 20 Folien). Ein Vorteil dieser Bauweise ist, dass ein Austausch des Katalysators und die Reinigung des Reaktorinnenraumes einfach durchzuführen sind. Durch die hohe Präzision bei der Fertigung und ein zweifaches Abdichtungskonzept bestehend aus O-Ring und Graphitfolie werden Bypass-Strömungen minimiert. Eine Explosionsdarstellung des Reaktors und der verschiedenen Einbauten zeigt Abbildung 5.6. In den Reaktorboden und -deckel können jeweils bis zu 6 Heizpatronen eingeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Heizpatronen mit einer Leistung von je 100 W verwendet. Direkt neben den Heizpatronen befinden sich Thermoelemente zur Regelung der Temperatur. Es ist möglich Temperaturzonen bzw. -profile entlang der Reaktorlänge aufzuprägen. An der Stirnseite ist ein Stutzen für die Einführung eines Thermoelements angebracht. Dieses axial verlaufende Thermoelement ermöglicht eine Temperaturmessung an einer beliebigen Längsposition innerhalb des Folienstapels. Die Höchsttemperatur des Reaktors ist durch die Kalrez-Dichtungen limitiert und beträgt 523 K. Das Gehäuse ist für einen maximalen Druck von 10 bar ausgelegt.

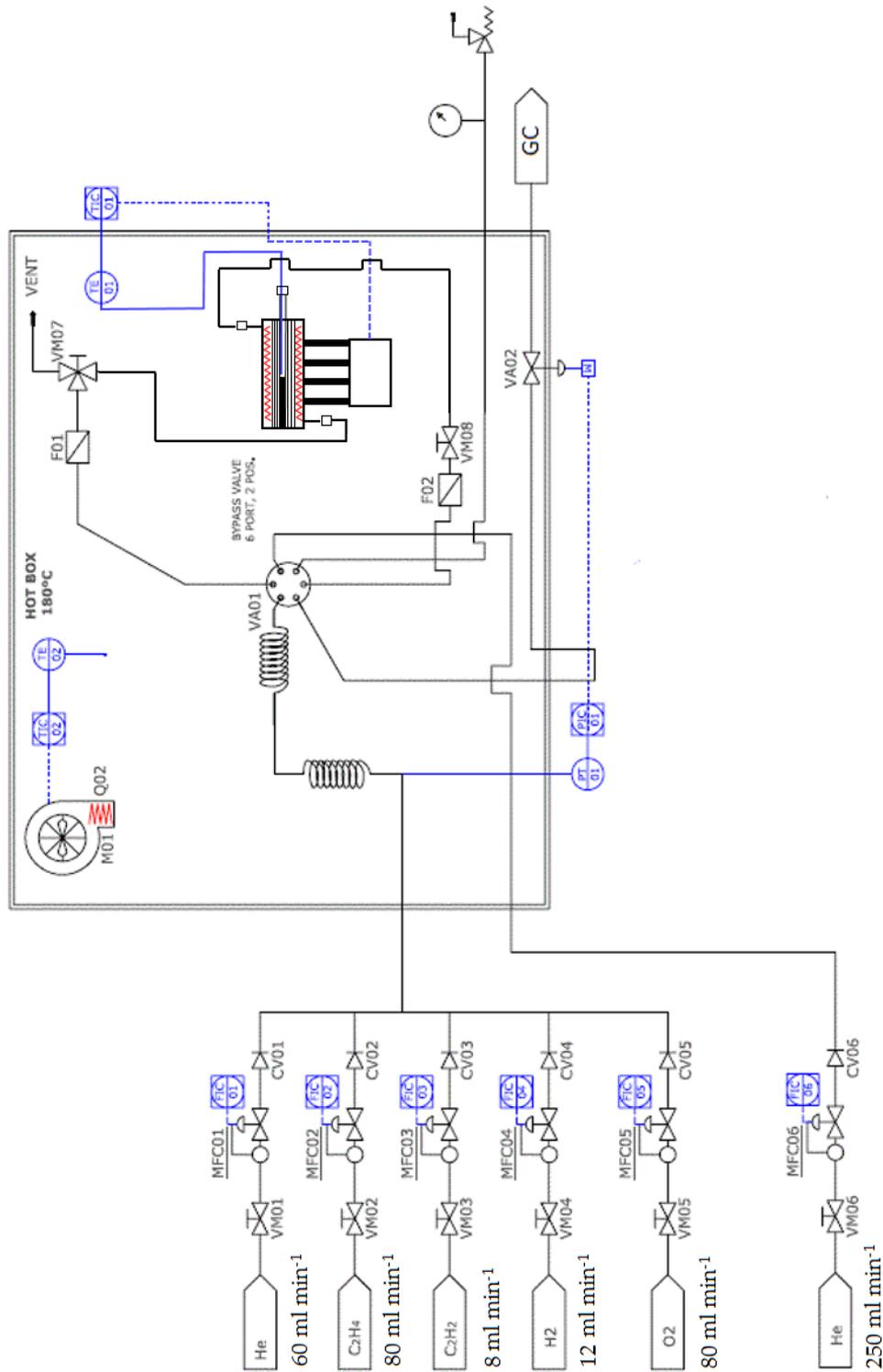


Abbildung 5.5: Aufbau der Versuchsanlage zur Untersuchung der Acetylen-Semi-Hydrierung unter Verwendung eines mikrostrukturierten Folienreaktors am MPI CPFS [136].

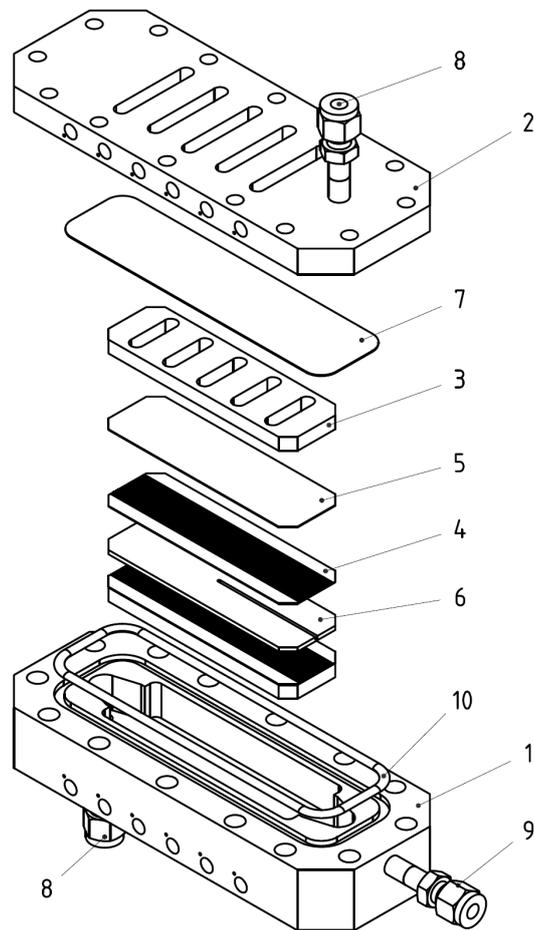


Abbildung 5.6: Explosionsdarstellung des Folienreaktors. 1: Gehäuse, 2: Deckel, 3: Distanzstück, 4: Mikrostrukturierte Folie, 5: Blindfolie, 6: Folie für Thermoelement, 7: Graphitdichtung, 8: Gaseinlass und -auslass, 9: Stützen für Thermoelement, 10: O-Ring-Dichtung.

5.2.2.2 Versuchsdurchführung

Die Versuchsvorbereitung, -durchführung und -auswertung erfolgte hauptverantwortlich durch Herrn René R. Zimmermann am MPI CPfS [136].

Der Einbau der mit Katalysator beladenen Metallfolien in den Reaktor geschah in einer mit Argon beaufschlagten Glovebox. Die Aktivierung der beschichteten Mikrostrukturfolien erfolgte auf drei unterschiedlichen Wegen: 1) Reduzierung innerhalb des Reaktors bei 523 K mit 10 Vol. % Wasserstoff in Helium bei einem Gesamtvolumenstrom vom $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 2) Reduzierung bei 723 K für 4 h in einem Quarzglasrohr mit 5 Vol. % Wasserstoff in Argon bei einem Gesamtvolumenstrom von $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 3) Zweifache Evakuierung der Strukturfolien innerhalb eines Quarzglasrohrs auf $7 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ und Erhitzung für 10 min mit auf 723 K eingestelltem Heißluftgebläse.

Die katalytischen Untersuchungen wurden für 20 h bei 473 K durchgeführt. Für alle Experimente wurde ein Volumenstrom von $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ verwendet. Dieser setzte sich aus 0,5 Vol. % Acetylen (Praxair, 2.6, 5 Vol. % in He, 4.6), 5 Vol. % Wasserstoff (Praxair, 5.0), 50 Vol. % Ethen (Westfalen Gas, 3.5) und Helium (Praxair, 5.0) zusammen.

Vor jedem Experiment wurde eine Blindmessung für 1 - 2 h unter den Standardversuchsbedingungen durchgeführt, um bei jeder Messung eine Blindaktivität des Reaktorsystems ausschließen zu können.

5.2.2.3 Analytik

Die Produktgaszusammensetzung wurde mit einem Varian CP 4900 Mikrogaschromatographen analysiert. Als Trennsäule wurde ein Molsieb 5A zur Detektierung der Eduktgaskomponenten Wasserstoff und Helium sowie der eventuell auftretenden Verunreinigungen Sauerstoff und Stickstoff genutzt. Für die Aufklärung der C₂-Bestandteile Acetylen, Ethylen und Ethan wurde eine Aluminiumoxid-Trennsäule verwendet. Zur Bestimmung der höheren Kohlenwasserstoffe n-Butan, 1-Buten, trans/cis-2-Buten, und 1,3-Butadien fand eine CP SII 5 CB-Säule Verwendung. Die detaillierte GC-Konfiguration ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben [135, 136].

5.2.2.4 Auswertung der Versuchsdaten

Zur Beschreibung des katalytischen Verhaltens wurden im Rahmen der Auswertung der Versuchsdaten der Umsatz X_i und die Selektivität $S_{k,i}$ der jeweiligen Komponente k bezogen auf den Umsatz der Komponente i berechnet. Für den Umsatz X_i gilt:

$$X_i = 1 - \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{i,0}} = 1 - \frac{x_i \cdot \dot{n}_{ges}}{x_{i,0} \cdot \dot{n}_{ges,0}} \quad (17)$$

Dabei beziehen sich $x_{i,0}$ und x_i auf den Molanteil der Komponente i am Reaktorein- bzw. -ausgang. Das Verhältnis der Gesamtstoffmengenströme $\frac{\dot{n}_{ges}}{\dot{n}_{ges,0}}$ lässt sich über die Änderung der mittleren Molmasse ausdrücken.

Die Selektivität $S_{k,i}$ beschreibt das Verhältnis der Stoffmengenströme des gebildeten gewünschten Produkts k und der verbrauchten Menge an i . Allgemein für jede Reaktion j gilt:

$$S_{k,i} = \frac{\dot{n}_k - \dot{n}_{k,0}}{\dot{n}_{i,0} - \dot{n}_i} \cdot \left| \frac{v_{i,j}}{v_{k,j}} \right| \quad (18)$$

Für die Selektivitäten für die Bildung des Hauptproduktes Ethylen und der Nebenprodukte Ethan und C₄-Kohlenwasserstoffe bezogen auf den Verbrauch an Acetylen folgt:

$$S_{C_2H_4} = \frac{\dot{n}_{C_2H_4} - \dot{n}_{C_2H_4,0}}{\dot{n}_{C_2H_2,0} - \dot{n}_{C_2H_2}} \quad (19)$$

$$S_{C_2H_6} = \frac{\dot{n}_{C_2H_6} - \dot{n}_{C_2H_6,0}}{\dot{n}_{C_2H_2,0} - \dot{n}_{C_2H_2}} \quad (20)$$

$$S_{C_4H_x} = \frac{\dot{n}_{C_4H_x} - \dot{n}_{C_4H_x,0}}{\dot{n}_{C_2H_2,0} - \dot{n}_{C_2H_2}} \cdot 2 \quad (21)$$

Um einen Vergleich der getesteten Systeme untereinander sowie mit den in der Literatur beschriebenen Palladium-basierten Katalysatoren zu ermöglichen, wurden die

spezifischen Katalysatoraktivitäten bezogen auf die Palladiumstoffmenge n_{Pd} (Gleichung 22) und die Katalysatoroberfläche $A_{Katalysator}$ (Gleichung 23) berechnet. Die spezifische Katalysatoraktivität a_{Pd} berechnet sich aus der pro Zeiteinheit umgesetzten Stoffmenge an Acetylen $X_{C_2H_2} \dot{n}_{C_2H_2,0}$ dividiert durch die im Katalysator enthaltene Palladiumstoffmenge n_{Pd} . Die oberflächenbezogene Aktivität a_O berechnet sich analog, wobei statt der Palladiummenge durch die Oberfläche der Pd-Nanopartikel $A_{Katalysator}$ dividiert wird.

$$a_{Pd} = \frac{X_{C_2H_2} \cdot \dot{n}_{C_2H_2,0}}{n_{Pd}} \quad (22)$$

$$a_O = \frac{X_{C_2H_2} \cdot \dot{n}_{C_2H_2,0}}{A_{Katalysator}} \quad (23)$$

Der zudosierte Acetylenstoffmengenstrom $\dot{n}_{C_2H_2,0}$ ergibt sich aus:

$$\dot{n}_{C_2H_2,0} = \frac{p \cdot \dot{V}_{C_2H_2,0}}{R \cdot T} \quad (24)$$

mit dem Acetylen-Volumenstrom $\dot{V}_{C_2H_2,0}$, dem Druck p (1,013 bar), der Temperatur T (298 K) und der universellen Gaskonstante R ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

5.3 Reaktormodellierung

5.3.1 Gradientenfreier Kreislaufreaktor (CSTR)

Seit den 80er Jahren wurden für Differentialkreislaufreaktoren eine Vielzahl unterschiedlicher Bauarten entwickelt. Dabei wird unterschieden in Kreislaufreaktoren mit externer und mit interner Kreislaufführung (Abbildung 5.7). Bei der externen Kreislaufführung wird das den Reaktor verlassene Reaktionsgas über externe Pumpen bzw. Kompressoren dem Reaktor erneut zugeführt. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist die Möglichkeit den Kreislaufstrom messtechnisch einfach bestimmen zu können. Als Nachteile sind das hohe Totvolumen, der erhöhte Aufwand zur Sicherstellung der Isothermie, die Gefahr der Kondensation von Gasbestandteilen in der Pumpe

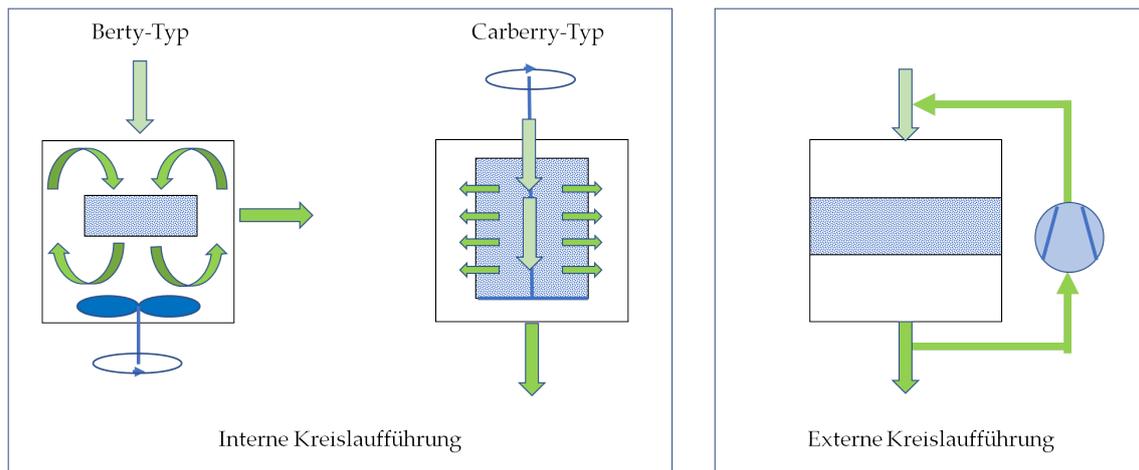


Abbildung 5.7: Unterschiedliche Ausführungen von Kreislaufreaktoren nach Art der Strömungsführung.

und das Ablauen von ggf. homogenkatalytischen Nebenreaktionen oder Blindreaktionen zu nennen [217].

Es existieren unterschiedliche Bauweisen der inneren Kreislaufführung. Am meisten verbreitet sind die Realisierungen nach Berty [214, 215, 218] und Carberry [219]. Beim sogenannten Berty-Reaktor wird mithilfe eines Radialgebläses die axiale Durchströmung eines Katalysatorfestbettes mit dem Reaktionsgas erzwungen. Durch die innere Konstruktion des Reaktors erfolgt eine Umlenkung des Gases innerhalb des Reaktionsraumes und somit eine Rezirkulation. Beim Carberry-Reaktor rotiert im Reaktor ein mit Katalysator gefüllter Korb, der radial vom Reaktionsgas durchströmt wird. Vorteile der inneren Kreislaufführung sind die kompakte Bauweise und das geringe Totvolumen. Ein Nachteil dieser Bauweise ist die umständliche Bestimmung des Kreislaufstromes zur Einordnung des Kreislaufverhältnisses [220].

Im ideal betriebenen Kreislaufreaktor liegt eine ideale Vermischung vor. In diesem Zustand kann das Reaktionsvolumen als gradientenfrei betrachtet und somit wie ein idealer kontinuierlicher Durchflussrührkessel (CSTR) bilanziert werden.

Bedingt durch die Wellenspülung ergibt sich in dem hier vorliegenden Fall des Kreislaufreaktors ein Zusatzterm, der den Eintrag von Stickstoff über die Wellenspülung in den Reaktor berücksichtigt.

Die Gesamtmassenbilanz ermöglicht es den unbekanntem Volumenstrom am Reaktorausgang q als Funktion bekannter Größen sowie der gemessenen Molanteile am

5 Untersuchung der Semi-Hydrierung von Acetylen an intermetallischen Verbindungen

Reaktorausgang auszudrücken. Hierzu wird die Gültigkeit des idealen Gasgesetzes angenommen sowie weiterhin vorausgesetzt, dass Temperatur und Druck aller drei Ströme (q_0 , q , q_S) annähernd gleich sind.

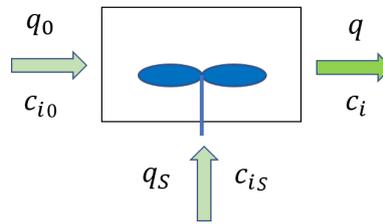


Abbildung 5.8: Bilanzierung des Kreislaufreaktors.

Aus Abbildung 5.8 ergibt sich die Bilanz um den Kreislaufreaktor zu:

$$0 = q_0 c_{i,0} - q c_i + V_R \cdot R_i + q_S c_{i,S} \quad (25)$$

Dabei steht q für den Volumenstrom und c_i für die Konzentration der Komponente i . Der Index S steht für Spülgas, das über den Antriebsrotor als Dichtgas dosiert wird. Für alle Komponenten außer Stickstoff gilt $c_{i,S} = 0$.

Die allgemeine Gesamtmassenbilanz lautet:

$$\dot{m}_0 + \dot{m}_S = \dot{m} \quad (26)$$

bzw.:

$$q_0 \sum_{i=1}^n c_{i,0} \cdot M_i + q_S \cdot c_{N_2,S} \cdot M_{N_2} = q \sum_{i=1}^n c_i \cdot M_i \quad (27)$$

mit $c_i = \frac{P_i}{RT}$ und $P_i = x_i \cdot P$ erhält man:

$$q_0 \cdot \sum_{i=1}^n \frac{x_{i,0} P_0}{RT_0} \cdot M_i + q_S \frac{x_{N_2,S} \cdot P_S}{RT_S} \cdot M_{N_2} = q \sum_{i=1}^n \frac{x_i \cdot P}{RT} \cdot M_i \quad (28)$$

mit $P_0 = P_S = P$ und $T_0 = T_S = T$ folgt:

$$q_0 \cdot \sum_{i=1}^n x_{i,0} \cdot M_i + q_S \cdot x_{N_2,S} M_{N_2} = q \sum_{i=1}^n x_i M_i \quad (29)$$

5 Untersuchung der Semi-Hydrierung von Acetylen an intermetallischen Verbindungen

Aufgelöst nach dem Volumenstrom q folgt:

$$q = q_0 \cdot \frac{\sum_{i=1}^n x_{i,0} M_i}{\sum_{i=1}^n x_i M_i} + \frac{q_S \cdot 1 \cdot M_{N_2}}{\sum_{i=1}^n x_i M_i} \quad (30)$$

Gleichung 25 aufgelöst nach R_i ergibt:

$$R_i = (q \cdot c_i - q_0 \cdot c_{i,0} - q_S \cdot c_{i,S}) \cdot \frac{1}{V_R} \quad (31)$$

q aus Gleichung 30 ergibt für $i \neq N_2$:

$$R_i = \left[\frac{(q_0 \cdot \sum_{i=1}^n x_{i,0} M_i + q_S M_{N_2})}{\sum_{i=1}^n x_i M_i} \cdot c_i - q_0 c_{i,0} \right] \frac{1}{V_R} \quad (32)$$

mit $c_i = \frac{x_i P}{RT}$ und der mittleren hydrodynamischen Verweilzeit $\tau = \frac{V_R}{q_0}$ sowie $T_0 = T$, $P_0 = P$ folgt:

$$R_i = \frac{P}{RT} \cdot \left[x_i \cdot \frac{q_0 \sum_{i=1}^n x_{i,0} M_i + q_S M_{N_2}}{\sum_{i=1}^n x_i M_i} - q_0 x_{i,0} \right] \frac{1}{V_R} \quad (33)$$

bzw.

$$R_i = \frac{P}{RT} \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \left[x_i \cdot \frac{\sum_{i=1}^n x_{i,0} M_i + \frac{q_S}{q_0} M_{N_2}}{\sum_{i=1}^n x_i M_i} - x_{i,0} \right] \quad (34)$$

Für $i = N_2$:

$$R_{N_2} = 0 \quad (35)$$

da

$$q \cdot c_{N_2} = q_0 \cdot c_{N_2,0} + q_S \cdot c_{N_2} \quad (36)$$

5.3.1.1 Kreislaufverhältnis

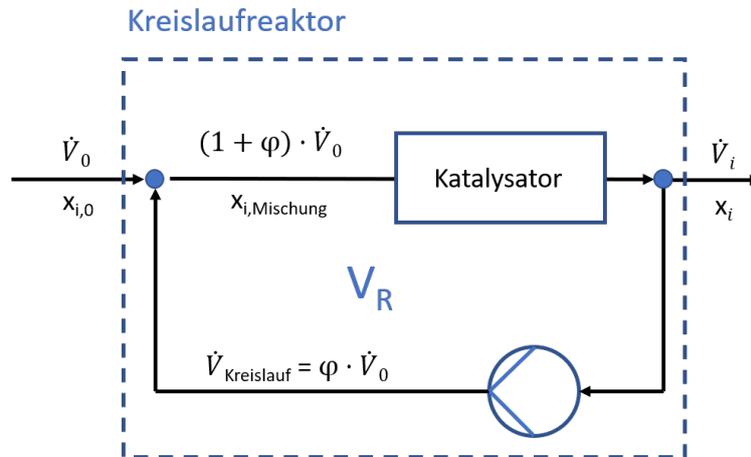


Abbildung 5.9: Prinzip eines Kreislaufreaktors mit innerer Rückführung. Darstellung der Zusammenhänge zwischen Zulauf-, Ablauf- und Kreislaufvolumenstrom und dem Kreislaufverhältnis φ [221].

Prinzipiell kann die Katalysatorschüttung im Kreislaufreaktor als Strömungsrohrreaktor mit Rückführung dargestellt werden (Abbildung 5.9). Um die Annahme der Gradientenfreiheit treffen zu können, muss die Konzentrations- und Temperaturänderung beim Passieren des Katalysators ausreichend klein sein (typischerweise unter 5 % des jeweiligen Wertes). Die Konzentrationsänderung wird bewirkt einerseits durch die Umsetzung am Katalysator und andererseits durch die beim Durchströmen eintretende Druckänderung. Aus diesem Grund muss ein Mindest-Kreislaufverhältnis erreicht werden. Das Kreislaufverhältnis φ ist das Verhältnis des im Kreislauf geführten Volumenstroms $\dot{V}_{Kreislauf}$ zum Eingangsvolumenstrom \dot{V}_0 (Gleichung 37).

$$\varphi = \frac{\dot{V}_{Kreislauf}}{\dot{V}_0} \quad (37)$$

Für den Grenzfall $\varphi = 0$ verhält sich ein Kreislaufreaktor wie ein Strömungsrohrreaktor. Bei einem theoretischen Kreislaufverhältnis von $\varphi = \infty$ wird das Verhalten eines ideal durchmischten Rührkesselreaktors erreicht.

Der in dieser Arbeit verwendete Differentialkreislaufreaktor wurde bereits durch Quicker grundlegend charakterisiert [216]. In Abwesenheit einer chemischen Reaktion wäre eine ideale Vermischung bereits bei einer Rotorfrequenz von 40 Hz erreicht.

Dies entspricht einem Kreislaufverhältnis von ca. 37. Bei einer gleichzeitig ablaufenden chemischen Reaktion ist ein höheres Kreislaufverhältnis nötig, um resultierende Konzentrationsgradienten zu minimieren. Dabei ist zu berücksichtigen, dass eine Erhöhung des Kreislaufverhältnisses ebenfalls zur Erhöhung des Druckverlustes über den Katalysator führt, was gleichzeitig zur Erhöhung von Konzentrationsgradienten führt. Die Bestimmung des mindestens erforderlichen Kreislaufverhältnisses wird im Folgenden nach der Methode von Luft und Herbertz [221] durchgeführt.

Mit Einführung des Umsatzgrades $X_i = 1 - \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{i,0}}$ folgt eine Beziehung zwischen der zulässigen relativen Konzentrationsabweichung Δn_i und dem zugehörigen Kreislaufverhältnis φ [216].

$$\Delta n_i = \frac{\dot{n}_{i,Mischung} - \dot{n}_i}{\dot{n}_{i,0}} = \frac{X_i}{1 + \varphi} \quad (38)$$

In diesem Zusammenhang ist jedoch auch die Betrachtung des Druckverlustes über den Katalysator von Bedeutung. Mit steigender Drehzahl nimmt der durch bzw. über den Katalysator geleitete Volumenstrom und somit auch der Druckverlust zu (Abbildung 5.10). Die dadurch hervorgerufene Druckabsenkung ist verbunden mit einer Verringerung der Partialdrücke und somit der Ausbildung eines Partialdruckgradienten. Daher ist es notwendig einen optimalen Betriebspunkt bzw. Betriebsbereich zu ermitteln, der sowohl die durch Reaktion als auch durch den Druckverlust erzeugten Konzentrationsänderungen berücksichtigt [216].

Zur experimentellen Bestimmung des Druckverlustes über den Katalysator wurde der in Kapitel 5.2.1 beschriebene Berty-Reaktor umgerüstet. Dazu wurden die Thermoelemente über und unter dem Katalysatorhalter entfernt und stattdessen Metallkapillaren eingeführt. Diese Kapillaren sind über ein U-Rohr miteinander verbunden. Somit kann der Druckverlust aus Gleichung 39 über die Höhenänderung des im U-Rohr befindlichen Fluids bestimmt werden.

$$\Delta p = \rho g h_{WS} \quad (39)$$

Dabei ist Δp die Druckänderung, ρ die Dichte des Fluids, g die Fallbeschleunigung und h_{WS} die gemessene Auslenkung der Wassersäule im U-Rohr. Bei bekannter Volumenstrom-Druckverlust-Kennlinie kann das Kreislaufverhältnis aus dem experimentell bestimmten Druckverlust ermittelt werden.

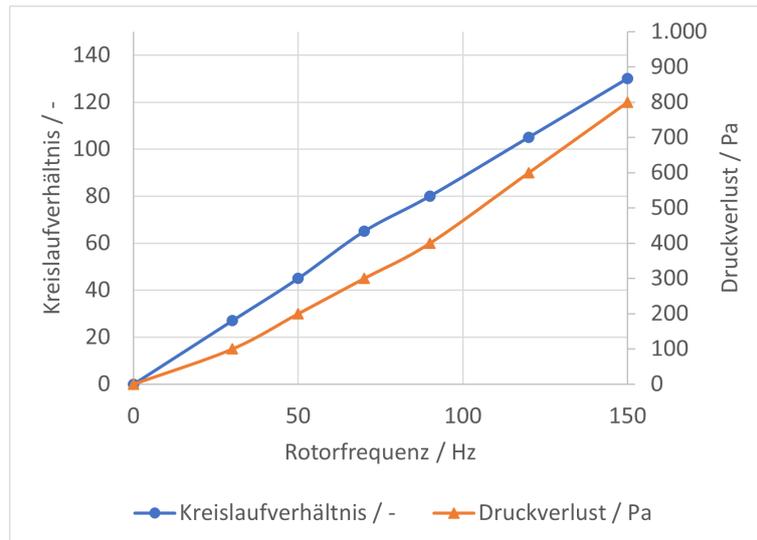


Abbildung 5.10: Abhängigkeit zwischen Kreislaufverhältnis und Druckverlust von der Rotorfrequenz. Modifiziert nach [216].

5.3.1.2 Kinetische Modellierung

Die kinetische Modellierung und Parameterschätzung anhand der im Kreislaufreaktor erhaltenen experimentellen Daten kann explizit oder implizit erfolgen [222]. Bei der expliziten Methode werden die experimentell am Reaktorausgang ermittelten Konzentrationen bzw. Stoffmengenströme direkt dazu verwendet die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten $R_{i,exp}(c_i, T)$ zu berechnen. Um die Regressionsgleichungen zur Schätzung der kinetischen Parameter zu erhalten, werden im nächsten Schritt die experimentellen Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten mit theoretischen, aus einem kinetischen Modell berechneten Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten, verglichen (Siehe Gleichung 40).

$$R_{i,exp}(c_i, T) \stackrel{!}{=} R_{i,sim}(c_i, T) \quad (40)$$

Dabei ergibt sich $R_{i,sim}(c_i, T)$ in Abhängigkeit der kinetischen Parameterschätzwerte. Die am Reaktorausgang bestimmten Messwerte der Molanteile x gehen dabei als Einstellvariablen in die Berechnung für $R_{i,sim}(c_i, T)$ ein. Anzumerken ist, dass dabei die Grundannahme verletzt wird, dass die Einstellvariablen nicht fehlerbehaftet sind, was aufgrund der experimentellen Ermittlung von x_i hier nicht zutrifft. Insbesondere bei der Parameterschätzung der Spezies mit geringen Partialdrücken sind größere

Abweichungen zu erwarten, die sich auf die Güte der Schätzwerte des gesamten Modells auswirken können.

Bei der impliziten Methode werden experimentelle und simulierte Werte getrennt betrachtet. Der wesentliche Unterschied ist, dass die Konzentrationen im Reaktor über die Stoffbilanzen des Kreislaufreaktors in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen und des kinetischen Modells ausgedrückt werden (anstatt der Verwendung der experimentellen Daten). Dies führt auf folgendes System von n gekoppelten nichtlinearen Gleichungen für die Molanteile x_i , das iterativ gelöst werden muss:

$$x_i - R_{i,sim}(c_i, T) \cdot \tau \cdot \frac{\mathbb{R} \cdot T}{p} - x_{i,0} = 0 \quad (41)$$

Mit $\tau = \frac{V_R}{\dot{V}_0}$ als Verweilzeit im Reaktor. Zur Lösung dieses Gleichungssystem wurde die MATLAB-Routine `fsolve` eingesetzt.

Die implizite Methodik führt zu genaueren Ergebnissen, die jedoch von der Güte der Startwerte abhängig sind [222]. Vor diesem Hintergrund wurde in dieser Arbeit zunächst die explizite Methode verwendet, um für die implizite Methode geeignete Startwerte zu generieren.

5.3.2 Mikrokanal-Strömungsreaktor (PFTR)

Ein mikrostrukturierter Kanal kann als Rohrreaktor (PFTR) aufgefasst werden. Durchströmte Rohrreaktoren können prinzipiell durch Zellen- oder Kontinuummodelle beschrieben werden. Bei der Anwendung des Zellenmodells wird der axial durchströmte Rohrreaktor in diskrete Volumina aufgelöst und als Kaskade kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktoren (CSTRs) beschrieben (Abbildung 5.11). Da es sich hier um eine heterogen katalysierte Reaktion handelt, die auf der Oberfläche der katalytischen Wandbeschichtung stattfindet, wird der Stoffübergang von der Gasphase zur Oberfläche der Katalysatorschicht berücksichtigt.

$$\dot{n}_{i, Film} = \left[\sum_i k_{ig} \cdot (c_i^*(x + dx) - c_i(x + dx)) \right] \quad (42)$$

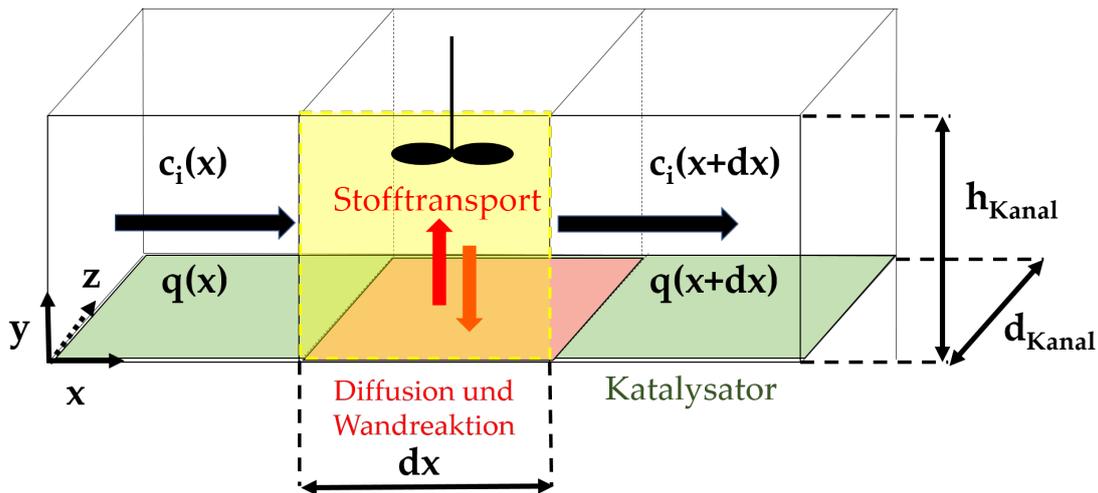


Abbildung 5.11: Modell eines mit Katalysator beschichteten Kanals als Kaskade diskreter CSTR-Elemente. Eine diffusiv zugängliche Katalysatorschicht wird von einem Gasgemisch überströmt.

Dabei ist c_i^* die Konzentration der Spezies i auf der Oberfläche der Katalysatorschicht.

Bezugnehmend auf Abbildung 5.11 lautet die Stoffbilanz der Komponente i innerhalb des ideal durchmischten Volumens oberhalb der Katalysatorschicht für den stationären Fall:

$$0 = q(x) \cdot c_i(x) - q(x + dx) \cdot c_i(x + dx) + j_i(x + dx) \cdot A \quad (43)$$

Mit dem in das betrachtete Volumen einströmenden Volumenstrom $q(x)$, dem ausströmenden Volumenstrom $q(x + dx)$, der Konzentration der Komponente c_i , dem diffusiven Stoffstrom j_i und der geometrischen Oberfläche A der Katalysatorschicht im Segment $[x, x + dx]$. Mit $A = d_{Schicht} \cdot dx$ und $q(x) = u(x) \cdot d_{Schicht} \cdot h_{Kanal}$ folgt:

$$0 = [u(x) \cdot c_i(x) - u(x + dx) \cdot c_i(x + dx)] \cdot h_{Schicht} \cdot h_{Kanal} + k_{ig} \cdot (c_i^*(x + dx) - c_i(x + dx)) \cdot d_{Schicht} \cdot dx \quad (44)$$

Dabei stellt $k_{ig} \cdot (c_i^*(x + dx) - c_i(x + dx))$ den diffusiven Stoffmengenstrom der Komponente i zwischen Katalysatorschicht und Gasphase dar. Die Konzentration c_i^* ist die Konzentration der Komponente i auf der Schichtoberfläche und k_{ig} ist der Stoffübergangskoeffizient.

5 Untersuchung der Semi-Hydrierung von Acetylen an intermetallischen Verbindungen

Für den gesamten Stoffmengenstrom von bzw. zu der Schicht gilt für ein ideales Gas und konstanten Druck folgender Zusammenhang mit der Änderung der Strömungsgeschwindigkeit zwischen den Stellen x und $x + dx$.

$$u(x + dx) \cdot d_{Schicht} \cdot h_{Kanal} = u(x) \cdot d_{Schicht} \cdot h_{Kanal} + \left[\sum_i k_{ig} \cdot (c_i^*(x + dx) - c_i(x + dx)) \right] \cdot d_{Schicht} \cdot h_{Kanal} \cdot \frac{\mathbb{R}T}{p} \quad (45)$$

Daraus folgt für die Strömungsgeschwindigkeit an der Stelle $x + dx$:

$$u(x + dx) = u(x) + \frac{dx}{h_{Kanal}} \cdot \frac{\mathbb{R}T}{p} \sum_i k_{ig} \cdot (c_i^*(x + dx) - c_i(x + dx)) \quad (46)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 46 in die Stoffbilanz folgt:

$$0 = u(x) \cdot [c_i(x) - c_i(x + dx)] - \frac{dx}{h} \cdot \frac{\mathbb{R}T}{p} \cdot \left[\sum_i k_{ig} \cdot (c_i^*(x + dx) - c_i(x + dx)) \right] \cdot c_i(x + dx) + k_{ig} \cdot (c_i^*(x + dx) - c_i(x + dx)) \cdot \frac{dx}{h} \quad (47)$$

Die Konzentration an der Oberfläche der Katalysatorschicht c_i^* ist durch Lösung der Materialbilanz für die Katalysatorschicht zugänglich:

$$0 = D_i \frac{d^2 c_i}{dy^2} + R_i(c_i(y), \rho_{Katalysator}, T) \quad (48)$$

Dies ist ein System n gewöhnlicher Differentialgleichungen 2. Ordnung, das sich durch Einführung der neuen Variablen $\hat{c}_i = \frac{dc_i}{dy}$ mit $i = 1, \dots, n$ in ein System von $2 \cdot n$ gewöhnlichen Differentialgleichungen überführen lässt.

$$\frac{d^2 c_i}{dy^2} = - \frac{R_i(c_i(y), \rho_{Katalysator}, T)}{D_{ie}} \quad (49)$$

bzw.

$$\frac{dc_i}{dy} = \hat{c}_i \quad (50)$$

$$\frac{d\hat{c}_i}{dy} = -\frac{R_i(c_i(y), \rho_{Katalysator}, T)}{D_{ie}} \quad (51)$$

Es gelten folgende Randbedingungen:

Für $y = 0$ (am Boden der Schicht): $\frac{dc_i}{dy}|_{y=0} = 0$

Für $y = d_{Schicht}$ (an der Schichtoberfläche):

Bei sehr großen Stoffübergangsraten gilt: $c_i|_{y=d_{Schicht}} = c_i(x + dx)$

Und im allgemeinen Fall: $D_{ie} \cdot \frac{dc_i}{dy}|_{y=d_{Schicht}} = k_{ig} \cdot (c_i(x + dx) - c_i^*(x + dx))$

Dabei ist c_i die Konzentration in der Schicht und c_i^* die Konzentration auf der Schichtoberfläche. D_{ie} beschreibt den effektiven Diffusionskoeffizienten der Komponente i in der Katalysatorschicht.

Im Rahmen der Simulation mit MATLAB wurde dieses Randwertproblem mit dem dort hinterlegten Löser *bvp4c* berechnet. Diese so erhaltenen Ergebnisse werden in Kapitel 5.5.3 dargestellt und diskutiert.

5.4 Semi-Hydrierung von Acetylen im Kreislaufreaktor

Im folgenden Unterkapitel werden die Ergebnisse der Experimente und Simulationen der Semi-Hydrierung von Acetylen im Kreislaufreaktor vorgestellt. In den Voruntersuchungen wurde das Kreislaufverhältnis bei Nutzung der Katalysatorhalter A und B abgeschätzt sowie der Reaktor auf Blindaktivität getestet. Anschließend werden die Ergebnisse der katalytischen Testung der ungeträgerten Katalysatorpartikel (Katalysatorhalter B) und der besputterten Netze (Katalysatorhalter A) präsentiert. Zuletzt wurde im Abgleich mit den experimentellen Daten eine Schätzung der kinetischen Parameter durchgeführt.

5.4.1 Vorversuche

Der Kreislaufreaktor nach Berty-Bauart besitzt eine innere Führung des Kreislaufgases. Da der Kreislaufstrom nicht direkt zugänglich ist, kann dieser nur abgeschätzt bzw. indirekt über die Druckdifferenz über den Katalysatorhalter berechnet werden.

Bei Festlegung einer zulässigen Konzentrationsabweichung von 1 % und einem Umsatzgrad von 50 % ergibt sich aus Gleichung 38 ein mindestens erforderliches Kreislaufverhältnis von:

$$\varphi_{min}^{\Delta c} = 49$$

In der praktischen Anwendung wurde das Kreislaufverhältnis über den Druckverlust über den Katalysator bestimmt.

Im Vorfeld der Druckverlustmessung im Reaktor wurde dazu die Volumenstrom-Druckverlust-Kennlinie des Katalysatorhalters bestimmt. Dafür wurden die besputterten Netze bzw. die keramischen Membranen in einer Vorrichtung eingespannt und mit einem definierten Volumenstrom beaufschlagt. Diese Apparatur ist so gebaut, dass der gesamte Gasstrom den Katalysatorhalter durchströmen muss. Über einen Druckaufnehmer kann der Druckunterschied innerhalb des Einsatzes gegenüber dem Umgebungsdruck bestimmt werden. Da die späteren Experimente bei einem Überschuss an Stickstoff durchgeführt wurden, erfolgten die Versuche zum Druckverlust in Näherung mit reinem Stickstoff.

Die ermittelte Volumenstrom-Druckverlust-Kennlinie für den Katalysatorhalter B bei 27 °C ist in Abbildung 5.12 gezeigt. Erwartungsgemäß nimmt der Druckverlust bei steigendem Stickstoffvolumenstrom zu. Ein Druckverlust von 1, 2 und 3 bar ist jeweils bei einem Volumenstrom von 1,0, 2,5 und 4,3 $lmin^{-1}$ erreicht. In Anbetracht des Mindestkreislaufverhältnisses von $\varphi = 49$ und des Eingangsvolumenstroms von 200 $mlmin^{-1}$ ergibt sich bei einer Reaktortemperatur von 200 °C ein Kreislaufstrom im Bereich von 17 $lmin^{-1}$. Für einen Volumenstrom von 17 $lmin^{-1}$ wäre ein zu überwindender Druckverlust in der Größenordnung von 5 bar zu erwarten.

Nach Installation der Kapillaren im Berty-Reaktor zur Bestimmung der Druckdifferenz über den Membranstapel wurden diese an ein mit Wasser ($\rho = 996,51 \text{ kgm}^{-3}$)

5 Untersuchung der Semi-Hydrierung von Acetylen an intermetallischen Verbindungen

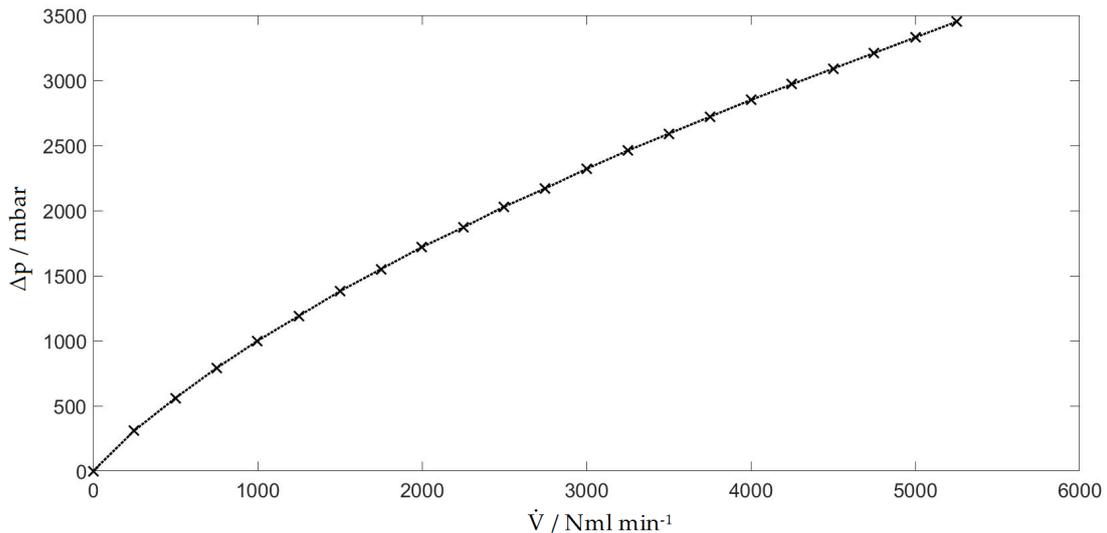


Abbildung 5.12: Volumenstrom-Druckverlust-Kennlinie eines Zweierstapels α -Al₂O₃-Membranen bei einer Durchströmung mit Stickstoff bei 27°C.

gefülltes U-Rohr angeschlossen. Die mit Hilfe von Gleichung 39 berechnete Druckdifferenz und deren Abhängigkeit von der Rotordrehzahl ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Es zeigt sich eine steigende Druckdifferenz in Abhängigkeit der Rotorfrequenz. Die über den Rotor aufgebaute Druckdifferenz ist allerdings mit weniger als 20 Pa, was einem Volumenstrom von etwa $5 \text{ ml}_N \cdot \text{min}^{-1}$ entspricht, deutlich zu klein um eine ausreichende Durchströmung der Membran sicherzustellen. Daher ist davon auszugehen, dass ein innerer Kurzschluss vorliegt und sich somit keine Kreislaufströmung ausbildet (Abbildung 5.14). Zur schnellen qualitativen Überprüfung dieser Versuchsergebnisse wurde der Membranstapel mit ausreichend GaPd₂/ α -Al₂O₃-Nanopartikeln beladen und ein katalytischer Testversuch durchgeführt. Es zeigte sich kein Umsatz an Acetylen. Dies bestätigt die Vermutung, dass der Membranstapel einen zu hohen Durchströmungswiderstand besitzt und somit diese Konfiguration unter Nutzung der eingesetzten Membranen nicht für die katalytische Testung der GaPd₂/ α -Al₂O₃-Nanopartikel geeignet ist.

Bei der Bestimmung des Druckverlustes des Edelstahlnetzes mittels U-Rohr konnte bei keiner der gewählten Drehzahlen ein Druckverlust detektiert werden. Daher erfolgte alternativ eine Abschätzung des Druckverlustes nach Idelchik [223]. Die ausführliche Berechnung findet sich im Anhang 7.10. Für $\varphi_{min} = 49$ bei 200°C wurde ein Druckverlust von 27 Pa ermittelt. Dies entspräche einem Anstieg der Wassersäule im

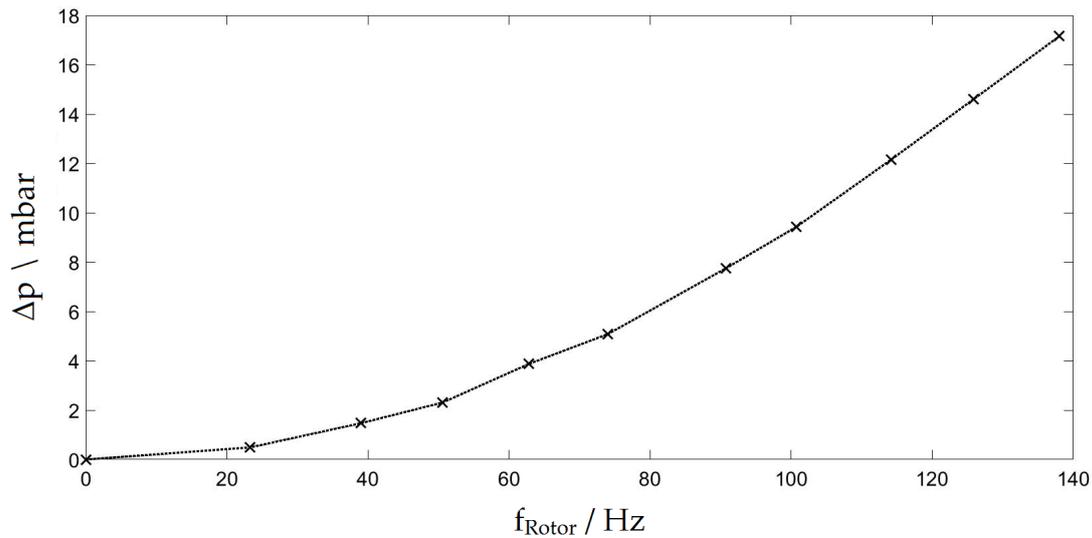


Abbildung 5.13: Druckdifferenz über zwei Al_2O_3 -Membranen in Abhängigkeit der Rotordrehzahl.

U-Rohr von 1,5 mm und liegt somit innerhalb der Messgenauigkeit des Systems.

Da der Druckverlust in Abhängigkeit der Rotordrehzahl mit dem gegebenen Messsystem nicht bestimmbar ist, wurde für die kinetischen Experimente die Rotorfrequenz auf 50 Hz festgelegt. Bei der Prüfung zum Idealverhalten (Kapitel 5.3.1.1) zeigte sich, dass bei dieser Drehzahl ein CSTR-Verhalten sichergestellt ist. Eine detaillierte Betrachtung der katalytischen Testung findet sich im nachfolgenden Kapitel.

Um wandkatalytische Reaktionen, die katalytische Aktivität des Metallnetzes und homogene Gasphasenreaktionen ausschließen zu können, wurden im Vorfeld Versuche zur Blindaktivität des Reaktors durchgeführt. Dabei wurde ein Gesamtvolumenstrom von 200 Nmlmin^{-1} bestehend aus 1 Vol.% Acetylen, 2 Vol.% Wasserstoff und 20 Vol.% Ethylen in Stickstoff bei einer Temperatur von 200°C dem Reaktor zudosiert. Es wurden keine der eingesetzten Spezies umgesetzt. Somit können Blindreaktionen ausgeschlossen werden.

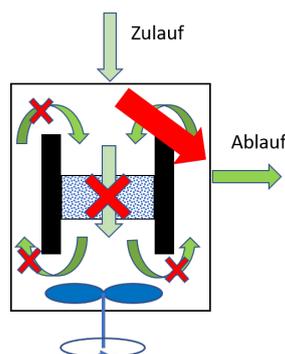


Abbildung 5.14: Kurzschlussströmung (roter Pfeil) zwischen Zu- und Ablauf des Kreislaufreaktors.

5.4.2 Gesputterte Netze

5.4.2.1 Langzeitverhalten

In Langzeitversuchen über 48 h wurde das Anfahrverhalten und die Stabilität der mit GaPd₂ besputterten Netze untersucht. Dabei wurde der Reaktor mit einem Volumestrom von 200 Nml min^{-1} beaufschlagt. Das Feedgas hatte eine Zusammensetzung von 1 Vol.% Acetylen, 2 Vol.% Wasserstoff und 20 Vol.% Ethylen in Stickstoff. In Abbildung 5.15 ist der zeitliche Verlauf des Umsatzgrades an Acetylen für verschiedene Reaktionstemperaturen dargestellt. In den ersten 1 - 2 h erfolgt ein deutlicher Anstieg des Umsatzgrades. Nach Durchschreiten eines Maximums fällt der Umsatzgrad wieder ab und erreicht einen linearen, langsam abfallenden Bereich. Dieses Verhalten wurde auch für Bulk- und Nano-GaPd₂ berichtet [66]. Der Effekt bei den gesputterten Schichten ist bei 140 °C am stärksten und bei 200 °C am schwächsten ausgeprägt. Ein Grund für dieses Verhalten könnte die temperaturabhängige Ausbildung von kohlenstoffhaltigen Spezies auf der Katalysatoroberfläche sein. In EDX-Untersuchungen konnte ein hoher Anteil an Oberflächenkohlenstoff von ca. 20 Gew.% nachgewiesen werden (siehe Tabelle 7.5). Im Folgenden wurden alle frischen, unverbrauchten und mit GaPd₂ besputterten Netze mindestens für 6 h bei 200 °C und entsprechender Gaszusammensetzung auf ein stabiles Umsatzniveau gebracht. Entsprechend resultiert eine verfügbare Zeitspanne von 6 - 36 h an Katalysatorlaufzeit (TOS) für die kinetischen Experimente.

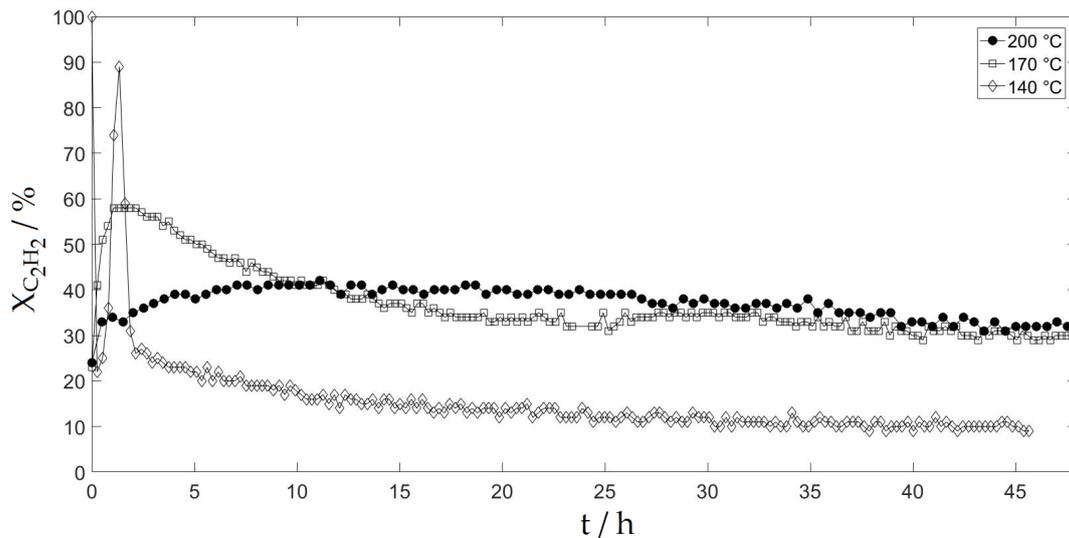


Abbildung 5.15: Anfahrverhalten von frischen unverbrauchten mit GaPd₂ besputterten Metallnetzen für verschiedene Reaktionstemperaturen.

5.4.2.2 Variation der Partialdrücke und der Temperatur

Nachfolgend werden die Ergebnisse der katalytischen Versuche der mit GaPd₂ besputterten Metallnetze präsentiert. Zur kinetischen Charakterisierung erfolgte eine Variation des Acetylen-, Ethylen- und Wasserstoffpartialdrucks bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von 100 - 200 °C. Eine Übersicht der verschiedenen Eduktgasmischungen ist in Tabelle 5.1 gegeben.

Variation des Acetylenanteils

Zur Untersuchung des Einflusses des Anteils an Acetylen bzw. des Acetylen-Wasserstoff-Verhältnisses auf die Semi-Hydrierung werden die Versuche 2-6 betrachtet (Tabelle 5.1). Dabei wurde der Acetylenanteil zwischen 0,05 und 2 mol.% variiert, die Ethylen- und Wasserstoffmolanteile konstant gehalten und der Stickstoffanteil entsprechend angepasst. Versuch 1 wurde nicht weiter berücksichtigt, da dort Vollumsatz von Acetylen stattfand.

In Abbildung 5.16 ist die Abhängigkeit der auf das Volumen des Kreislaufreaktors bezogene Acetylen-Verbrauchsgeschwindigkeit von der Temperatur für verschiede-

Tabelle 5.1: Zusammenstellung der unterschiedlichen Eduktstromzusammensetzungen für die kinetische Untersuchung von mit GaPd₂ besputterten Netzen im Kreislaufreaktor.

Versuchsnummer	Molanteile $x_{i,0}$ / %			
	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	H ₂	N ₂
1	0,05	20	2,0	77,95
2	0,25	20	2,0	77,75
3	0,50	20	2,0	77,50
4	1,00	20	2,0	77,00
5	1,50	20	2,0	76,50
6	2,00	20	2,0	76,00
7	1,00	20	3,5	75,50
8	1,00	20	3,0	76,00
9	1,00	20	1,5	77,50
10	1,00	20	2,0	77,00
11	1,00	10	2,0	87,00
12	1,00	15	2,0	82,00
13	2,00	15	2,0	81,00

ne Acetylenanteile im Zulauf dargestellt. Bei einer Temperatur von 100 °C fand keine Reaktion statt. Danach war ein exponentieller Zuwachs der Reaktionsrate erkennbar. Der Messpunkt bei 200 °C von Mischung 3 zeigt ein anscheinend abweichendes Verhalten, da der Anstieg der Reaktionsrate ab 170 °C deutlich schwächer ausgeprägt ist, als es eine exponentielle Zunahme erwarten ließe. Durch die Auftragung der jeweiligen Reaktionsrate in Abhängigkeit des Acetylen-Molanteils lässt sich dieser Effekt deuten. Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich mit Änderung des Acetylen-Molanteils auch die effektiven Molanteile von Wasserstoff und Ethylen ändern. In den Eduktgasmischungen 1-6 (siehe Tabelle 5.1) sind die zudosierten Wasserstoff- und Ethylenanteile gleich. Im Vergleich ist die Änderung der Wasserstoff- und Ethylenmolanteile geringer als die Änderung der Acetylenmolanteile während der Versuchsreihe. Aus Abbildung 5.17 ist ersichtlich, dass die Acetylen-Reaktionsrate ein Maximum durchläuft. Nach dem Erreichen des Maximums sinkt die Reaktionsrate erst schneller und dann langsamer wieder ab. Je nach Temperaturniveau verschiebt sich die Lage des Maximums. Ein weiterer Effekt ist, dass mit steigender Temperatur das absolute Maximum der Reaktionsrate ebenfalls zunimmt. Dies hat zur Konsequenz, dass bei hohen Temperaturen bereits kleine Änderungen des Acetylenanteils im Bereich des Maximums einen großen Einfluss auf die resultierende Reaktionsrate haben. In diesem Zusammenhang wird das abweichende Verhalten des Messpunkts

5 Untersuchung der Semi-Hydrierung von Acetylen an intermetallischen Verbindungen

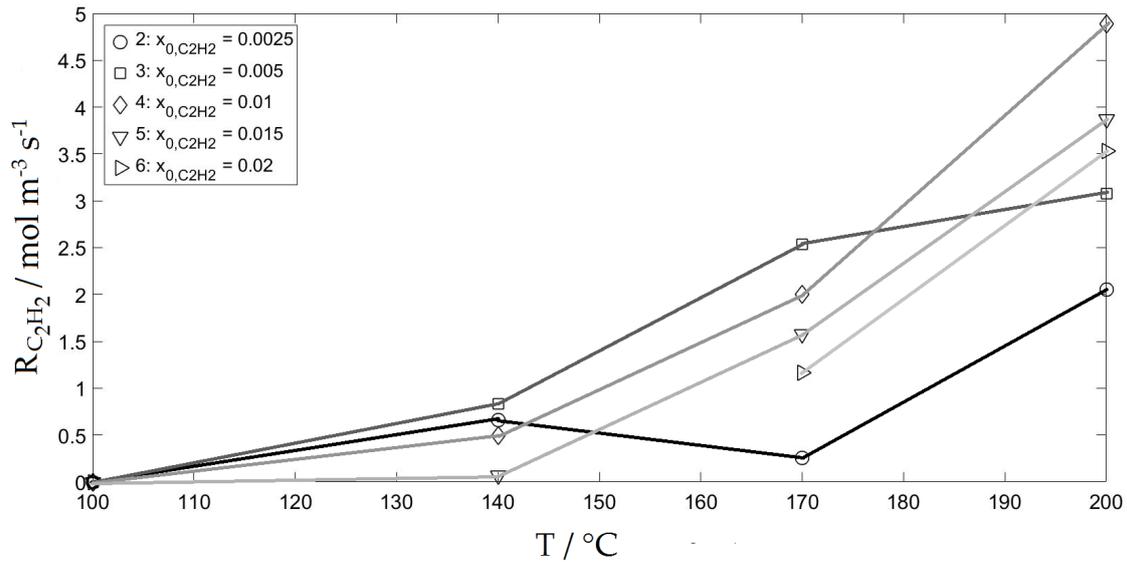


Abbildung 5.16: Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate für unterschiedliche Acetylenmolanteile im Bereich von 0,25 - 2 % im Feedstrom.

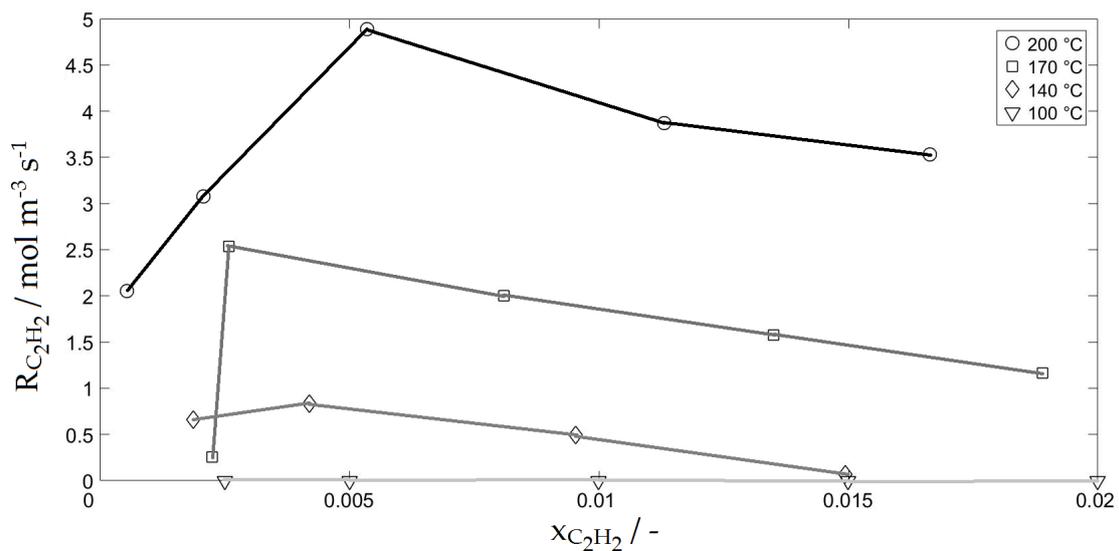


Abbildung 5.17: Abhängigkeit der Acetylen-Verbrauchsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Acetylen-Molanteilen im Feed für den Temperaturbereich 100 - 200 $^{\circ}\text{C}$. Aufgetragen ist die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von Acetylen über den Acetylenmolanteil am Rektorausgang.

bei 170 $^{\circ}\text{C}$ der Mischung 2 als Messfehler behandelt und nicht weiter berücksichtigt.

5 Untersuchung der Semi-Hydrierung von Acetylen an intermetallischen Verbindungen

Bei der Semi-Hydrierung von Acetylen an Pd/Al₂O₃-Katalysatoren wurde ebenso das Durchlaufen einer maximalen Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Acetylen-Anteils beobachtet. Dieses Phänomen lässt sich mit dem zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus begründen. Ein Reaktionsweg für die Semi-Hydrierung ist die Adsorption stöchiometrischer Mengen von Acetylen und Wasserstoff auf der Katalysatoroberfläche und der Reaktion beider Moleküle mit anschließender Desorption des gebildeten Ethylens (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus). Da Acetylen stärker als Wasserstoff an der Oberfläche adsorbiert, führt dies bei steigendem Acetylen-Anteil zur Wasserstoff-Verarmung der Oberfläche. Im Grenzfall sind alle aktiven Zentren mit Acetylen belegt. Dann erfolgt die Semi-Hydrierung ausschließlich über den Wasserstoff-Transfer-Mechanismus [13, 209].

Variation des Wasserstoffanteils

Bei den Versuchen 4 und 7-10 wurde der molare Wasserstoffanteil variiert. Die entsprechende Abhängigkeit der Reaktionsrate von Acetylen ist in Abbildung 5.18 dargestellt. In erster Näherung ist auf allen Temperaturniveaus ein linearer Zusammenhang 1. Ordnung zwischen der Reaktionsrate und dem Wasserstoffmolanteil erkennbar. Diese Abhängigkeit wurde ebenso für die Semi-Hydrierung an Pd/Al₂O₃-Katalysatoren beobachtet [224]. Die zunehmende Geradensteigung steht im Zusammenhang mit der exponentiellen Temperaturabhängigkeit der Stoßfaktoren.

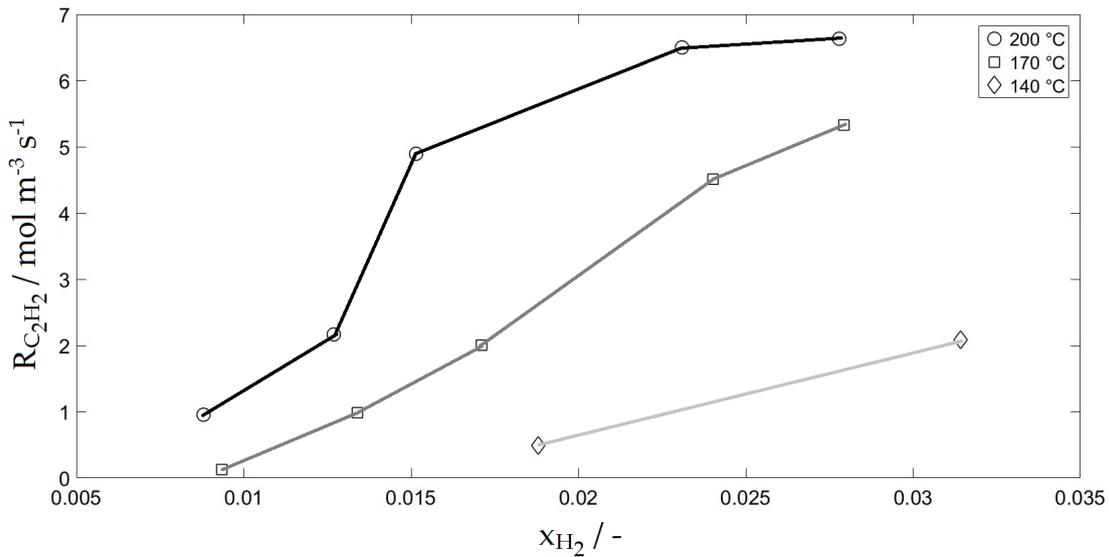


Abbildung 5.18: Abhängigkeit der Acetylen-Reaktionsrate bei unterschiedlichen Wasserstoffmolanteilen im Feed für den Temperaturbereich 140 - 200 °C. Aufgetragen ist die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von Acetylen über den Wasserstoffmolanteil am Reaktorausgang.

Variation des Ethylenanteils

Zur Untersuchung des Einflusses des molaren Ethylenanteils auf die Acetylen-Reaktionsrate wurden die Versuche 4 und 11-12 durchgeführt (Abbildung 5.19). Bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C zeigt sich keine Abhängigkeit der Reaktionsrate vom Ethylenanteil. Bei 170 °C deutet sich eine leichte Verminderung der Reaktionsrate bei steigendem Ethylenanteil an. Kein eindeutiger Trend kann bei einer Temperatur von 200 °C erkannt werden. Die eher vernachlässigbare Abhängigkeit des Ethylenanteils ist im Einklang mit dem in der Literatur beschriebenen Verhalten von Pd/Al₂O₃-Katalysatoren [224] und aufgrund des in allen Messpunkten vorherrschenden Überschusses an Ethylen zu erwarten gewesen.

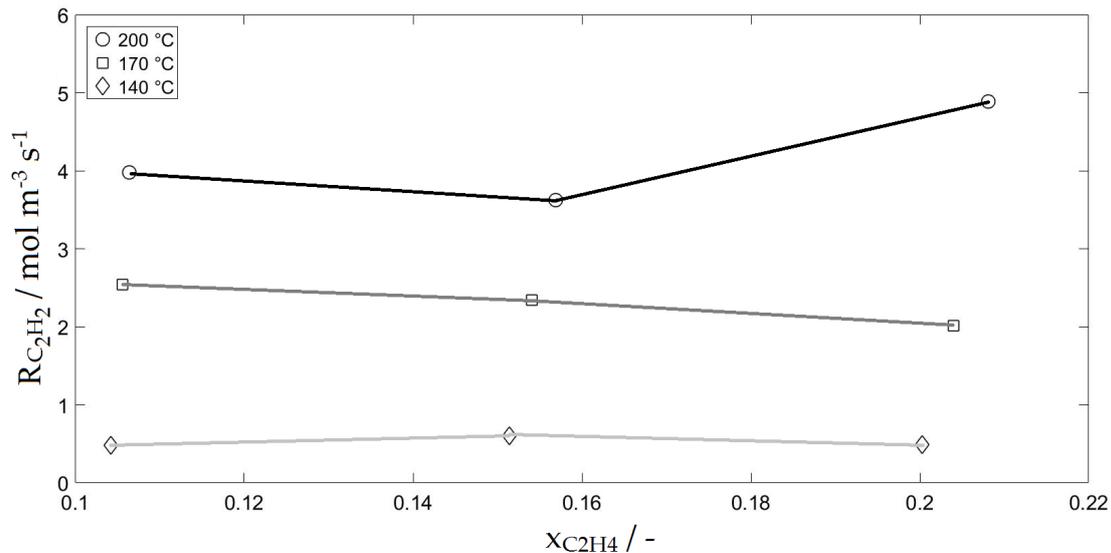


Abbildung 5.19: Abhängigkeit der Acetylen-Verbrauchsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Ethylenmolanteilen im Feed für den Temperaturbereich 140 - 200 °C. Aufgetragen ist die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von Acetylen über den Wasserstoffmolanteil am Reaktorausgang.

Unterdrückung der Ethan- und C4-Bildung

Bemerkenswert ist die Abwesenheit von Ethan im Produktstrom. Bei Untersuchungen zum katalytischen Verhalten von Bulk- und Nano-GaPd₂ als Festbett im Rohrreaktor war immer Ethan im Produktgasstrom nachweisbar [44, 3]. Um eine fehlerhafte Arbeitsweise der GC-Analyse auszuschließen wurde das Trennvermögen der Trennsäule bezüglich der C₂-Komponenten getestet. Eine Testgemisch aus Acetylen, Ethylen, Ethan und Stickstoff konnte dabei eindeutig und mit hoher Trennschärfe aufgetrennt werden, sodass eine Überlagerung der einzelnen Peaks auch für die Analysen des Produktgasgemisches ausgeschlossen werden kann. Obwohl die Nachweisgrenze des GCs für Ethan im unteren ppm-Bereich liegt, wurde zusätzlich exemplarisch das Massenspektrum des Produktgasgemisches bei der Testung von Mischung 4 bei 170 °C bestimmt. Auch mit dieser Methode war kein Ethan nachweisbar. Nach Borodzinski [13] befinden sich auf Palladium-Hydrierkatalysatoren A- und E-Sites, die präferiert Acetylen oder Ethylen adsorbieren können. Da keine detektierbaren Mengen Ethan gebildet werden, könnte dies auf eine sehr geringe Anzahl von E-

Sites auf gesputterten GaPd₂-Schichten hindeuten. Die Untersuchungen ergaben eine höhere Selektivität für die Semi-Hydrierung im Vergleich mit den von Armbrüster et al. verwendeten Bulk-GaPd₂-Katalysatorpartikeln [3, 4, 66]. Es ist denkbar, dass die kompakte, geschlossene und kantenarme Oberfläche der gesputterten Schicht zum einen weniger aktive Sites zur Verfügung stellt und zum anderen eher zur Ausbildung der kleinen A-Sites neigt. A-Sites katalysieren die Semi-Hydrierung von Acetylen zu Ethylen, welches danach desorbiert. Somit wird die weitere Hydrierung zu Ethan verhindert.

Neben den C₂-Verbindungen können in Neben- und Folgereaktionen auch C₄-Verbindungen gebildet werden. Diese sind mit der verwendeten GC-Konfiguration nicht nachweisbar. Das aufgenommene Massenspektrum zeigte keine Hinweise für die Bildung von C₄-Spezies. Bei Gültigkeit des Erklärungsansatzes für die Unterdrückung der Ethanbildung wäre es folgerichtig, dass ebenso weitere Nebenreaktionen nur noch sehr stark eingeschränkt ablaufen. Allerdings werden in der Literatur verschiedene Reaktionswege für die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe vorgeschlagen. Dabei existiert jedoch auch die Möglichkeit an den A-Sites langkettige Nebenprodukte zu bilden.

Ein weiterer Deutungsansatz resultiert aus dem hier verwendeten Differentialkreislaufreaktor und dem unterschiedlichen Adsorptionsverhalten der Edukte. Acetylen adsorbiert stark und bevorzugt an der Katalysatoroberfläche. Durch die ideale Vermischung im Reaktionsraum und die sehr kurzen Kontaktzeiten sind die Adsorptionsplätze stets mit Acetylenmolekülen belegt. Die nach der Semi-Hydrierung durch die Desorption des gebildeten Ethylens freiwerdenden Adsorptionsstellen werden erneut durch Acetylen belegt. Die Totalhydrierung bzw. Bildung höherer Kohlenwasserstoffe setzt jedoch die verlangsamte Desorption des gebildeten Ethylens bzw. dessen Readsorption voraus. Im Gegensatz zu dem hier verwendeten Reaktor stellen sich bei fortschreitender Hydrierung im Rohrreaktor bzw. im Festbett Konzentrationsgradienten ein. Dabei werden geringe Acetylenkonzentrationen erreicht, sodass die freigewordenen Adsorptionsplätze nun auch von Ethylen belegt bleiben können, was die Bildung von Ethan und höheren Kohlenwasserstoffen ermöglicht.

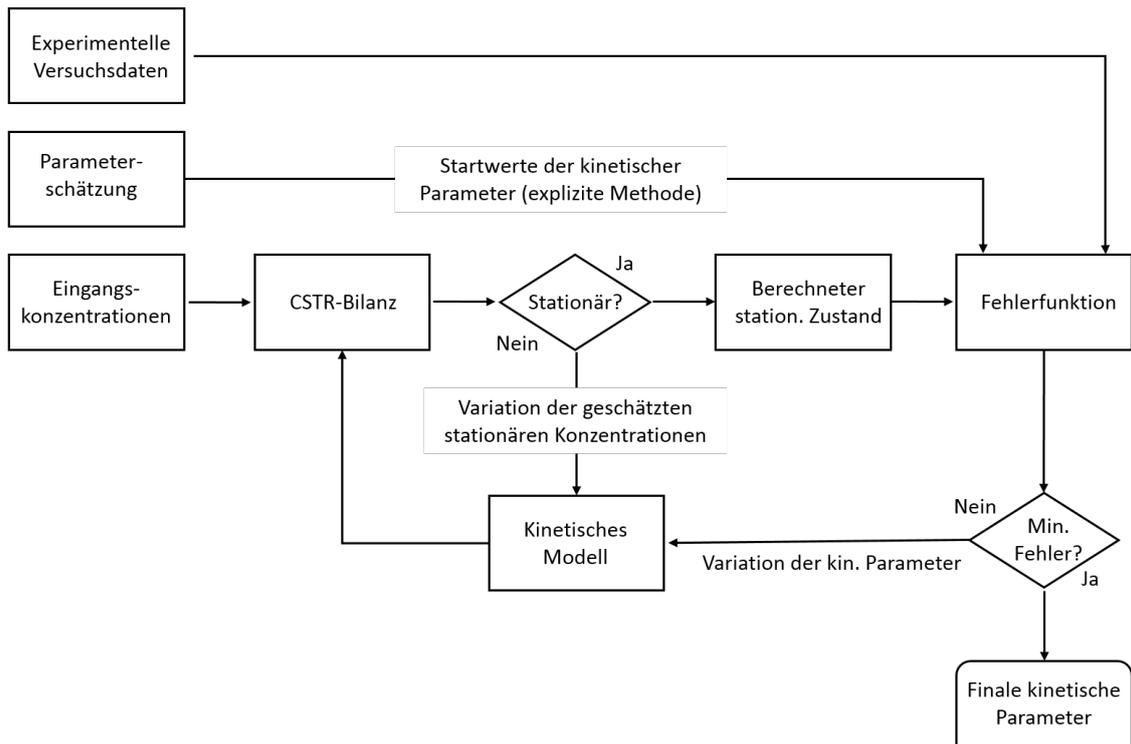


Abbildung 5.20: Programmschaltbild zur Parameterschätzung bei der Semi-Hydrierung von Acetylen im Differentialkreislaufreaktor.

5.4.3 Modellierung CSTR

In Kapitel 5.3.1.2 wurde bereits einführend auf die Vorgehensweise bei der Modellierung eingegangen. Im Rahmen der Modellierung werden zunächst kinetische Modelle herangezogen, die die Bildung und den Verbrauch der einzelnen Spezies beschreiben. Diese Kinetik wird dann im nächsten Schritt in die Bilanzgleichungen des entsprechenden Reaktormodells (hier: CSTR) eingesetzt. Dadurch wird ein Zusammenhang hergestellt zwischen: 1) den abhängigen Variablen, wie den Molenbrüchen oder den Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten im Reaktor, 2) den unabhängigen Variablen, wie dem Reaktorvolumen, der Temperatur zum Zeitpunkt 0, den Molenbrüchen am Reaktoreingang, sowie 3) den Parameterschätzwerten.

Abbildung 5.20 zeigt die für die Parameterschätzung verwendete Programmstruktur. Die Startwerte für die implizite Parameterschätzung wurden zunächst mit der expliziten Methode anhand der experimentellen Daten abgeschätzt. Diese werden initial an das Unterprogramm der Fehlerfunktion übergeben. Anschließend wird mit Hilfe der hinterlegten Kinetik der stationäre Zustand des CSTRs durch Lösen des nichtlinearen Gleichungssystems berechnet. Dabei wird aufgrund des sehr geringen Acetylenanteils am Gesamtvolumenstrom die Annahme getroffen, dass die Reaktion unter Volumenkonstanz abläuft. Im nächsten Schritt werden die für den stationären Zustand berechneten Konzentrationen mit den experimentell bestimmten Konzentrationen verglichen (Gleichung 40) und mit den abgeschätzten individuellen Messfehlern der einzelnen Komponenten gewichtet (Siehe Anhang 7.13). Im Rahmen der Regression wurden die kinetischen Parameter solange angepasst, bis sich ein minimaler Restfehler eingestellt hat.

5.4.3.1 Kinetisches Modell

Die Modellierung wurde auf Basis der von Borodzinski und Cybulski vorgeschlagenen Kinetik durchgeführt [209]. Da in den Experimenten kein Ethan nachgewiesen werden konnte, wurde der Reaktionspfad der vollständigen Hydrierung nicht berücksichtigt.

5 Untersuchung der Semi-Hydrierung von Acetylen an intermetallischen Verbindungen

Semi-Hydrierung von Acetylen (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus)

$$r_1 = \frac{k_1(T) p_{C_2H_2} p_{H_2}}{(1 + K_{C_2H_2}^A p_{C_2H_2})^2} \quad (52)$$

Semi-Hydrierung von Acetylen (Wasserstofftransfer-Mechanismus)

$$r_2 = \frac{k_2(T) p_{C_2H_2} p_{H_2}}{(1 + K_{C_2H_2}^A p_{C_2H_2})} \quad (53)$$

Bildung von C₄H₆-Kohlenwasserstoffverbindungen (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus)

$$r_3 = \frac{k_3(T) p_{C_2H_2}^2 p_{H_2}}{(1 + K_{C_2H_2}^A p_{C_2H_2})^3} \quad (54)$$

Mittels Arrheniusansatz folgt für die Stoßfaktoren $k_i(T)$ und die Adsorptionsgleichgewichtskonstante $K_{C_2H_2}^A(T)$:

$$k_i = k_{i,\infty} \exp \left\{ -\frac{E_{Ai}}{RT} \right\} \quad (55)$$

$$K_{C_2H_2}^A = k_{C_2H_2,\infty} \exp \left\{ -\frac{E_{A,C_2H_2}}{RT} \right\} \quad (56)$$

Die Aktivierungsenergie E_{Ai} , die Adsorptionsenthalpie E_{A,C_2H_2} sowie die Stoßfaktoren $k_{i,\infty}$ und $k_{C_2H_2,\infty}$ gehen als Schätzparameter in die Simulation ein.

Weiterhin wurde eine Parametertransformation vorgenommen, um die häufig beobachtete, durch die Nichtlinearität der Arrhenius-Beziehung versuchte Scheinkorrelation zwischen den Stoßfaktoren und den jeweiligen Aktivierungsenergien zu vermeiden:

$$E_j^* = \frac{E_{Aj}}{RT_{Ref}} \quad (57)$$

Dabei ist T_{Ref} eine Referenztemperatur im betrachteten Temperaturbereich, die auf $T_R = 423,15 \text{ K}$ festgelegt wurde. Um negative Werte für den Stoßfaktor auszuschließen sowie die Schwankungsbreite der Werte zu verkleinern, wurde außerdem der Stoßfaktor analog Zander et al. transformiert [225]:

$$k^* = \ln(k_{i,\infty}) - \frac{E_{A_i}}{RT_R} \quad (58)$$

$$K_{C_2H_2}^{A,*} = \ln(k_{j,\infty}) - \frac{E_{A_j}}{RT_R} \quad (59)$$

5.4.3.2 Ergebnisse der Parameterschätzung

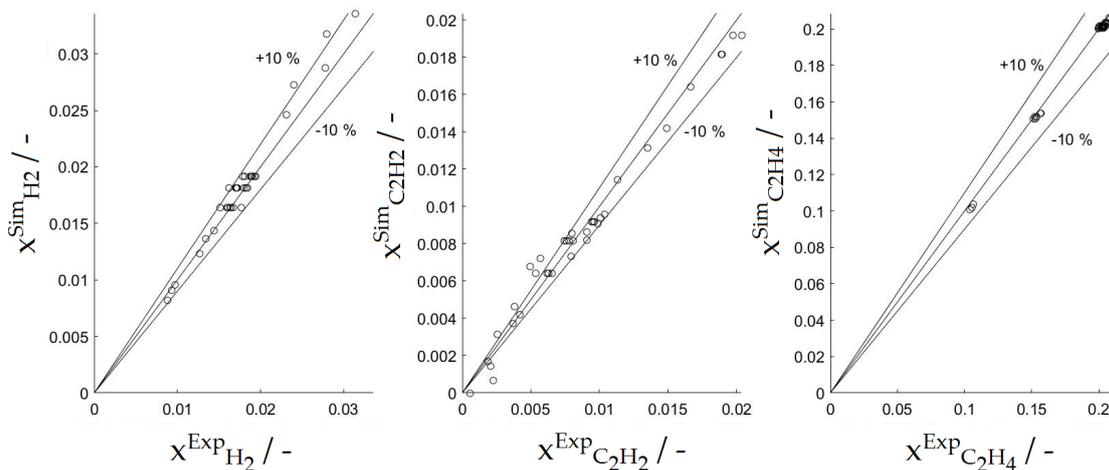


Abbildung 5.21: Paritätsdiagramme für die Wasserstoff-, Acetylen- und Ethylenanteile unter Berücksichtigung eines Langmuir-Hinshelwood- und Wasserstofftransfer-Mechanismus.

Da experimentell keine C₄-Kohlenwasserstoffe nachweisbar waren, wurde diese Nebenreaktion im Folgenden nicht berücksichtigt. Die mit den geschätzten Parametern berechneten Konzentrationen weisen im Vergleich mit den experimentellen Daten eine geringe Abweichung von $\pm 10 \%$ auf (Abbildung 5.21). Die statistische Bewertung der geschätzten Parameter macht jedoch deutlich, dass nicht alle Parameterschätzwerte im statistischen Sinn signifikant sind. Die statistische Überprüfung der Schätzung hatte zum Ergebnis, dass die Semi-Hydrierung über den Wasserstofftransfer-Mechanismus keinen signifikanten Einfluss besitzt (Siehe Tabellen 5.2 und

5.3). Aufgrund von Singularitäten in der Jacobimatrix konnten keine linearisierten Vertrauensintervalle für die Parameter berechnet werden. Daraufhin wurde die Parameterschätzung erneut, ausschließlich für die Semi-Hydrierung über den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus durchgeführt. Die zugehörigen Paritätsdiagramme für die experimentellen und berechneten Molanteile von Wasserstoff, Acetylen und Ethylen sind in Abbildung 5.22 dargestellt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell ermittelten Werten mit einer Abweichung von $\pm 10\%$. Die nach der Rücktransformation erhaltenen kinetischen Parameter sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Die Aktivierungsenergien liegen mit 71 kJmol^{-1} für die Reaktion und mit -38 kJmol^{-1} für die Acetylen-Adsorption im Bereich der in der Literatur bekannten Werte [70]. Die Korrelationsmatrix (Tabelle 5.5) zeigt eine Korrelation ($-0,953$) zwischen $k_{\infty,A}$ und der Adsorptionenthalpie von Acetylen. Das Konfidenzintervall für die Aktivierungsenergie des Adsorptionsgleichgewichtes deutet einen nicht signifikanten Zusammenhang an. Es wurde eine Restfehlersumme von 201,4 ermittelt.

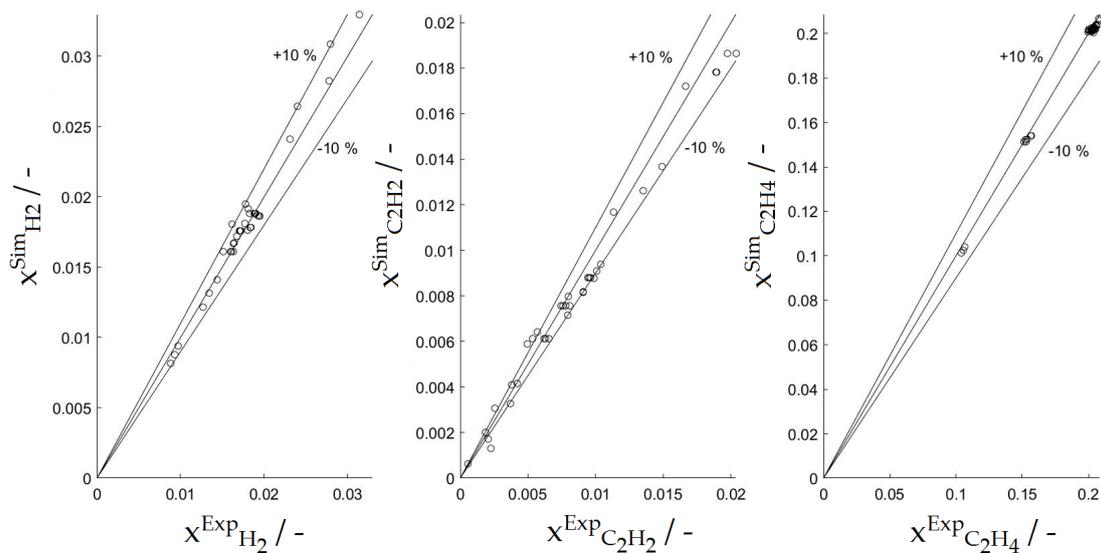


Abbildung 5.22: Paritätsdiagramme für die Wasserstoff-, Acetylen- und Ethylenanteile unter Berücksichtigung eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus.

5 Untersuchung der Semi-Hydrierung von Acetylen an intermetallischen Verbindungen

Tabelle 5.2: Schätzung der berechneten Parameter mit individuellen linearisierten Vertrauensintervallen für die Semi-Hydrierung von Acetylen unter Berücksichtigung eines Langmuir-Hinshelwood- und Wasserstofftransfer-Mechanismus.

$K_{C_2H_2}^A$		k_1		k_2	
K^*	E_A^*	k^*	E_A^*	k^*	E_A^*
15 ± 471	-58 ± 4314	1 ± 975	-191 ± 100000	7 ± 471	70 ± 4316

Tabelle 5.3: Darstellung der Korrelationskoeffizienten der transformierten kinetischen Parameter für die Semi-Hydrierung von Acetylen unter Berücksichtigung eines Langmuir-Hinshelwood- und Wasserstofftransfer-Mechanismus.

	$K_{C_2H_2}^A$		k_1		k_2	
	k_A^*	$E_{A,A}^*$	k_1^*	$E_{A,1}^*$	k_2^*	$E_{A,2}^*$
k_A^*	1	-0,529	-0,051	0,049	1	-0,529
$E_{A,A}$	0	1	-0,022	0,066	-0,529	1
k_1^*	0	0	1	0,755	-0,051	-0,023
$E_{A,1}$	0	0	0	1	0,050	0,065
k_2^*	0	0	0	0	1	-0,529
$E_{A,2}$	0	0	0	0	0	1

Tabelle 5.4: Rücktransformierte kinetische Parameter für die Semi-Hydrierung von Acetylen an mit GaPd₂ besputterten Metallnetzen im Kreislaufreaktor unter Berücksichtigung eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus.

k_1		$K_{C_2H_2}^A$	
$k_\infty / kmol m^{-3} s^{-1} Pa^{-2}$	$E_A / kJ mol^{-1}$	K_∞ / Pa^{-1}	$E_A / kJ mol^{-1}$
1,4	71 ± 68	31	-38 ± 89

Tabelle 5.5: Darstellung der Korrelationskoeffizienten der transformierten kinetischen Parameter für die Semi-Hydrierung von Acetylen unter Berücksichtigung eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus.

	$K_{C_2H_2}^A$		k_1	
	$k_{\infty,A}$	$E_{A,A}$	$k_{\infty,1}$	$E_{A,1}$
$k_{\infty,A}$	1	-0,953	0,941	-0,868
$E_{A,A}$	0	1	-0,899	0,935
$k_{\infty,1}$	0	0	1	-0,929
$E_{A,1}$	0	0	0	1

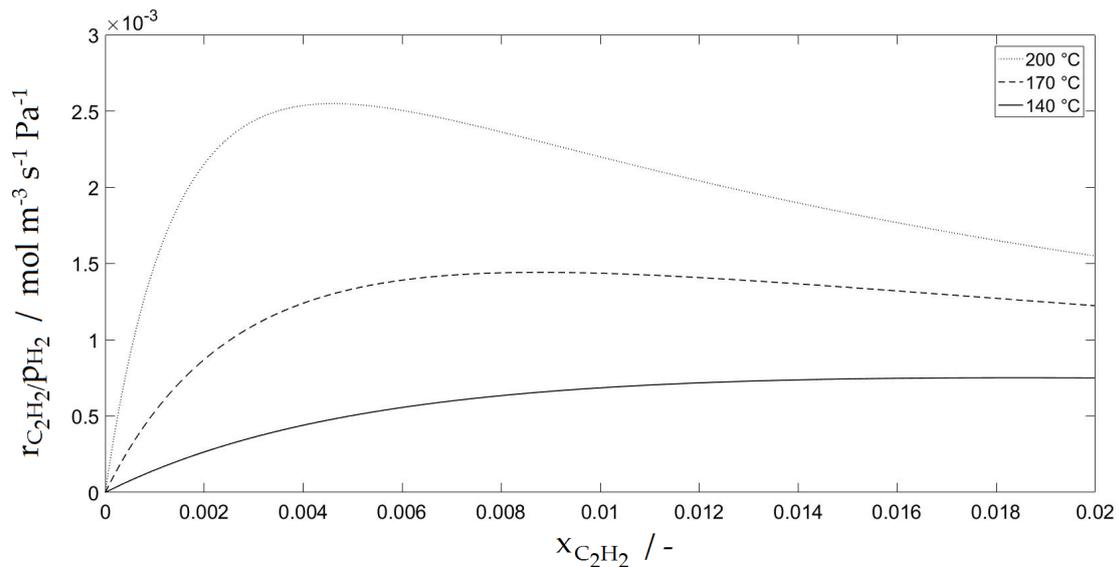


Abbildung 5.23: Aus der Simulation des CSTR erhaltener Zusammenhang zwischen der Reaktionsrate und dem molaren Acetylenanteil.

5.4.3.3 Diskussion der Modellabweichung

Die in der Adsorptionsgleichgewichtskonstante enthaltene Adsorptionenthalpie hat einen Einfluss auf die Lage des Maximums der Acetylenreaktionsgeschwindigkeit. Mithilfe der geschätzten Parameter wurde die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von dem molaren Acetylenanteil berechnet (Abbildung 5.23). Wie auch experimentell bestätigt, wird mit zunehmendem Acetylenanteil ein Maximum durchlaufen. Ein Unterschied zu den experimentellen Werten ist jedoch, dass mit sinkender Temperatur das Maximum deutlich schwächer betont wird. Bei der Wertung dieser Beobachtung ist zu berücksichtigen, dass sich im Experiment neben dem Acetylenanteil auch die Partialdrücke der anderen Komponenten ändern, wohingegen diese bei der Simulation konstant waren. Beim Temperaturniveau von 140 °C findet keine Ausbildung eines Maximums statt. Die Verringerung der Ausprägung des Maximums steht im Zusammenhang mit dem in der Simulation implementierten Arrhenius-Ansatz der Adsorptionsgleichgewichtskonstante.

5.5 Semi-Hydrierung von Acetylen im mikrostrukturierten Reaktor

In diesem Kapitel werden die katalytischen Ergebnisse der im mikrostrukturierten Reaktor getesteten gedruckten und gesputterten GaPd₂-Schichten dargestellt. Besonderes Interesse gilt hierbei der Überprüfung der Übertragbarkeit der im Kapitel 5.4.3 zum Kreislaufreaktor beschriebenen Kinetik auf die unterschiedlichen katalytischen Systeme.

Die Testung der bedruckten und besputterten mikrostrukturierten Folien (Siehe Kapitel 3 und 4) erfolgte am MPI CPfS. Eine detaillierte Beschreibung und Analyse der katalytischen Ergebnisse kann bei Zimmermann nachgelesen werden [136]. Weiterhin wurden die experimentellen Ergebnisse der Testung der gedruckten und gesputterten Schichten im Rahmen zweier wissenschaftlicher Veröffentlichungen publiziert [135, 226].

5.5.1 Gesputterte Schichten

Testung der mit GaPd₂ besputterten Mikrokanäle

Die mit GaPd₂ besputterten Folien wurden zuerst ohne weitere Vorbehandlung in der Semi-Hydrierung von Acetylen getestet. Es zeigte sich ein sehr hoher Umsatz von 90 % bei einer Selektivität für die Semi-Hydrierung von 20 %. Damit liegen die Ergebnisse im Bereich derer, die für auf Al₂O₃ geträgerte Palladium-Katalysatoren bekannt sind [66]. Wie bei den gedruckten Schichten wurde auch hier eine Reduktion in 5 % Wasserstoff bei 723 K für 4 h durchgeführt [135]. Die Vorreduktion der besputterten Folie führte zu einem Anstieg der Selektivität auf 73 % bei einem Acetylenumsatz von 82 %. Dies entspricht dem Bereich der für Bulk-GaPd₂ berichteten Werte [66].

Da das vollständige Besputtern einer kompletten mikrostrukturierten Folie zu sehr hohen Umsätzen führte und für kinetische Untersuchungen moderate Umsatzniveaus Voraussetzung sind, wurden im Folgenden die nur teilweise besputterten Mikrostrukturfolien getestet. Die Verkleinerung der besputterten Kanaloberfläche erfolgte wie in Kapitel 4.2 beschrieben durch das Aufbringen von Masken.

Die katalytische Testung von gesputterten Schichten, die sich ausschließlich in der Schichtdicke unterscheiden, zeigte eine gleiche spezifische oberflächenbezogene Aktivität im Bereich von $8,5 \text{ mol}_{\text{C}_2\text{H}_2} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Dies verdeutlicht noch einmal, dass die Semi-Hydrierung von Acetylen an planaren, unporösen Sputterschichten lediglich an der äußeren Oberfläche der Schicht abläuft. Im Vergleich mit gedrucktem GaPd₂/ α -Al₂O₃ [135] und Nano-GaPd₂ [66], zeigen die gesputterten GaPd₂-Schichten eine um den Faktor 69 bzw. 30 höhere spezifische oberflächenbezogene Aktivität. Dies lässt sich zum einen auf geometrische Gründe zurückführen. Im Fall von nanopartikulären GaPd₂/ α -Al₂O₃ können Katalysatorpartikel innerhalb von Agglomeraten nicht zugänglich sein. Gleichzeitig schirmen die inerten α -Al₂O₃-Partikel die aktiven Pd-Zentren teilweise ab. Zum anderen hat auch die Oberflächenkonfiguration einen Einfluss auf die katalytische Aktivität. Es ist anzunehmen, dass die gesputterten Schichten ähnlich wie Bulk-GaPd₂ eine sehr gleichmäßig ausgebildete Kristallstruktur aufweisen, bei der die aktiven Pd-Zentren sterisch nicht gehindert sind. Im

Gegensatz dazu zeigen GaPd₂-Nanopartikel auf der Oberfläche eine zerrüttete Kristallstruktur, die oxidische Inseln und weitere Defekte aufweisen [227]. Dies trägt zu den vergleichsweise geringeren oberflächenbezogenen Aktivitäten bei.

Testung der mit Al₁₃Fe₄ besputterten Mikrokanäle

Für eine vollständig besputterte Folie ergab sich ohne einen vorgelagerten Reduktionsschritt ein Umsatz an Acetylen von 2,2 % und eine Selektivität von 73 - 92 %. Die hohe Streuung bei der Selektivität ist begründet in der Ungenauigkeit, mit der die geringen Umsätze bestimmt werden konnten, die in die Berechnung der Selektivität einfließen. Bei der erneuten Testung nach einer Reduktion bei 1123 K für 10 min wurden für die Schicht Umsätze von 2,5 % und Selektivitäten von 69-81 % bestimmt. Die spezifische Aktivität von $0,7 \text{ mol}_{\text{C}_2\text{H}_2} \text{ mol}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ist etwa um den Faktor 3 kleiner als die für Al₁₃Fe₄ in der Literatur beschriebene Aktivität von $2,3 \text{ mol}_{\text{C}_2\text{H}_2} \text{ mol}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ [39]. In Kapitel 4.4 wurde bereits gezeigt, dass weder einphasige Schichten noch Al₁₃Fe₄ via DC Magnetron Sputtern erzeugt werden konnten. Auf diesen Umstand werden die ungenügenden katalytischen Ergebnisse zurückgeführt, da die Grundlage für die vorteilhaften Eigenschaften intermetallischer Katalysatoren das Vorliegen der richtigen kristallographischen Phase (einphasig) ist.

5.5.2 Gedruckte Schichten

Die in Kapitel 3 gedruckten Systeme wurden hinsichtlich ihres katalytischen Verhaltens getestet. Dabei wurden folgenden drei unterschiedlichen Beschichtungen durchgeführt:

- Druck von GaPd₂ direkt in die blanken Mikrokanäle
- Druck einer α -Al₂O₃ Stützschrift, auf die nachträglich GaPd₂ gedruckt wurde
- Druck von GaPd₂/ α -Al₂O₃

(1) Testung der in blanke Kanäle gedruckten GaPd₂-Nanopartikel

Die katalytische Versuche der mit GaPd₂ bedruckten Folien ergaben nach 20 h einen Umsatz von 55 % bei einer geringen Selektivität für die Semi-Hydrierung von 25 %. Dieses Verhalten ähnelt dem von auf Al₂O₃ geträgerten reinen Palladiumpartikeln [66]. Es wurde angenommen, dass die Oxidation der Katalysatoroberfläche der Grund für die verminderte Selektivität im Vergleich zu Nano-GaPd₂ ist. Bulk-GaPd₂ ist unempfindlich gegenüber der Oxidation bei Handhabung an Luft. Da Nano-GaPd₂ durch eine deutlich erhöhte Aktivität charakterisiert ist, könnte somit auch eine Oxidation an Luft schneller ablaufen [45, 66, 228]. Um die potenzielle inhibierende Oxidschicht zu entfernen, wurden die bedruckten Folien in 5 Vol. % Wasserstoff bei 723 K für 4 h lang reduziert. Die anschließende katalytische Testung zeigte eine deutlich gesteigerte Selektivität von 85 %. Im Gegenzug sank der Umsatz von 55 % auf 24 %. Es ist wahrscheinlich, dass aufgrund der hohen Temperatur die ursprünglich fein auf der Kanaloberfläche verteilten GaPd₂-Partikel gesintert sind. Dies führt zu einer Oberflächenverkleinerung des Katalysators was einen Beitrag zum Aktivitätsrückgang liefert. Die Selektivität der reduzierten Folie liegt mit 85 % über den für Bulk-GaPd₂ typischen Selektivitäten im Bereich von 75 % bei Umsätzen von 90-95 % [66, 228].

(2) Testung der auf eine Al₂O₃-Stützschiicht gedruckten GaPd₂-Nanopartikel

Die initialen Selektivitäten der unreduzierten bedruckten Folie lag hier nach 20 h mit 36 % etwas höher im Vergleich mit der auf die blanken Kanäle gedruckten Schicht (Siehe (1)). Eventuell war die Oxidation der GaPd₂-Partikel schwächer ausgeprägt, da diese auf eine poröse α -Al₂O₃-Stützschiicht gedruckt wurden. Nach der Reduktion der Schicht wie in (1) zeigte sich erneut eine deutliche Absenkung des Umsatzes von 72 % auf 29 %. Gleichzeitig konnte ein Anstieg der Selektivität auf 80 % beobachtet werden. In erster Näherung verhalten sich somit die Versuche (1) und (2) ähnlich.

(3) Testung des geträgerten Systems GaPd₂/ α -Al₂O₃

Die Testung der gedruckten, mit GaPd₂ beladenen sphärischen α -Al₂O₃-Partikel zeigte einen Umsatzrückgang von 75 % auf 20 % innerhalb der ersten 5 h Reaktionszeit. Es wurde vermutet, dass dieses Verhalten auf die unvollständige Trocknung der Schicht nach dem Druckvorgang zurückzuführen ist. Die in den Schichtzwischenräumen befindlichen Lösemittelrückstände zersetzen sich während der fortschreitenden Reaktionsdauer. Die dabei entstehenden kohlenstoffhaltigen Ablagerungen würden dann

zur Blockierung der aktiven Oberflächenplätze führen. Die Katalysatorleistung konnte durch die Reduktion des Katalysators nicht verbessert werden. Dies ist ein zusätzliches Indiz dafür, dass bei diesem System die Deaktivierung nicht durch eine Oxidschicht, sondern durch Kohlenstoffablagerungen hervorgerufen wurde. Im Folgenden wurden frisch bedruckte Reaktionsfolien im Vakuum erhitzt, um eine vollständige Verdampfung des vermeintlich auf den Schichtpartikeln vorhandenen dünnen Lösemittelfilms zu unterstützen. Um eine Zersetzung des Lösemittels zu verhindern, wurde die Temperatur in kleinen Schritten erhöht. Anschließend wurden die Folien in der Semi-Hydrierung getestet. Es wurden initiale Werte für den Umsatz von 92 % erreicht, die auch während der gesamten Reaktionszeit stabil blieben. Die Selektivität für die Bildung von Ethylen lag bei 76 % und somit im Bereich der Selektivität von Bulk-GaPd₂ [66, 228]. Obwohl die Gesamtmenge an GaPd₂ geringer war als bei (1) und (2) wurde hier ein deutlich erhöhter Umsatz gemessen. Die Konfiguration GaPd₂/α-Al₂O₃ zeigt eine ca. 90-fach größere Aktivität als Bulk-GaPd₂ [66].

Ein Vergleich der Aktivitäten und Selektivitäten aller gedruckten Systeme untereinander und mit Literaturwerten ist in Abbildung 5.24 dargestellt. Die gedruckten Systeme zeigen alle eine sehr hohe Selektivität für die Semi-Hydrierung von Acetylen. Während die reduzierten Systeme eine Aktivität besitzen, die etwas über den Werten für Bulk-GaPd₂ liegt, zeigt das System GaPd₂/α-Al₂O₃ eine deutlich erhöhte Aktivität von $480 \text{ mol}_{\text{C}_2\text{H}_2} \text{ mol}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, die mit der Aktivität von Nano-GaPd₂ vergleichbar ist. Dies zeigt, dass auf der Oberfläche der gedruckten Schicht Form und Eigenschaften der GaPd₂-Nanopartikel erhalten bleiben. Gedrucktes GaPd₂/α-Al₂O₃ zeigt mit 76 % eine höhere Selektivität im Vergleich zu Nano-GaPd₂, das durch Werte im Bereich von 60 - 66 % charakterisiert ist. Ein Grund dafür könnte die modifizierte Herstellungsroutine der Nanopartikel sein, die für die Formulierung der GaPd₂-haltigen Tinten angewandt wurde: Durch die Wahl einer höheren Auslagerungstemperatur wurde die Ausbildung von besser auskristallisierten intermetallischen Partikeln unterstützt. Dies führt zu einer höheren Anzahl von definierten aktiven Zentren und somit einer Verbesserung der Selektivität.

Die Selektivität für die Bildung von C₄H_x beträgt für alle gedruckten Systeme zwischen 7 und 10 % und stimmt mit den Werten, die für Bulk-GaPd₂ bestimmt wurden überein.

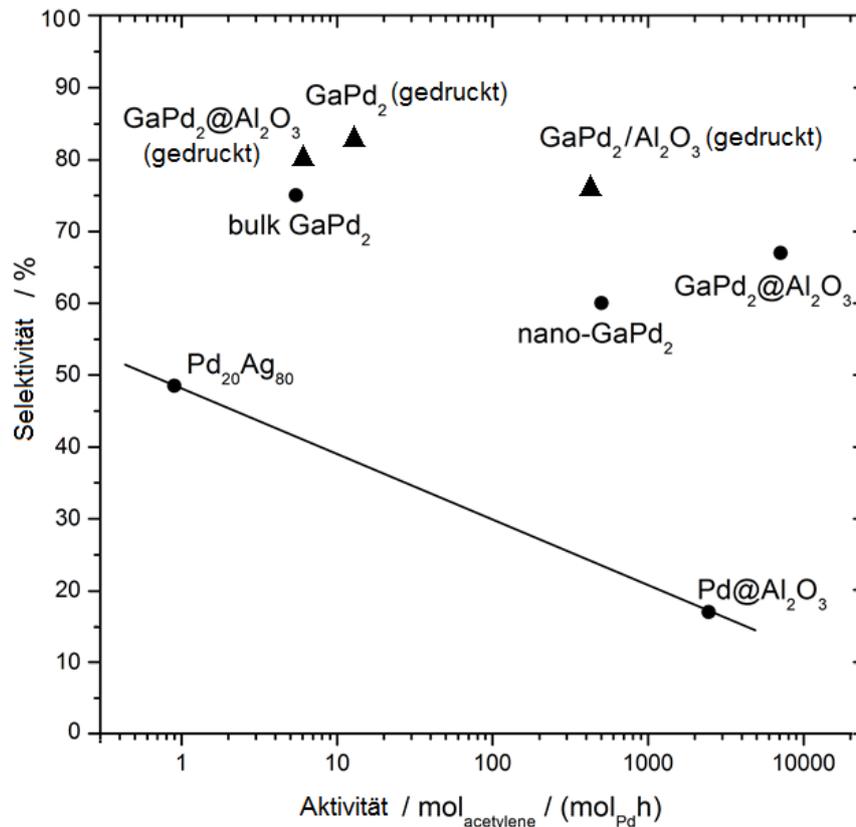


Abbildung 5.24: Vergleich der Selektivitäten und Aktivitäten der gedruckten GaPd₂-Systeme untereinander und mit Literaturwerten für Nano- und Bulk-GaPd₂ sowie kommerziellen Katalysatoren.

5.5.3 Modellierung mikrostrukturierter Reaktor (PFTR) und Vergleich der Systeme

In diesem Unterkapitel werden zwei Fragestellungen betrachtet. Erstens, inwiefern die experimentellen Ergebnisse des mikrostrukturierten Folienreaktors mittels Simulation dargestellt werden können. Zweitens, ob die gedruckten und gesputterten Schichten im Folienreaktor mit der gleichen Kinetik, die für die gesputterten Netze im Kreislaufreaktor (Berty-Bauart) ermittelt wurden, beschrieben werden können.

Die mit Katalysator beschichteten Mikrokanäle des Folienreaktors können als parallele PFTRs betrachtet werden. Für die Modellierung wurden die Mikrokanäle mit dem in Kapitel 5.3.2 dargestellten Zellenmodell beschrieben.

Im ersten Schritt wurde getestet, ob sich die für den Berty-Reaktor ermittelte Kinetik

der mit $GaPd_2$ besputterten Netze auf die mit $GaPd_2$ besputterten Mikrostrukturfolien übertragen lässt. Dazu musste zunächst berücksichtigt werden, die volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit aus den Ergebnissen des Kreislaufreaktors auf eine oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit umzurechnen. Im zweiten Schritt wurde die Berechnung auch für die mit $GaPd_2/\alpha-Al_2O_3$ bedruckten Kanäle durchgeführt. Die Ergebnisse und die Gegenüberstellung der experimentellen und berechneten Ergebnisse sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Zur Berechnung der spezifischen katalytischen Oberfläche wurde für die gedruckten und gesputterten Schichten das Schichtvolumen herangezogen. Bei den Werten für den Berty-Reaktor wurde auf das Reaktorvolumen (554 cm^3) normiert. Da es sich bei den gesputterten Schichten um sehr dünne Schichten mit Dicken im Bereich von 180 nm handelt, ergeben sich relativ hohe spezifische Oberflächen im Vergleich zu den beschichteten Netzen des Kreislaufreaktors. Die oberflächenbezogenen Aktivitäten der gesputterten Schichten zeigen mit 8,51 (Experiment) bzw. 6,77 (Berechnung) $\text{mol}_{C_2H_2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ eine gute Näherung. Im Vergleich mit dem Kreislaufreaktor sind diese jedoch knapp um den Faktor 5 höher ($1,74\text{ mol}_{C_2H_2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$). Die Berechnung der Katalysatoroberfläche der besputterten Netze ist im Anhang 7.8 beschrieben.

Bei der Auswertung der gedruckten Schichten ergibt sich eine gute Übereinstimmung der oberflächenbezogenen Aktivitäten von Experiment (0,127) und Simulation (0,136 $\text{mol}_{C_2H_2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$). Die Aktivitäten der gedruckten Schichten sind um den Faktor 67 geringer als die der gesputterten Schichten, obwohl die theoretische spezifische Oberfläche um den Faktor 82 höher ist.

Eine mögliche Erklärung für die höhere Aktivität der gesputterten Schichten wäre, dass dort eine höhere Anzahl geeigneter aktiver Zentren vorliegt (A-Sites). Die gesputterten Schichten sind durch eine kompakte, geschlossene und kantenarme Oberfläche gekennzeichnet. Die oberflächenbezogenen Aktivitäten der gedruckten $GaPd_2/\alpha-Al_2O_3$ -Schichten sind etwa halb so groß wie die in der Literatur für Nano- $GaPd_2@Al_2O_3$ beschriebenen Werte [66]. Dies könnte ein Hinweis dafür sein, dass in der gedruckten Schicht nicht der gesamte Katalysator an der Reaktion beteiligt ist. Es ist denkbar, dass einzelne Partikel bzw. deren aktive Zentren innerhalb der Schicht für die Reaktionsteilnehmer durch Einschluss oder sterische Hinderung unzugänglich sind. Die $GaPd_2$ -Partikel der gedruckten Schicht weisen eine eher zerrüttete Kristallstruktur auf, die ebenfalls oxidische Inseln und weitere Defekte enthalten können [227].

Tabelle 5.6: Zusammenfassung der spezifischen Aktivitäten der gedruckten und gesputterten $GaPd_2$ -Schichten.

	Oberflächenbez. Aktivität $mol_{C_2H_2} \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	Spez. katal. Oberfläche $m^2_{GaPd_2} \cdot m^{-3}$
Gesputterte Schichten		
PFTR (Experiment)	8,51	5,68E+06
PFTR (Simulation)	6,77	5,68E+06
Berty (Experiment)	1,74	1,28E+00
Gedruckte Schichten		
Variante 3: $GaPd_2/Al_2O_3$		
PFTR (Experiment)	0,127	4,70E+08
PFTR (Simulation)	0,136	4,70E+08
<i>Nano</i> – $GaPd_2@Al_2O_3$ [66]	0,299	

5.6 Vergleich und Zusammenfassung

Die Semi-Hydrierung von Acetylen an intermetallischen Verbindungen wurde mit zwei unterschiedlichen Reaktorsystemen untersucht. Mit Katalysator bedruckte bzw. besputterte mikrostrukturierte Folien wurden in einem Mikrostruktur-Durchströmungsreaktor (PFTR) untersucht. Zusätzlich wurden mit Katalysator besputterte Netze in einem Differential-Kreislaufreaktor (CSTR) getestet. Der experimentellen Testung folgte eine kinetische Modellbildung, Simulation und Gegenüberstellung der Ergebnisse. Der Vergleich aller Systeme wird in diesem Kapitel zusammengefasst.

Parallel zu den genannten Untersuchungen wurden im Vorfeld ungeträgerte Katalysatornanopartikel als vorgesehenes Referenzsystem in den Kreislaufreaktor eingebracht und getestet. Letztlich ist festzuhalten, dass sich der aus keramischen Membranen bestehende Katalysatorhalter zur Testung von ungeträgerten $GaPd_2$ -Nanopartikeln als ungeeignet erwies. Der Rotor des Kreislaufreaktors vermochte es nicht die benötigte Saugwirkung zu erzeugen, dass eine hinreichende Durchströmung der Katalysatorpackung resultierte. Dementsprechend konnten bei den katalytischen Experimenten dieser Konfiguration keine Acetylen-Umsätze beobachtet werden.

Im Folgenden wurden Keramikmembranen durch ein grobmaschiges Metallnetz ausgetauscht auf das im Vorfeld eine dünne $GaPd_2$ -Katalysatorschicht gesputtert wurde.

5 Untersuchung der Semi-Hydrierung von Acetylen an intermetallischen Verbindungen

Die Testung des Netzes im Temperaturbereich von 100 - 200 °C und für unterschiedliche Acetylen-Anteile zeigte anfangs für steigende Reaktionstemperaturen eine Zunahme der Acetylen-Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit. Bei weiterer Temperaturerhöhung nahm die korrespondierende Steigerung der Acetylen-Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit stetig ab, bis ein Maximum erreicht wurde. Die zum Maximum zugehörige Temperatur ist für unterschiedliche Acetylen-Anteile im Eduktstrom verschiedenen. Die Abschwächung der Steigerung der Acetylen-Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit lässt sich dadurch begründen, dass zum einen mit steigender Temperatur die Adsorption von Spezies an der Katalysatoroberfläche thermodynamisch gehemmt wird. Zum anderen verschiebt sich die Zusammensetzung der Oberflächenspezies hin zum stärker adsorbierenden Acetylen. Dies führt letztendlich dazu, dass keine stöchiometrischen Mengen an Wasserstoff mehr auf der Oberfläche vorliegen. Die Reaktionsordnung der Semi-Hydrierung bezüglich Wasserstoff beträgt 1.

Bei der Analyse der Modellierung des Kreislaufreaktors wurde als Hauptmechanismus der Semi-Hydrierung von Acetylen ein Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus identifiziert. Das gewählte Modell kann insbesondere die Reaktionsraten und deren Maximum ab 170 °C abbilden. Das beobachtete kinetische Verhalten für die Semi-Hydrierung zeigt große Parallelen zu den konventionell eingesetzten Pd-Katalysatoren. Es ist anzunehmen, dass die ausgeprägte active-site-isolation der Pd-Zentren im intermetallischen Gitter zu Oberflächeneigenschaften führt, die selektiv die Acetylen-Semi-Hydrierung gegenüber den Nebenreaktionen bevorzugt.

Im mikrostrukturierten Reaktor wurden mit GaPd₂ bedruckte und mit GaPd₂ sowie Al₁₃Fe₄ besputterte Mikrostrukturfolien getestet. Nach einem Reduktionsschritt zur Aktivierung des Katalysators zeigten die drei gedruckten GaPd₂-Systeme Selektivitäten für die Semi-Hydrierung im Bereich von 75 - 85 %. Diese liegen damit über den Werten, die für Bulk-GaPd₂ (75 %) und geträgerte Nano-GaPd₂-Katalysatoren (65 %) berichtet wurden. Die höchste spezifische Aktivität mit $480 \text{ mol}_{\text{C}_2\text{H}_2} \text{ mol}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ zeigte das gedruckte System GaPd₂/α-Al₂O₃. Dieser Wert entspricht in etwa dem, der für ungeträgerte Nano-GaPd₂-Katalysatoren berichtet wurde [66].

Die gesputterten GaPd₂-Schichten zeigten mit Selektivitäten bei 73 % im Bereich von Acetylenumsätzen von 82 % mit Bulk-GaPd₂ vergleichbare Werte. Um Untersuchungen bei niedrigerem Umsatzlevel durchführen zu können, wurden im folgenden mas-

kierte Mikrostrukturfolien verwendet, auf denen nur ein definierter Teilbereich mit Katalysator besputtert wurde. Diese Schichten zeigten eine um den Faktor 60-70 höhere oberflächenbezogene Aktivität als das gedruckte System GaPd₂/α-Al₂O₃ (Siehe Tabelle 5.7). Dieses Verhalten wird hauptsächlich der bevorzugten und gleichmäßigeren Kristallstruktur der gesputterten Schichten zugeschrieben. Im Vergleich weisen die nanopartikulären Katalysatoren eine eher zerrüttete Oberfläche auf, die die aktiven Zentren teilweise blockiert [227].

Im Vergleich der gesputterten Schichten untereinander zeigt sich, dass die spezifische Aktivität der im Mikrokanal gesputterten Dünnschichten erwartungsgemäß mit $3930 \text{ mol}_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ deutlich höher ausfällt, als mit $0,16 \text{ mol}_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ für die relativ dicken auf das Metallnetz gesputterten Schichten. Der Vergleich der oberflächenbezogenen Aktivitäten zeigt ein ähnlichen Trend. Dort besitzen die in die Mikrokanäle abgeschiedenen Schichten mit $8,541 \text{ mol}_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ eine etwa 5-fach höhere oberflächenspezifische Aktivität.

Tabelle 5.7: Gegenüberstellung der spezifischen Aktivitäten von GaPd₂-Systemen dieser Arbeit sowie von in der Literatur beschriebenen [66] [191] [136].

Katalysator	spezifische Aktivität $\text{mol}_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	oberflächenbezogene Aktivität $\text{mol}_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
Bulk-GaPd ₂	5,44	1,93
Nano-GaPd ₂ /Al ₂ O ₃	7120	0,30
gedruckt GaPd ₂ /Al ₂ O ₃	480	0,13
GaPd ₂ gesputtert auf Folie	3930	8,51
GaPd ₂ gesputtert auf Netz	0,16	1,74
5% Pd/Al ₂ O ₃	2450	0,21

Die Testung von gesputterten Al₁₃Fe₄-Katalysatoren zeigte sehr geringe Umsätze im Bereich von 2 % und bestätigte die während der Phasenanalyse gewonnene Erkenntnis, dass keine einphasigen intermetallischen Schichten vorlagen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Tintenstrahldruck von intermetallischen Verbindungen

GaPd₂-Nanopartikel, α -Al₂O₃ und mit GaPd₂-Nanopartikel beladene α -Al₂O₃-Sphären konnten erfolgreich mit Ethylenglykol und Propylencarbonat als Lösemittel in Tintenformulierungen überführt werden. Es erfolgte der Druck dreier unterschiedlicher Systeme in offene Mikrokanäle:

- 1) Druck von GaPd₂ direkt in die blanken Mikrokanäle
- 2) Druck einer α -Al₂O₃ Stützschrift, auf die nachträglich GaPd₂ gedruckt wurde
- 3) Druck von GaPd₂/ α -Al₂O₃

Für jedes System wurden geeignete Druckparameter ermittelt, die einen gleichmäßigen, reproduzierbaren und automatisierten DOD-Tintenstrahldruck ermöglichten. Für 1) ergab sich eine sehr feine Verteilung der GaPd₂-Nanopartikel im Kanal. Der Druck der Systeme 2) und 3) führte zur Ausbildung von rissfreien, homogenen Schichten über die gesamte Kanaloberfläche. Dabei war die Skalierbarkeit der Schichthöhe durch die wählbare Gesamtzahl der durchzuführenden Druckvorgänge sichergestellt. Die Schichten zeigten eine hinreichende Haftung bezüglich der während der nachfolgend durchgeführten experimentellen Untersuchungen herrschenden Bedingungen.

Die experimentelle Testung der gedruckten Schichten ergab eine sehr hohe Selektivität für die Semi-Hydrierung von Acetylen im Bereich von 75-85 %. Diese Selektivitäten wurden für 1) und 2) erreicht, nachdem die Schichten im Reaktor in 5 %

Wasserstoff reduziert wurden. Die Reduktion führte zusätzlich zur Sinterung der Katalysatorpartikel und zur Ablagerung von kohlenstoffhaltigen Spezies auf der Katalysatoroberfläche, was eine Verminderung der Aktivität auf Werte im Bereich von $6 - 11 \text{ mol}_{\text{C}_2\text{H}_2} \text{mol}_{\text{Pd}}^{-1} \text{h}^{-1}$ zur Folge hatte. Die erreichten Aktivitäten sind in dieser Größenordnung ebenfalls für Bulk-GaPd₂ bekannt. Für System 3) wurde aus diesem Grund auf eine Reduktion verzichtet und stattdessen eine Vakuumbehandlung zur Entfernung der Lösemittelrückstände angewandt. Dadurch gelang es die hohen Aktivitäten im Bereich von $480 \text{ mol}_{\text{C}_2\text{H}_2} \text{mol}_{\text{Pd}}^{-1} \text{h}^{-1}$ beizubehalten. Diese liegen somit nur geringfügig unter denen, die für Nano-GaPd₂ berichtet wurden, wobei die Selektivität mit 75 % etwa 15 % über den Werten liegt, die in der Literatur für ungeträgerte Nanopartikel berichtet werden.

DC Magnetron Sputtern intermetallischer Verbindungen

Intermetallische Sputtertargets bildeten die Grundlage für das erfolgreiche Sputtern von einphasigen intermetallischen Dünnschichten. Mittels Spark-Plasma-Sintern von prä-synthetisierten intermetallischen Pulvern konnten intermetallische GaPd₂ und Al₁₃Fe₄-Targets erfolgreich hergestellt werden. Nach einer umfangreichen Charakterisierung der Targets wurden die Sputterraten und geeignete Sputterparameter ermittelt. Zur Charakterisierung des Sputterergebnisses von GaPd₂ wurden dünne Schichten im Bereich von 20 nm bis 2 µm abgeschieden. Dabei erfolgte der Einsatz von Borosilikat, Silicium und Stahl als Substratmaterial. Mittels Röntgendiffraktometrie konnte für alle Substrate gezeigt werden, dass einphasige intermetallische GaPd₂-Schichten abgeschieden wurden. Es wurden keine Hinweise für das gleichzeitige Vorhandensein von Nachbarphasen oder elementaren Pd gefunden. Der homogene Schichtaufbau konnte mittels EDX-Analyse dargestellt und über die Sputterdauer hinsichtlich der Höhe skaliert werden. Der Übergang zum Besputtern von mikrostrukturierten Metallfolien, die teilweise maskiert wurden und metallischen Netzen führte gleichfalls zur Ausbildung homogener und einphasiger intermetallischer GaPd₂-Schichten. Dieses „Verfahren zur Herstellung einer einphasigen Schicht aus intermetallischen Verbindungen“ wurde zum Patent angemeldet [192].

Mit GaPd₂ besputterte Metallnetze wurden in einem Differentialkreislaufreaktor hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften im Temperaturbereich von 100 - 200 °C

untersucht. Die präparierten Schichten zeigten eine hohe Aktivität und Selektivität für die Semi-Hydrierung und ein typisches Einfahrverhalten, das bei hohen Temperaturen schwächer und bei niedrigen Temperaturen stärker ausgeprägt ist. Dabei steigt in Abhängigkeit der Temperatur die Acetylen-Reaktionsrate an und durchläuft ein Maximum. Die Acetylen-Reaktionsrate zeigte einen linearen Zusammenhang erster Ordnung bezüglich des Wasserstoffanteils und keinen Einfluss hinsichtlich des Überschusses an Ethylen. Es konnten keine Anteile der Nebenprodukte Ethan- und C4-Verbindungen nachgewiesen werden. Dies lässt sich mit der Annahme begründen, dass die Anzahl der auf der Katalysatoroberfläche vorhandenen E-Sites sehr gering ist. Weiterhin führen die kurzen Kontaktzeiten im Differential-Kreislaufreaktor und die permanente Vermischung aller Spezies dazu, dass die Adsorptionsplätze überwiegend mit dem stärker adsorbierenden Acetylen belegt sind. Durch die Semi-Hydrierung gebildetes Ethylen desorbiert unverzüglich, was eine konsekutive Hydrierung zu Ethan weitestgehend verhindert.

Die geplante Untersuchung ungeträgerter GaPd₂-Nanopartikel im Kreislaufreaktor erwies sich mit den gewählten keramischen Membranen als nicht praktikabel. Der durch den Rotor maximal erzeugbare Saugdruck konnte keine Durchströmung der zwischen zwei Membranen platzierten Katalysator-Nanopartikel gewährleisten.

Im Rahmen der Modellierung des Kreislaufreaktors wurde ein Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus für die Semi-Hydrierung angenommen und die kinetischen Parameter bestimmt. Für die Aktivierungsenergie E_A der Acetylen-Semi-Hydrierung wurde ein Wert von 71 kJmol^{-1} ermittelt, der im Bereich der in der Literatur beschriebenen Werte liegt.

Als zweites Reaktorsystem wurde ein mikrostrukturierter Reaktor verwendet, in dem mit GaPd₂ besputterte Metallfolien getestet wurden. Die Metallfolien beinhalten 40 parallele Kanäle, die für die Beschichtung teilweise maskiert wurden. Eine Reduktion der besputterten Metallfolien innerhalb des Reaktors führte bei der anschließenden Testung hinsichtlich der katalytischen Eigenschaften für die Semi-Hydrierung von Acetylen zu Selektivitäten von 73 % bei Umsätzen von 82 %, was im Bereich der für Bulk-GaPd₂ beschriebenen Werte liegt. Die spezifische Aktivität liegt mit $450 \text{ mol}_{\text{C}_2\text{H}_2} \text{ mol}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ deutlich über der von Bulk-GaPd₂. Die Aktivität liegt im gleichen Bereich wie für das gedruckte System Nano-GaPd₂/Al₂O₃.

Es gelang keine einphasige Abscheidung intermetallischer Al₁₃Fe₄-Schichten mittels

DC Magnetron Sputtern. Die Testung der mit vermeintlich $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ besputterten Folien zeigten lediglich eine vernachlässigbare Aktivität für die Semi-Hydrierung von Acetylen. Dieses Verhalten war zu erwarten, da eine einphasige intermetallische Schichtzusammensetzung die Grundvoraussetzung für eine hohe katalytische Selektivität und Aktivität ist und hier nicht gegeben war.

Abbildung 6.1 ordnet die in dieser Arbeit präparierten gedruckten und gesputterten katalytischen GaPd_2 -Systeme hinsichtlich ihrer spezifischen oberflächenbezogenen Aktivität und Selektivität ein und vergleicht diese mit den in der Literatur bekannten Werten für ungeträgerte intermetallische Katalysatoren und Pd-Katalysatoren. Zusammenfassend ist hervorzuheben, dass sowohl die gedruckten als auch die gesputterten GaPd_2 -Schichten eine sehr hohe Selektivität für die Semi-Hydrierung im Bereich von 73 - 83 % aufweisen. Diese Selektivitäten sind mit der von Bulk- GaPd_2 vergleichbar bzw. übersteigen diese teilweise um bis zu 10 %. Die höchsten oberflächenbezogenen Aktivitäten zeigten die gesputterten Systeme, von denen der mit GaPd_2 besputterte Mikrokanal mit $8,51 \text{ mol}_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ die mit Abstand höchste Aktivität von allen betrachteten Systemen zeigt.

Die für den Kreislaufreaktor bestimmten kinetischen Parameter eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus konnten ebenfalls zur Berechnung des katalytischen Verhaltens des mikrostrukturierten Reaktors eingesetzt werden. Die Simulation konnte eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der gedruckten und gesputterten Schichten herstellen.

Die höhere oberflächenspezifische Aktivität der gesputterten Schichten kann der bevorzugten und gleichmäßigen Kristallstruktur zugeschrieben werden. Die gedruckten nanopartikulären Schichten weisen eine inhomogene Oberflächenstruktur mit weniger aktiven Zentren auf. Gleichzeitig besteht die Möglichkeit, dass prinzipiell vorhandene aktive Zentren innerhalb der Schicht unzugänglich sind und somit nicht an der Semi-Hydrierung teilnehmen können

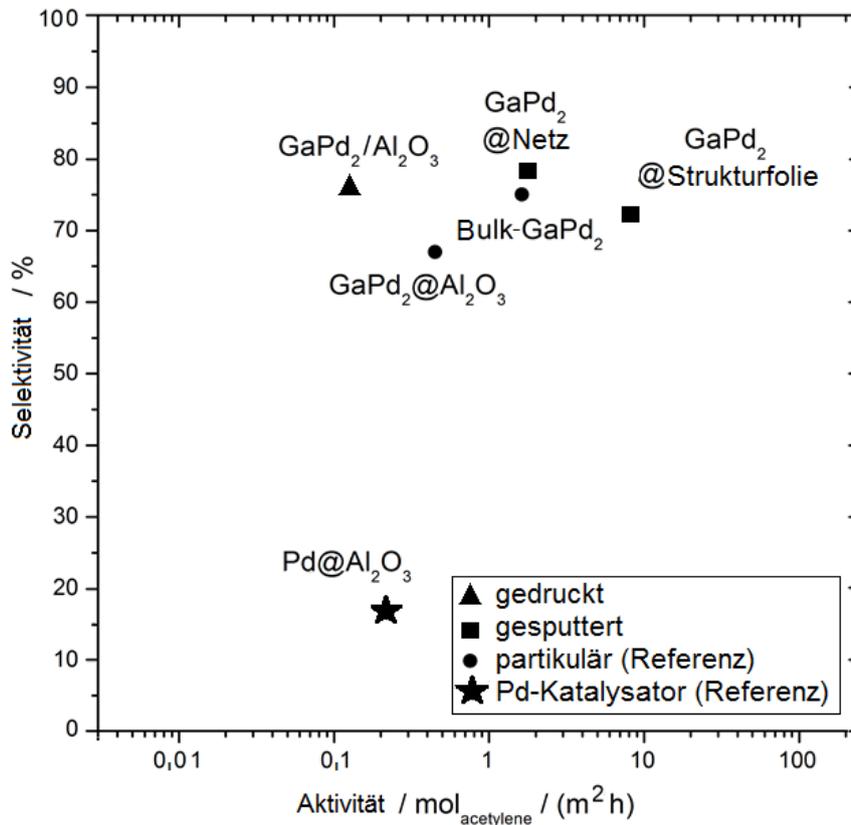


Abbildung 6.1: Vergleich der Selektivitäten und Aktivitäten der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten intermetallischen GaPd₂-Katalysatorsysteme untereinander und mit Literaturwerten für Bulk-GaPd₂ und eines kommerziellen Pd-Katalysators.

6.2 Ausblick

Die Anknüpfungspunkte an diese Arbeit sind vielfältig. Zum einen können die Beschichtungsprozesse verbessert und auf weitere Stoffsysteme ausgeweitet werden.

Im Rahmen des Tintenstrahldrucks ist die Überführung von weiteren intermetallischen Phasen in stabile Tintenformulierungen wünschenswert. Eine Voraussetzung dafür ist das Vorhandensein einer Syntheseroute zur Herstellung dieser intermetallischen Verbindungen in nanopartikulärer Form. Insbesondere sind dabei edelmetallfreie Verbindungen, wie beispielsweise Al₁₃Fe₄ von großem Interesse. Um die erwartungsgemäß niedrigere spezifische Aktivität dieser Verbindung zu kompensieren wäre es in diesem Zusammenhang sinnvoll die Feststoffbeladung der Tinten,

bei gleichzeitiger Beibehaltung der Dispergierbarkeit, zu erhöhen. Zusätzlich ist es in diesem Zusammenhang erstrebenswert die spezifische Oberfläche und Porosität der gedruckten Schichten zu erhöhen. Wichtige Parameter sind dabei die Partikelgröße bzw. Partikelgrößenverteilung des Substratmaterials und der intermetallischen Partikel.

Das DC Magnetron Sputtern intermetallischer Katalysatoren wäre auf weitere Phasen zu erweitern. Im Fall von weniger aktiven, flächig abgeschiedenen Systemen müssen Möglichkeiten zur Oberflächenvergrößerung ermittelt werden. Dies könnte durch die gezielte Ausbildung von Insel- oder Säulenstrukturen mittels Sputtern erreicht werden. Weiterhin wäre es denkbar die Substratgeometrie zu variieren, um eine möglichst hohe spezifische Oberfläche und hohe Anzahl aktiver Sites zu generieren. In diesem Zusammenhang bietet der 3D-Druck ein Potenzial zur Gestaltung neuartiger maßgeschneiderter Substratgeometrien.

Im Fall von gesputterten $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ -Schichten wären die Gründe zu untersuchen, warum es bisher nicht gelang mittels Sputtern einphasige intermetallische Schichten abzuscheiden. Dabei könnten sich die Auswahl des Substratmaterials, der Abstand zwischen Sputtertarget und Substrat, die Substratneigung bezogen zum Sputtertarget und die Substrattemperatur als untersuchenswerte Einflussgrößen erweisen.

Zum anderen gibt es Anknüpfungspunkte das Referenzsystem zur Testung nanoskaliger Katalysatorpartikel weiterzuentwickeln. Dabei könnte ebenfalls der Pulverbett-Metall-3D-Druck zum Einsatz kommen, um dreidimensional geformte, poröse Strukturen zu schaffen, die zur Fixierung der intermetallischen Nanopartikel eingesetzt werden. Die fixierten Katalysatorpartikel könnten dann als Referenzsystem hinsichtlich ihrer kinetischen Eigenschaften in einem Differential-Kreislaufreaktor untersucht werden.

Zusammen mit den weiterführenden Untersuchungen der gedruckten und gesputterten Schichten wären dies Beiträge, um einem einheitlichen, umfassenden kinetischen Modell der Semi-Hydrierung von Acetylen näher zu kommen. Dabei sind insbesondere die im Rahmen dieser Arbeit aufgezeigten Unterschiede im kinetischen Verhalten bei der katalytischen Testung im CSTR- und PFTR-Reaktor aufzugreifen und es ist ein geeignetes einheitliches Modell zu entwickeln.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ein solches Modell würde gleichzeitig zur Aufklärung der in dieser Arbeit beobachteten Unterschiede beider Reaktorsysteme bezüglich Aktivität und Selektivität beitragen.

Auf einer solchen Basis könnte im nächsten Schritt eine Übertragung auf ähnliche Reaktionen, wie beispielsweise die Semi-Hydrierung von Butadien oder Propin untersucht werden. Dies stünde im Kontext der Entwicklung einer verbesserten Hydriertechnologie.

Anhang

7 Appendix

7.1 Literaturwerte der Aktivität und Selektivität intermetallischer Ga-Pd-Verbindungen

Tabelle 7.1: Übersicht der Literaturwerte für Aktivitäten und Selektivitäten ausgewählter intermetallischer Ga-Pd-Verbindungen.

Phase	$S_{C_2H_2}$	X	a $\frac{mol_{Acetylen}}{mol_{Pd} \cdot h}$	A $\frac{m^2}{g}$	Quelle
Bulk-GaPd	75	86	1,29	0,41	[44]
Bulk-Ga ₇ Pd ₃	71	99	0,5	0,37	[44]
Bulk-GaPd	75	86	1,3	0,41	[228]
Bulk-GaPd (geätzt)	56	91	36,3	1,0	[228]
Bulk-Ga ₇ Pd ₃	71	99	0,9	0,37	[228]
Bulk-Ga ₇ Pd ₃ (geätzt)	48	65	59,4	2,2	[228]
Bulk-GaPd	77	64	0,13		[51]
Bulk-GaPd (milled)	70	91	2,7		[51]
Bulk-GaPd/SiO ₂	68	93	6,5		[51]
Bulk-Ga ₇ Pd ₃ (geätzt)	48-75	65-97	1,88-64,4	1,0	[65]
Bulk-GaPd (geätzt)	56-75	86-93	1,9-60,3	2,2	[65]
Nano-GaPd	82		4000		[4]
Nano-GaPd ₂	66		7000		[4]
Bulk-GaPd		65,5	0,121		[66]
Nano-GaPd	77	78,1	23,1		[66]
Nano-GaPd/Al ₂ O ₃		83,9	41,4		[66]
Bulk-GaPd ₂	60	94,7	5,44		[66]
Nano-GaPd ₂		86,5	503		[66]
Nano-GaPd ₂ /Al ₂ O ₃		87,6	7120		[66]
Bulk-GaPd ₂	74	94	4,9		[67]
Bulk-GaPd ₂ /MgO/Ga ₂ O ₄	70	98	28600		[67]

7.2 Technische Eigenschaften des Dosierkopfs MD-K-140

Tabelle 7.2: Eigenschaften des Dosierkopfes MD-K-140.

Positioniergenauigkeit	x-Achse: $\pm 5 \mu\text{m}$ y-Achse: $\pm 5 \mu\text{m}$ z-Achse: $\pm 10 \mu\text{m}$
Wiederholungsgenauigkeit	x-Achse: $\pm 1 \mu\text{m}$ y-Achse: $\pm 1 \mu\text{m}$ z-Achse: $\pm 5 \mu\text{m}$
Beschleunigung	max. $0,5 \text{ ms}^{-2}$
Druckkopfgeschwindigkeit	max. 100 mms^{-1}
Viskositätsbereich	0,4 - 100 mPas (beheizt bis 100000 mPas)
Düsenheizung	25 - 100 °C
Düseninnendurchmesser	50 μm 70 μm 100 μm
Tropfenvolumen	90 - 380 pl
Lösemittel (Auswahl)	Benzylalkohol Butylacetat Cyclohexanol Diethylenglykol DMF n-Dodekan Ethylenglykol 1-Oktanol Propylencarbonat Toluol Wasser

7.3 Übersicht des Druckalgorithmus

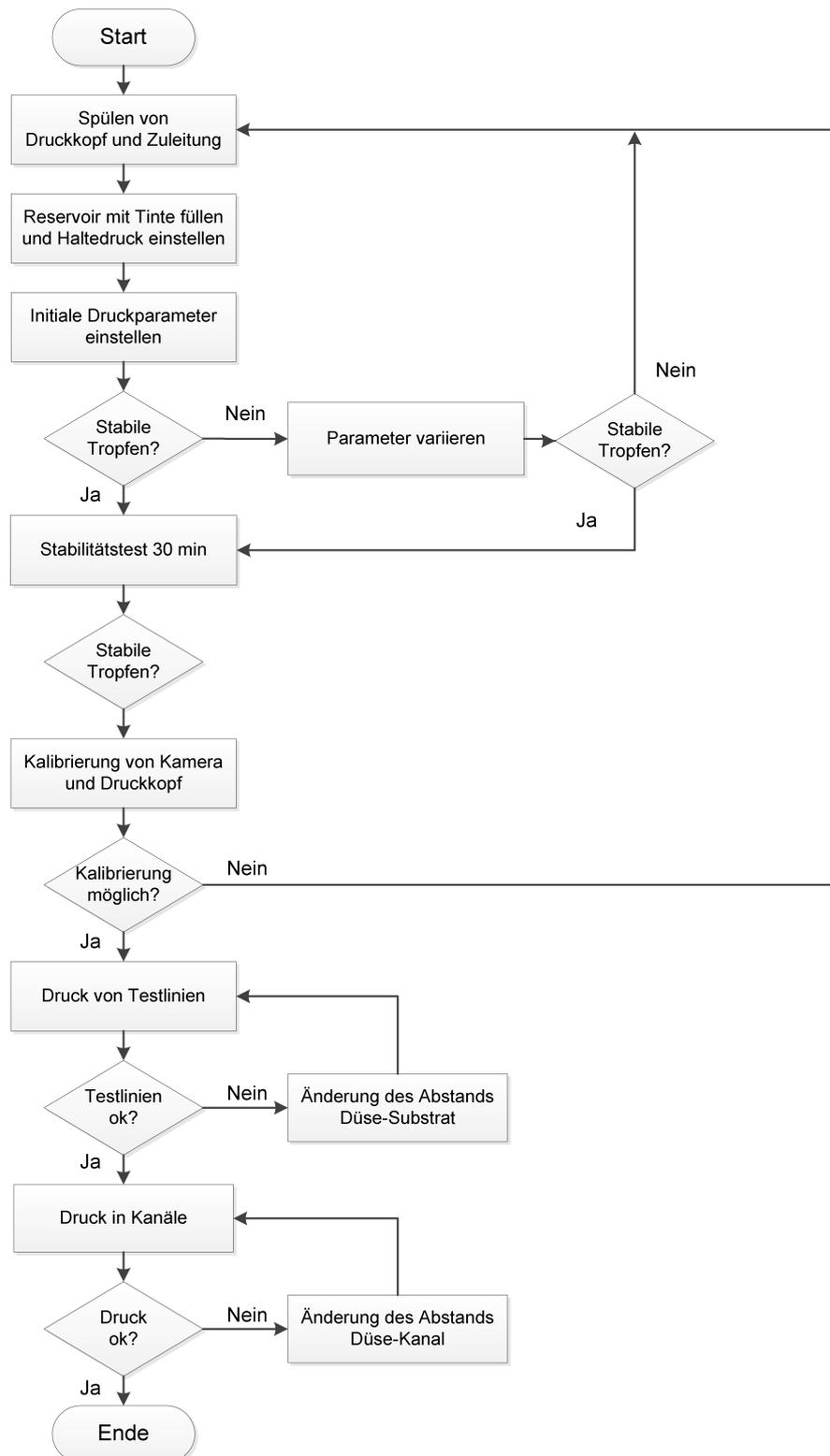


Abbildung 7.1: Druckalgorithmus für reproduzierbare Druckergebnisse.

7.4 EDX-Messung von gedrucktem GaPd₂ in Mikrokanal

Tabelle 7.3: EDX-Daten für in blanke Kanäle gedrucktes GaPd₂. Die Katalysatorpartikel konnten mittels EDX eindeutig qualitativ zugeordnet werden.

Element	Messpunkt 2	Messpunkt 3
Pd	0,18	5,75
Ga	0,23	2,38
Fe	57,59	45,67
Cr	16,67	13,75
Ni	9,58	7,26
C	5	11,49
O	6,3	8,85
Si	0,44	0,5
Cl	0	0,24
Mn	1,72	1,5
Cu	0,36	0,32
Zn	0,11	0,55
Mo	1,83	1,74

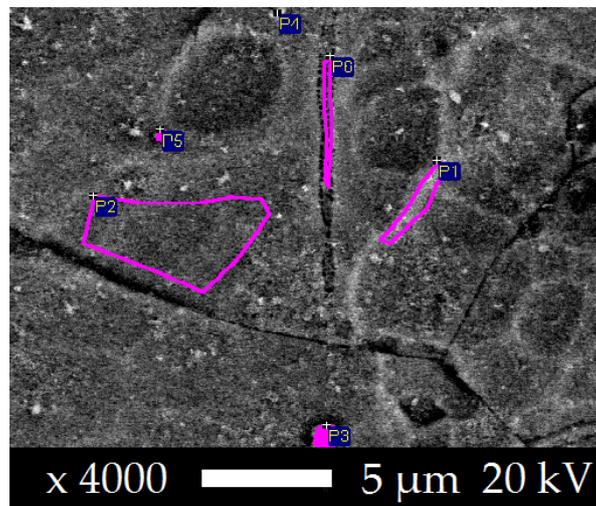


Abbildung 7.2: REM-Aufnahme mit Messbereichen für die EDX-Analyse.

7.5 Schrägschliffe der gesputterten Schichten

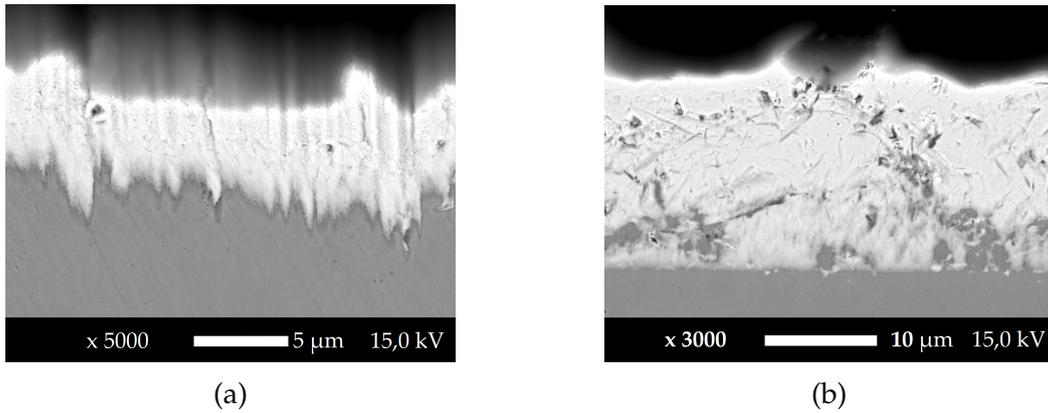


Abbildung 7.3: REM-Aufnahmen von präparierten Schrägschliffen einer gesputterten GaPd₂-Schicht. Schwierigkeit der Schichtdickenbestimmung durch a) hohe Rauigkeit des geätzten Kanals b) Verschmieren der Schicht beim Schneiden des Substrats.

7.6 Al₁₃Fe₄-Target und Wasserstoffplasma

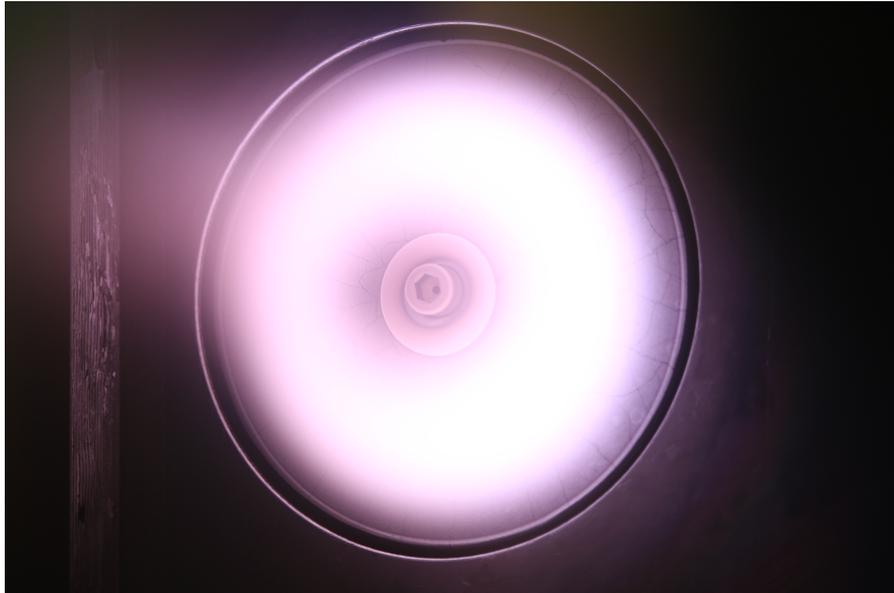


Abbildung 7.4: Al₁₃Fe₄-Target mit Wasserstoffplasma.

7.7 Konfiguration des Mikro-GCs

Tabelle 7.4: Konfiguration des Mikrogaschromatographs für die Analyse der Gaszusammensetzung des Produktstroms des Differentialkreislaufreaktors.

Trennsäule	Molsieve 5A	HP PLOT Q
Trägergas	Argon	Argon
Injektionszeit	25 ms	5 ms
T _{Einlass}	100 °C	100 °C
T _{Injektor}	100 °C	80 °C
T _{Säule}	100 °C	90 °C
p _{Säule}	120 kPa	120 kPa
Post run	276 s	276 s

7.8 Beispielchromatogramm

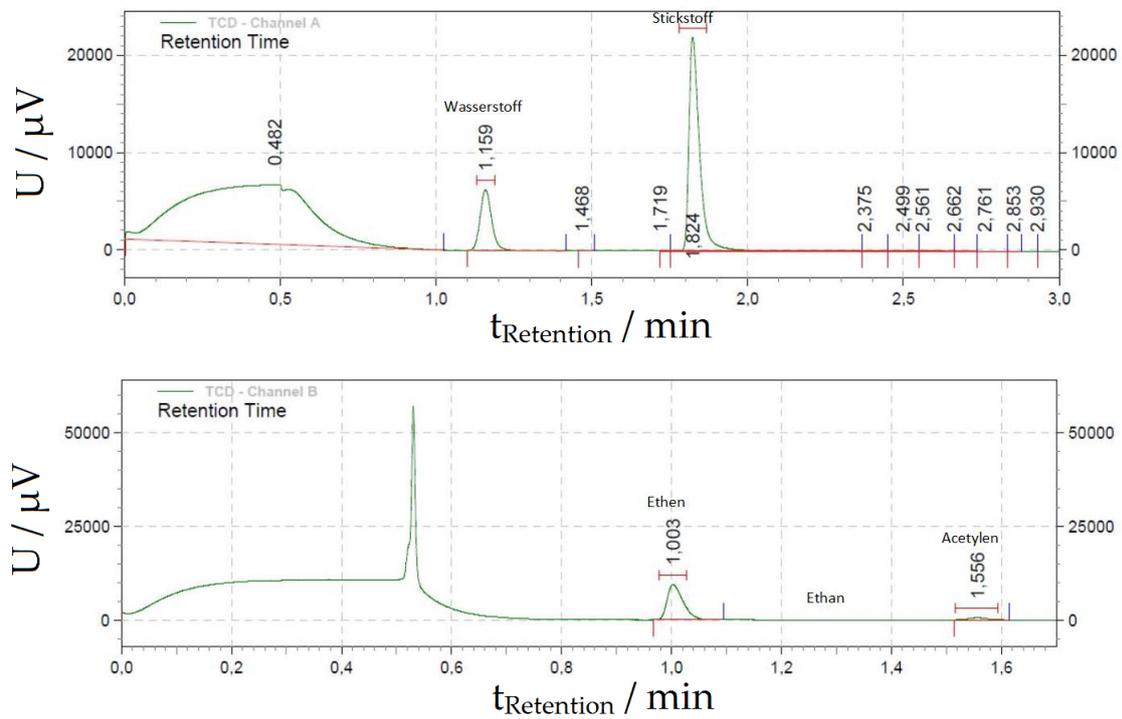


Abbildung 7.5: Chromatogramm des MikroGCs (Agilent 3000). Auftrennung der Wasserstoff- und Stickstoffbestandteile mittels der Säule HP-PLOT Molsieve (oben) sowie Auftrennung der Kohlenwasserstoffe über die Säule HP-Plot Q (unten).

7.9 Übersicht der Bestandteile des mikrostrukturierten Reaktors

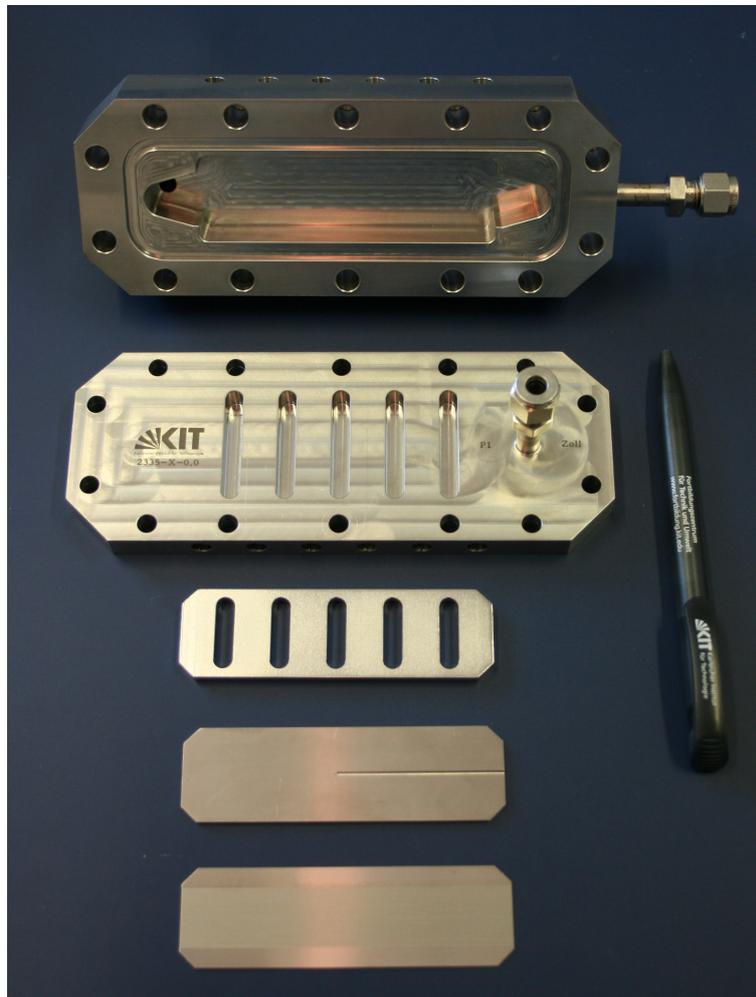


Abbildung 7.6: Reaktorgehäuse, -deckel, Distanzstück, Blindfolie zur Aufnahme eines Thermoelements, Mikrostrukturfolie. (v. o. n. u.)

7.10 Druckverlustberechnung für Metallnetz

Der Druckverlust über das bespatterte Metallnetz im Kreislaufreaktor konnte experimentell nicht bestimmt werden (Kapitel 5.4.1). Daher wurde auf die Methode von Idelchik zur Abschätzung des Druckverlustes zurückgegriffen [223].

Ausgehend von der Reynoldszahl

$$Re = \frac{w_0 \delta_{char}}{\nu} \quad (60)$$

Mit der Anströmgeschwindigkeit w_0 , der Drahtdicke als charakteristische Länge δ_{char} , und der kinematischen Viskosität ν . Für $\delta_{char} = 200 \mu m$, $w_0 = 4 \text{ ms}^{-1}$ und $\nu = 35,2 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ und Umgebungsdruck folgt:

$$Re = 22,7$$

Für $Re \leq 50$ ist der Reibungskoeffizient definiert als:

$$\zeta_{Re} = \frac{22}{Re} + \zeta_{Netz} \quad \zeta_{Netz} = 1,3(1 - \bar{f}) + \left(\frac{1}{\bar{f} - 1} \right)^2 \quad (61)$$

Dabei beinhaltet der Geometriefaktor \bar{f} das Verhältnis zwischen der freien Netzfläche und der Gesamtnetzfläche. Mit $\bar{f} = 0,37$ folgt

$$\zeta_{Re} = 4,69$$

Somit ergibt sich der Druckverlust aus der Bernoulli-Gleichung

$$\Delta p = \frac{1}{2} \zeta_{Re} \rho w_0^2 \quad (62)$$

Mit der Dichte $\rho = 0,712 \text{ kgm}^{-3}$ zu

$$\Delta p = 26,71 \text{ Pa}$$

7.11 EDX-Messung von auf Metallnetz gesputtertem GaPd₂

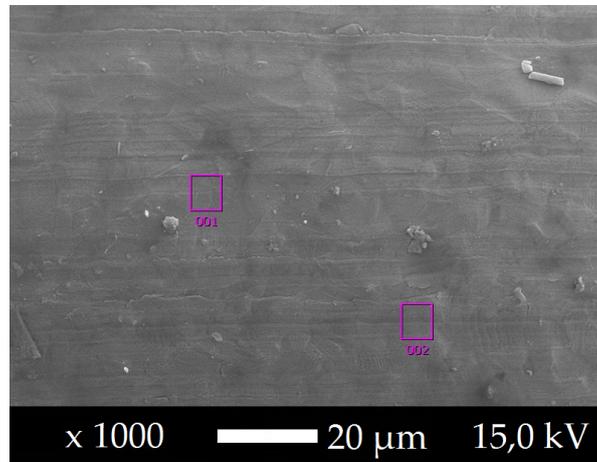
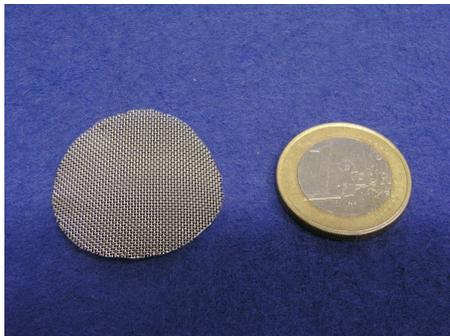


Abbildung 7.7: REM-Aufnahme mit Messpunkten für die EDX-Analyse eines mit GaPd₂ besputterten und katalytisch bereits getesteten Metallnetzes.

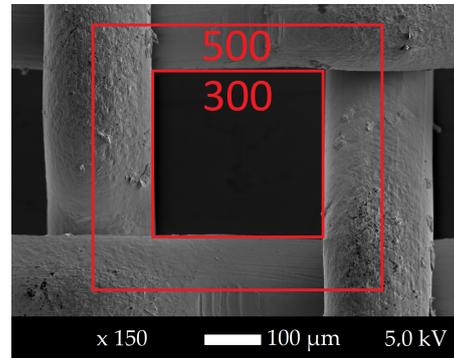
Tabelle 7.5: EDX-Analyse eines mit GaPd₂ besputterten Metallnetzes nachdem es im Kreislaufreaktor bereits katalytisch getestet wurde.

Element	Messpunkt 1 / Atom-%	Messpunkt 2 / Atom-%
C	63,97	58,82
O	3,23	3,39
Cr	2,01	2,23
Fe	5,32	6,23
Ni	0,63	0,65
Ga	7,72	9,1
Pd	17,11	19,58
Summe	100,00	100,00

7.12 Abschätzung der Katalysatoroberfläche von besputterten Metallnetzen



(a)



(b)

Abbildung 7.8: Metallnetz (links) und Nahaufnahme einer einzelnen Masche

In der 2D-Projektion beträgt das Lückenverhältnis einer Masche $\frac{3 \cdot 3}{5 \cdot 5} = 0,36$. Das entspricht einer Porosität von 36 %. Bezogen auf die Gesamtfläche des Metallnetzes von $\pi \cdot 1,5 \text{ cm}^2 = 7,069 \text{ cm}^2$ ergibt dies eine Fläche von $4,524 \text{ cm}^2$ in der 2D-Draufsicht. In der Realität besteht das Metallnetz aus runden Drähten. Bezogen auf eine einzelne Masche muss daher die Fläche mit dem Faktor 1,571 korrigiert werden. Dieser ergibt sich aus dem vierten Teil des (Kreis)umfangs eines Drahtes.

Somit ergibt sich für das besputterte Metallnetz eine Katalysatoroberfläche von $7,106 \text{ cm}^2$.

7.13 Fehlerfunktion bei Simulation des Kreislaufreaktors

Die Berechnung der Residuen der einzelnen Komponenten wurde nach folgender Vorschrift durchgeführt:

$$\text{Residuen} = \frac{x_{i,\text{sim}} - x_{i,\text{exp}}}{x_{i,\text{Messfehler}}}$$

Dabei setzt sich der Vektor der Messfehler zusammen aus:

$$x_{i,\text{Messfehler}} = x_{i,\text{DG}} + x_{i,\text{Fehler}} \cdot x_i$$

Tabelle 7.6: Übersicht der Detektionsgrenzen $x_{i,\text{DG}}$ und Gasanalyse-Fehler $x_{i,\text{Fehler}}$ der einzelnen Komponenten

	N_2	H_2	C_2H_4	C_2H_2
$x_{i,\text{DG}}$	1e-5	1e-5	1e-5	1e-5
$x_{i,\text{Fehler}}$	0,1	0,05	0,05	0,05

Abbildungsverzeichnis

2.1	Vereinfachte Darstellung der homogenen Kristallstruktur von intermetallischen Verbindungen (links) und der von heterogenen Mischungen, die beispielsweise bei Legierungen und Bimetallen vorliegen (rechts).	9
2.2	Phasendiagramm des Systems Ga-Pd [50].	10
2.3	Die Elementarzelle von GaPd ₂	11
2.4	Phasendiagramm des Systems Al-Fe [77].	14
2.5	Motivation für Prozessintensivierung (PI) aus dem Blickwinkel von Umweltschutz, Wirtschaftlichkeit und Sicherheit [78].	15
3.1	Einteilung des Tintenstrahldrucks nach den eingesetzten Prinzipien zur Erzeugung der Tropfen [156].	24
3.2	Typischer Verlauf der Tropfenerzeugung beim DOD-Tintenstrahldruck. Aus der Düse (oben) wird durch einen Puls bei t ₁ ein Teil der Tinte aus der Kapillare befördert. Der Abriss dieser Tintenmenge führt zur Ausbildung eines Tropfens, der sich in Richtung Substrat bewegt.	27
3.3	Übersicht der Einflussfaktoren auf den Druckerfolg. Die Haupteinflussfaktoren sind die Tintenbestandteile, die einen großen Einfluss auf Tintenformulierung und Tropfenbildung, die Tropfenpositionierung und das Auftreffverhalten auf dem Substrat sowie die Trocknung und Schichtausbildung ausüben.	29

3.4	Konstruiertes Beispielbild für die Bestimmung der Tropfengröße und -geschwindigkeit, wobei nur der Fall der Geschwindigkeitsermittlung gezeigt wird. Es ist eine Zusammenstellung von drei CCD-Aufnahmen. Jede Tropfenposition hat einen eigenen Zeitstempel. Zur Veranschaulichung sind die Messlinien und die Pixelanzahl zwischen den Tropfenmittelpunkten eingezeichnet. Die Pixelanzahl wird mithilfe des Umrechnungsfaktors von 1,972 in eine Länge (μm) umgerechnet. Aus der zurückgelegten Länge und Kenntnis der Differenz der Zeitpunkte, kann die Tropfengeschwindigkeit bestimmt werden.	35
3.5	Parameterfeld aus Werten für Spannung und Pulslänge des Piezo-Aktuators, bei denen eine stabile Tropfenbildung erreicht wird, am Beispiel von Tinte 4 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in EG). Der schraffierte Bereich enthält geeignete Kombinationen aus Spannung und Pulsdauer.	38
3.6	Zeitlicher Verlauf der Tropfenbildung bei gleichzeitig hohen Spannungswerten von 60/-60 V und Pulsdauern von 20/40 μs im Doppelpuls-Modus und 100 Hz.	39
3.7	Abhängigkeiten von Tropfendurchmesser und -geschwindigkeit von der Spannung (a) und Pulslänge (b) am Beispiel einer Tinte bestehend aus 5 Gew.% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Ethylenglykol.	43
3.8	Typische Resultate für den Druck von Testlinien am Rand der Strukturfolie zur Charakterisierung des Druckerfolgs.	44
3.9	Darstellung der Querschnittsfläche einer mikrostrukturierten Metallfolie mit 40 Kanälen.	45
3.10	In den mikroskopischen Aufnahmen (a) und (b) heben sich die mit GaPd_2 bedruckten Bereiche (links) deutlich von den unbedruckten Bereichen (rechts) ab. Bei den elektronenmikroskopischen Aufnahmen in (c) und (d) sind die Katalysatoragglomerationen als helle Partikel erkennbar.	48
3.11	Die Draufsicht der Kanäle zeigt den zunehmenden Benetzungsgrad der Kanaloberfläche mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Tinte bei steigender Anzahl der Druckdurchgänge.	49
3.12	Draufsicht (a-d) und Querschnitt (e-f) von mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bedruckten mikrostrukturierten Metallfolien. Mit den Abmessungen der Mikrokanäle von Höhe/Breite/Länge von 150 μm / 300 μm / 10 cm.	51

Abbildungsverzeichnis

3.13	REM-Schichtcharakterisierung der mit GaPd ₂ /α-Al ₂ O ₃ bedruckten Kanäle. Die Querschliffe zeigen jeweils die Schicht in der Mitte des Kanals.	53
4.1	Vereinfachte Darstellung des Sputtermechanismus: 1) Plasmaerzeugung 2) Bombardement des Targets und Herausschlagen von Targetatomen und Atomclustern 3) Transport im Plasma 4) Ablagerung auf dem Substrat.	56
4.2	Prinzipielle Ausstattung des Rezipienten (Draufsicht) und des Substrathalters. Die Blenden und die Substrathalter können jeweils getrennt voneinander in der Probenkammer rotieren. Die Substrathalter enthalten ein Raster aus Bohrungen um die verwendeten Substrate an definierten Positionen anbringen zu können.	60
4.3	Edelmetallnetz zur Beschichtung und anschließenden Einbau in den Kreislaufreaktor.	61
4.4	REM-Aufnahme der Struktur des Edelstahlnetzes.	62
4.5	Qualitativer Spannungsverlauf bei der Konditionierung des GaPd ₂ -Targets während der Erstbenutzung und bei Verwendung nach längerer Nutzungspause (schwarz). Bei regelmäßiger Nutzung ist die Kurve deutlich flacher ausgeprägt (rot), da sich lediglich eine dünne Oxidschicht auf dem Target ausbilden konnte.	65
4.6	pXRD-Diffraktogramm für GaPd ₂ bei einem Einfallswinkel von $\omega = 4^\circ$. Der Reflex * ist dem Stahlsubstrat zuzuordnen.	67
4.7	REM-Aufnahmen einer mit GaPd ₂ besputterten mikrostrukturierten Metallfolie. (a) Kanalquerschnitt (b) Intermetallische Schicht am Kanalboden (c) 20000-fache Vergrößerung der Schicht (d) Draufsicht der homogenen, defektfreien Sputterschicht	68
4.8	REM-Aufnahmen eines mit GaPd ₂ besputterten Edelstahl-Drahtgeflechtes. (a) Vergrößerung einer Masche (b) Querschliff der Oberseite eines Drahtes mit 216 nm hoher Schicht (c) Querschliff der Seite eines Drahtes mit 179 nm hoher Schicht (90° Winkel relativ zum Sputtertarget) (d) Übergangsbereich an der Überlappungsstelle zweier Drähte.	70
4.9	Abhängigkeit der Sputterraten der GaPd ₂ - und Al ₁₃ Fe ₄ -Targets vom Argon-Partialdruck bei einer Magnetronleistung von 100 W.	71

Abbildungsverzeichnis

4.10	Qualitativer Spannungsverlauf bei der Konditionierung des $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ -Targets während der Erstbenutzung und bei Verwendung nach längerer Nutzungspause (schwarz). Bei regelmäßiger Nutzung ist die Kurve deutlich flacher ausgeprägt (rot), da sich lediglich eine dünne Oxidschicht auf dem Target ausbilden konnte.	72
4.11	Diffraktogramm einer durch Sputtern des $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ -Targets auf Stahl abgeschiedenen Schicht.	73
4.12	REM-Aufnahmen einer mit $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ besputterten mikrostrukturierten Metallfolie. (a) Kanalquerschnitt (b) Draufsicht der homogenen, defektfreien Sputterschicht	75
5.1	Vereinfachte Darstellung einer Palladiumoberfläche. Zwischen den Kohlenwasserstoff-Ablagerungen bilden sich kleinere A- und größere E-Sites aus, an denen Acetylen unterschiedlich adsorbieren kann. Abbildung adaptiert von [209].	78
5.2	Schaltbild der Versuchsanlage am IMVT zur Semi-Hydrierung von Acetylen. Hauptkomponente ist der Differentialkreislaufreaktor nach Berty-Bauart.	83
5.3	Zwei Varianten des Katalysatorhalters für den Einsatz im Kreislaufreaktor: A (Partikelschüttung oder beschichtetes Edelnstahlnetz) und B (mit Katalysatornanopartikeln beladene Membran).	85
5.4	Konstruktionszeichnung eines Kreislaufreaktors gleicher Bauart wie in dieser Arbeit verwendet. Abbildung modifiziert nach [216, S. 30]. . . .	87
5.5	Aufbau der Versuchsanlage zur Untersuchung der Acetylen-Semi-Hydrierung unter Verwendung eines mikrostrukturierten Folienreaktors am MPI CPfS [136].	91
5.6	Explosionsdarstellung des Folienreaktors. 1: Gehäuse, 2: Deckel, 3: Distanzstück, 4: Mikrostrukturierte Folie, 5: Blindfolie, 6: Folie für Thermoelement, 7: Graphitdichtung, 8: Gaseinlass und -auslass, 9: Stützen für Thermoelement, 10: O-Ring-Dichtung.	92
5.7	Unterschiedliche Ausführungen von Kreislaufreaktoren nach Art der Strömungsführung.	96
5.8	Bilanzierung des Kreislaufreaktors.	97

Abbildungsverzeichnis

5.9	Prinzip eines Kreislaufreaktors mit innerer Rückführung. Darstellung der Zusammenhänge zwischen Zulauf-, Ablauf- und Kreislaufvolumenstrom und dem Kreislaufverhältnis φ [221].	99
5.10	Abhängigkeit zwischen Kreislaufverhältnis und Druckverlust von der Rotorfrequenz. Modifiziert nach [216].	101
5.11	Modell eines mit Katalysator beschichteten Kanals als Kaskade diskreter CSTR-Elemente. Eine diffusiv zugängliche Katalysatorschicht wird von einem Gasgemisch überströmt.	103
5.12	Volumenstrom-Druckverlust-Kennlinie eines Zweierstapels α -Al ₂ O ₃ - Membranen bei einer Durchströmung mit Stickstoff bei 27°C.	107
5.13	Druckdifferenz über zwei Al ₂ O ₃ -Membranen in Abhängigkeit der Rotordrehzahl.	108
5.14	Kurzschlussströmung (roter Pfeil) zwischen Zu- und Ablauf des Kreislaufreaktors.	109
5.15	Anfahrverhalten von frischen unverbrauchten mit GaPd ₂ besputterten Metallnetzen für verschiedene Reaktionstemperaturen.	110
5.16	Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate für unterschiedliche Acetylenmolanteile im Bereich von 0,25 - 2 % im Feedstrom.	112
5.17	Abhängigkeit der Acetylen-Verbrauchsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Acetylen-Molanteilen im Feed für den Temperaturbereich 100 - 200 °C. Aufgetragen ist die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von Acetylen über den Acetylenmolanteil am Reaktorausgang.	112
5.18	Abhängigkeit der Acetylen-Reaktionsrate bei unterschiedlichen Wasserstoffmolanteilen im Feed für den Temperaturbereich 140 - 200 °C. Aufgetragen ist die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von Acetylen über den Wasserstoffmolanteil am Reaktorausgang.	114
5.19	Abhängigkeit der Acetylen-Verbrauchsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Ethylenmolanteilen im Feed für den Temperaturbereich 140 - 200 °C. Aufgetragen ist die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von Acetylen über den Wasserstoffmolanteil am Reaktorausgang.	115
5.20	Programmschaltbild zur Parameterschätzung bei der Semi-Hydrierung von Acetylen im Differentialkreislaufreaktor.	117
5.21	Paritätsdiagramme für die Wasserstoff-, Acetylen- und Ethylenanteile unter Berücksichtigung eines Langmuir-Hinshelwood- und Wasserstofftransfer-Mechanismus.	120

Abbildungsverzeichnis

5.22	Paritätsdiagramme für die Wasserstoff-, Acetylen- und Ethylenanteile unter Berücksichtigung eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus.	121
5.23	Aus der Simulation des CSTR erhaltener Zusammenhang zwischen der Reaktionsrate und dem molaren Acetylenanteil.	123
5.24	Vergleich der Selektivitäten und Aktivitäten der gedruckten GaPd ₂ -Systeme untereinander und mit Literaturwerten für Nano- und Bulk-GaPd ₂ sowie kommerziellen Katalysatoren.	129
6.1	Vergleich der Selektivitäten und Aktivitäten der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten intermetallischen GaPd ₂ -Katalysatorsysteme untereinander und mit Literaturwerten für Bulk-GaPd ₂ und eines kommerziellen Pd-Katalysators.	138
7.1	Druckalgorithmus für reproduzierbare Druckergebnisse.	144
7.2	REM-Aufnahme mit Messbereichen für die EDX-Analyse.	145
7.3	REM-Aufnahmen von präparierten Schrägschliffen einer gesputterten GaPd ₂ -Schicht. Schwierigkeit der Schichtdickenbestimmung durch a) hohe Rauigkeit des geätzten Kanals b) Verschmieren der Schicht beim Schneiden des Substrats.	146
7.4	Al ₁₃ Fe ₄ -Target mit Wasserstoffplasma.	147
7.5	Chromatogramm des MikroGCs (Agilent 3000). Auftrennung der Wasserstoff- und Stickstoffbestandteile mittels der Säule HP-PLOT Molsieve (oben) sowie Auftrennung der Kohlenwasserstoffe über die Säule HP-Plot Q (unten).	148
7.6	Reaktorgehäuse, -deckel, Distanzstück, Blindfolie zur Aufnahme eines Thermoelements, Mikrostrukturfolie. (v. o. n. u.)	149
7.7	REM-Aufnahme mit Messpunkten für die EDX-Analyse eines mit GaPd ₂ besputterten und katalytisch bereits getesteten Metallnetzes.	151
7.8	Metallnetz (links) und Nahaufnahme einer einzelnen Masche	152

Tabellenverzeichnis

3.1	Übersicht der Tintenzusammensetzung für den Druck von GaPd ₂ (Tinte 1-3), α -Al ₂ O ₃ (Tinte 4) und GaPd ₂ / α -Al ₂ O ₃ (Tinte 5). Alle Angaben in Gew.%.	38
3.2	Übersicht der Schichtzusammensetzung der für die katalytischen Tests präparierten mikrostrukturierten Folien. *Die Tropfenanzahl und die Katalysatormasse bezieht sich auf einen Durchgang.	46
3.3	Übersicht der in Tabelle 3.1 vorgestellten Tinten, der entsprechend verwendeten Spannung und Pulslänge sowie der daraus resultierenden Tropfengeschwindigkeit und -größe. Die Werte gelten für eine Frequenz von 100 Hz und bei Nutzung des Doppel-Puls-Modus. Die dargestellten Parameter wurden zur Erzeugung der Schichten verwendet, die im Anschluss hinsichtlich der katalytischen Eigenschaften untersucht wurden. Dabei ist U die Spannung, t _p die Pulsdauer, d _T der Tropfendurchmesser, v _T die Tropfengeschwindigkeit und m _{kat} der Katalysatoreintrag durch einmaliges Bedrucken aller Kanäle einer Folie	47
4.1	Übersicht der Prozessschritte für das DC Magnetron Sputtern der intermetallischen Verbindungen GaPd ₂ und Al ₁₃ Fe ₄ . *Die Sputterzeit wurde je nach gewünschter Schichtdicke variiert.	61
5.1	Zusammenstellung der unterschiedlichen Eduktstromzusammensetzungen für die kinetische Untersuchung von mit GaPd ₂ besputterten Netzen im Kreislaufreaktor.	111
5.2	Schätzung der berechneten Parameter mit individuellen linearisierten Vertrauensintervallen für die Semi-Hydrierung von Acetylen unter Berücksichtigung eines Langmuir-Hinshelwood- und Wasserstofftransfer-Mechanismus.	122

Tabellenverzeichnis

5.3	Darstellung der Korrelationskoeffizienten der transformierten kinetischen Parameter für die Semi-Hydrierung von Acetylen unter Berücksichtigung eines Langmuir-Hinshelwood- und Wasserstofftransfer-Mechanismus.	122
5.4	Rücktransformierte kinetische Parameter für die Semi-Hydrierung von Acetylen an mit GaPd ₂ besputterten Metallnetzen im Kreislaufreaktor unter Berücksichtigung eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. .	122
5.5	Darstellung der Korrelationskoeffizienten der transformierten kinetischen Parameter für die Semi-Hydrierung von Acetylen unter Berücksichtigung eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus.	122
5.6	Zusammenfassung der spezifischen Aktivitäten der gedruckten und gesputterten GaPd ₂ -Schichten.	131
5.7	Gegenüberstellung der spezifischen Aktivitäten von GaPd ₂ -Systemen dieser Arbeit sowie von in der Literatur beschriebenen [66] [191] [136].	133
7.1	Übersicht der Literaturwerte für Aktivitäten und Selektivitäten ausgewählter intermetallischer Ga-Pd-Verbindungen.	142
7.2	Eigenschaften des Dosierkopfes MD-K-140.	143
7.3	EDX-Daten für in blanke Kanäle gedrucktes GaPd ₂ . Die Katalysatorpartikel konnten mittels EDX eindeutig qualitativ zugeordnet werden.	145
7.4	Konfiguration des Mikrogaschromatographs für die Analyse der Gaszusammensetzung des Produktstroms des Differentialkreislaufreaktors.	147
7.5	EDX-Analyse eines mit GaPd ₂ besputterten Metallnetzes nachdem es im Kreislaufreaktor bereits katalytisch getestet wurde.	151
7.6	Übersicht der Detektionsgrenzen $x_{i,DG}$ und Gasanalyse-Fehler $x_{i,Fehler}$ der einzelnen Komponenten	153

Literaturverzeichnis

- [1] *Plastic Packaging*. Wiley VCH Verlag GmbH, 2008.
- [2] Thomas E. Nowlin. *Business and Technology of the Global Polyethylene Industry: An In-Depth Look at the History, Technology, Catalysts, and Modern Commercial Manufacture*. JOHN WILEY & SONS INC, 2014.
- [3] Marc Armbrüster, Robert Schlögl, and Yuri Grin. Intermetallic compounds in heterogeneous catalysis - a quickly developing field. *Science and Technology of Advanced Materials*, 15(3):034803, 2014.
- [4] Marc Armbrüster, Kirill Kovnir, Malte Behrens, Detre Teschner, Yuri Grin, and Robert Schlögl. Pd ga intermetallic compounds as highly selective semihydrogenation catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 132(42):14745–14747, 2010. PMID: 20925320.
- [5] S.H. Lee. Partial catalytic hydrogenation of acetylene in ethylene production, 2016.
- [6] Peter Pässler, Werner Hefner, Klaus Buckl, Helmut Meinass, Andreas Meiswinkel, Hans-Jürgen Wernicke, Günter Ebersberg, Richard Müller, Jürgen Bässler, Hartmut Behringer, and Dieter Mayer. *Acetylene*, page 50. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [7] Árpád Molnár, Antal Sárkány, and Mónika Varga. Hydrogenation of carbon–carbon multiple bonds: chemo-, regio- and stereo-selectivity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 173(1):185 – 221, 2001. Catalysis with Supported Palladium Metal at the Turn of the 21st Century.
- [8] Andrzej Borodziński and Geoffrey C. Bond. Selective hydrogenation of ethyne in ethene rich streams on palladium catalysts. part 1. effect of changes to the catalyst during reaction. *Catalysis Reviews*, 48(2):91–144, 2006.

Literaturverzeichnis

- [9] C. Godínez, A.L. Cabanes, and G. Villora. Experimental study of the front-end selective hydrogenation of steam-cracking c2-c3 mixture. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 34(5):459 – 468, 1995.
- [10] R.H. McCue and E.B. Hicks. Mixed phase front end c2 acetylene hydrogenation, May 9 1995. US Patent 5,414,170.
- [11] M.D.I. Heisel. Verfahren und reaktor zur hydrierung von acetylen, August 12 1999. DE Patent App. DE1,998,104,806.
- [12] Studies in surface science and catalysis, 1986.
- [13] Andrzej Borodziński and Geoffrey C. Bond. Selective hydrogenation of ethyne in ethene rich streams on palladium catalysts, part 2: Steady state kinetics and effects of palladium particle size, carbon monoxide, and promoters. *Catalysis Reviews*, 50(3):379–469, 2008.
- [14] Alan J. McCue and James A. Anderson. Recent advances in selective acetylene hydrogenation using palladium containing catalysts. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 9(2):142–153, Jun 2015.
- [15] Tanja Herrmann. *Selektivhydrierung von Acetylen unter industriellen tail-end Bedingungen*. PhD thesis, Technische Universität, Darmstadt, Mai 2014.
- [16] Ruijun Hou. *Catalytic and Process Study of the Selective Hydrogenation of Acetylene and 1,3-Butadiene*. Springer-Verlag GmbH, 2017.
- [17] L. Riekert. G. c. bond, catalysis by metals. 519 seiten mit 128 abbildungen. academic press, london und new york 1962. preis: Ln. 100 s. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 66(8-9):771–771, 1962.
- [18] Yanjun Chen and Jixiang Chen. Selective hydrogenation of acetylene on sio₂ supported ni-in bimetallic catalysts: Promotional effect of in. *Applied Surface Science*, 387:16 – 27, 2016.
- [19] S.H. Moon, J.Y. Yoo, C.H. Choi, K.S. Jang, E.W. Shin, and Y.H. Na. Katalysator zum selektiven hydrieren von acetylen und verfahren zu dessen herstellung, July 2 1998. DE Patent App. DE1,997,157,990.

- [20] M.M. Johnson and T.T.P. Cheung. Alkyne hydrogenation process, December 17 1996. US Patent 5,585,318.
- [21] Eunseon Kim, Eun Woo Shin, Chung Wung Bark, Ilwon Chang, Won Jung Yoon, and Woo-Jae Kim. Pd catalyst promoted by two metal oxides with different reducibilities: Properties and performance in the selective hydrogenation of acetylene. *Applied Catalysis A: General*, 471:80 – 83, 2014.
- [22] N. A. Khan, S. Shaikhutdinov, and H. J. Freund. Acetylene and ethylene hydrogenation on alumina supported pd-ag model catalysts. *Catalysis Letters*, 108(3):159–164, May 2006.
- [23] Felix Studt, Frank Abild-Pedersen, Thomas Bligaard, Rasmus Z. Sorensen, Claus H. Christensen, and Jens K. Norskov. On the role of surface modifications of palladium catalysts in the selective hydrogenation of acetylene. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(48):9299–9302, 2008.
- [24] W.G. Menezes, L. Altmann, V. Zielasek, K. Thiel, and M. Bäumer. Bimetallic co-pd catalysts: Study of preparation methods and their influence on the selective hydrogenation of acetylene. *Journal of Catalysis*, 300:125 – 135, 2013.
- [25] H.R. Aduriz, C.E. Gígola, A.M. Sica, M.A. Volpe, and R. Touroude. Preparation and characterization of pd-pb catalysts for selective hydrogenation. *Catalysis Today*, 15(3):459 – 467, 1992.
- [26] Seok Ki Kim, Ji Hoon Lee, In Young Ahn, Woo-Jae Kim, and Sang Heup Moon. Performance of cu-promoted pd catalysts prepared by adding cu using a surface redox method in acetylene hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 401(1):12 – 19, 2011.
- [27] S.A. Blankenship, R.W. Voight, J.A. Perkins, and J.E. Fried. Process for selective hydrogenation of acetylene in an ethylene purification process, January 21 2003. US Patent 6,509,292.
- [28] Guang Xian Pei, Xiao Yan Liu, Aiqin Wang, Lin Li, Yanqiang Huang, Tao Zhang, Jonathan W. Lee, Ben W. L. Jang, and Chung-Yuan Mou. Promotional effect of pd single atoms on au nanoparticles supported on silica for the selective hydrogenation of acetylene in excess ethylene. *New J. Chem.*, 38:2043–2051, 2014.

- [29] Yunya Zhang, Weijian Diao, Christopher T. Williams, and John R. Monnier. Selective hydrogenation of acetylene in excess ethylene using ag- and au-pd/sio₂ bimetallic catalysts prepared by electroless deposition. *Applied Catalysis A: General*, 469:419 – 426, 2014.
- [30] Qianwen Zhang, Jia Li, Xinxiang Liu, and Qiming Zhu. Synergetic effect of pd and ag dispersed on al₂o₃ in the selective hydrogenation of acetylene. *Applied Catalysis A: General*, 197(2):221 – 228, 2000.
- [31] S.A. Blankenship, J.A. Boyer, and G.R. Gildert. Selective hydrogenation catalyst designed for raw gas feed streams, November 2 2011. EP Patent 1,773,487.
- [32] Detre Teschner, János Borsodi, Zoltán Kis, László Szentmiklósi, Zsolt Révay, Axel Knop-Gericke, Robert Schlögl, Daniel Torres, and Philippe Sautet. Role of hydrogen species in palladium-catalyzed alkyne hydrogenation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(5):2293–2299, 2010.
- [33] M. Takht Ravanchi, S. Fadaerayeni, and M. Rahimi Fard. An egg-shell pd-ag-al₂o₃ catalyst for tail-end acetylene selective hydrogenation. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, (1), 2014.
- [34] Martin Kuhn. *Der Advanced TEMKIN-Reaktor: Ein hochentwickeltes Reaktorsystem und seine Anwendung in der Testung und Optimierung von Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren für die Selektivhydrierung von Acetylen*. PhD thesis, Technische Universität, Darmstadt, 2016.
- [35] M.M. Johnson, D.W. Walker, and G.P. Nowack. Selective hydrogenation catalyst, September 13 1983. US Patent 4,404,124.
- [36] M. Armbrüster, K. Kovnir, J. Osswald, R. Giedigkeit, T. Ressler, Yu. Grin, and R. Schlögl. Pdga – ein selektiver katalysator für die semihydrierung von acetylen. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 632(12-13):2083–2083, 2006.
- [37] K. Kovnir, M. Armbrüster, D. Teschner, T.V. Venkov, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Yu. Grin, and R. Schlögl. A new approach to well-defined, stable and site-isolated catalysts. *Science and Technology of Advanced Materials*, 8(5):420 – 427, 2007. Chemical Physics of Solids.

- [38] Charles S. Spanjers, Jacob T. Held, Michael J. Jones, Donavin D. Stanley, Richard S. Sim, Michael J. Janik, and Robert M. Rioux. Zinc inclusion to heterogeneous nickel catalysts reduces oligomerization during the semi-hydrogenation of acetylene. *Journal of Catalysis*, 316:164 – 173, 2014.
- [39] M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Friedrich, D. Teschner, G. Wowsnick, M. Hahne, P. Gille, L. Szentmiklósi, M. Feuerbacher, M. Heggen, F. Girgsdies, D. Rosenthal, R. Schlögl, and Yu. Grin. Al₁₃Fe₄ as a low-cost alternative for palladium in heterogeneous hydrogenation. *Nature Materials*, pages 690–693, 2012.
- [40] M. Wencka, J. Schwerin, M. Klanjšek, M. Krnel, S. Vrtnik, P. Koželj, A. Jelen, G. Kapun, Z. Jagličić, I. Sharafutdinov, I. Chorkendorff, P. Gille, and J. Dolinšek. Physical properties of the gapd₂ intermetallic catalyst in bulk and nanoparticle morphology. *Intermetallics*, 67:35 – 46, 2015.
- [41] R L Fleischer, D M Dimiduk, and H A Lipsitt. Intermetallic compounds for strong high-temperature materials: Status and potential. *Annual Review of Materials Science*, 19(1):231–263, 1989.
- [42] Seetharama Deevi and V.K. Sikka. Nickel and iron aluminides: An overview on properties, processing, and applications. *Intermetallics*, (4):357–375, 1996.
- [43] Nuria Cinca, Carlos Roberto Camello Lima, and Jose Maria Guilemany. An overview of intermetallics research and application: Status of thermal spray coatings. *Journal of Materials Research and Technology*, 2(1):75 – 86, 2013.
- [44] Jürgen Osswald. *Active-Site Isolation for the Selective Hydrogenation of Acetylene: the Pd-Ga and Pd-Sn Intermetallic Compounds*. PhD thesis, 2006.
- [45] Jürgen Osswald, Rainer Giedigkeit, Rolf E. Jentoft, Marc Armbrüster, Frank Girgsdies, Kirill Kovnir, Thorsten Ressler, Yuri Grin, and Robert Schlögl. Palladium–gallium intermetallic compounds for the selective hydrogenation of acetylene: Part i: Preparation and structural investigation under reaction conditions. *Journal of Catalysis*, 258(1):210 – 218, 2008.
- [46] Felix Studt, Frank Abild-Pedersen, Thomas Bligaard, Rasmus Z. Sorensen, Claus H. Christensen, and Jens K. Nørskov. Identification of non-precious metal alloy catalysts for selective hydrogenation of acetylene. *Science*, 320:1320–1322, 2008.

- [47] Yuan Luo, Sebastián Alarcón Villaseca, Matthias Friedrich, Detre Teschner, Axel Knop-Gericke, and Marc Armbrüster. Addressing electronic effects in the semi-hydrogenation of ethyne by InPd_2 and intermetallic GaPd compounds. *Journal of Catalysis*, 338:265 – 272, 2016.
- [48] K. Schubert, H. L. Lukas, H. G. Meissner, and S. Bhan. Zum aufbau der systeme kobalt-gallium, palladium-gallium, palladium-zinn und verwandter legierungen. *Zeitschrift für Metallkunde*, 50:534–540, 1959.
- [49] Christoph Wannek and Bernd Harbrecht. Phase equilibria in the palladium-rich part of the gallium-palladium system. the crystal structures of Ga_3Pd_7 and $\text{Ga}_{1-x}\text{Pd}_{2+x}$. *Journal of Alloys and Compounds*, 316(1):99 – 106, 2001.
- [50] H. Okamoto. Ga-pd (gallium-palladium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 29(5):466–467, Oct 2008.
- [51] K. Kovnir, M. Armbrüster, D. Teschner, T.V. Venkov, L. Szentmiklósi, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Yu. Grin, and R. Schlögl. In situ surface characterization of the intermetallic compound PdGa - a highly selective hydrogenation catalyst. *Surface Science*, 603(10):1784 – 1792, 2009. Special Issue of Surface Science dedicated to Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Gerhard Ertl, Nobel-Laureate in Chemistry 2007.
- [52] Marc Armbrüster, Malte Behrens, Fabrizio Cinquini, Karin Föttinger, Yuri Grin, Andreas Haghofer, Bernhard Klötzer, Axel Knop-Gericke, Harald Lorenz, Antje Ota, Simon Penner, Jan Prinz, Christoph Rameshan, Zsolt Révay, Dirk Rosenthal, Günther Rupprechter, Philippe Sautet, Robert Schlögl, Lidong Shao, László Szentmiklósi, Detre Teschner, Daniel Torres, Ronald Wagner, Roland Widmer, and Gregor Wowsnick. How to control the selectivity of palladium-based catalysts in hydrogenation reactions: The role of subsurface chemistry. *ChemCatChem*, 4(8):1048–1063, 2012.
- [53] P. Bechthold, P. Jasen, E. González, and A. Juan. Hydrogen adsorption on $\text{PdGa}(110)$: A dft study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(33):17518–17524, 2012.

- [54] Dirk Rosenthal, Roland Widmer, Ronald Wagner, Peter Gille, Marc Armbrüster, Yuri Grin, Robert Schlögl, and Oliver Gröning. Surface investigation of intermetallic pdga(111). *Langmuir*, 28(17):6848–6856, 2012. PMID: 22519655.
- [55] M Klanjšek, A Gradišek, A Kocjan, M Bobnar, P Jeglič, M Wencka, Z Jagličič, P Popčević, J Ivkov, A Smontara, P Gille, M Armbrüster, Yu Grin, and J Dolinšek. Pdga intermetallic hydrogenation catalyst: an nmr and physical property study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(8):085703, 2012.
- [56] P. Bechthold, J.S. Ardenghi, O. Nagel, A. Juan, E.A. González, and P.V. Jasen. Hydrogen adsorption on pdga(100), (111) and (111) surfaces: A dft study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(5):2093 – 2103, 2014.
- [57] M. Krajčič and J. Hafner. The (210) surface of intermetallic b20 compound gapd as a selective hydrogenation catalyst: A dft study. *Journal of Catalysis*, 295:70 – 80, 2012.
- [58] Sebastián Alarcón Villaseca, Alim Ormeci, Sergey V. Levchenko, Robert Schlögl, Yuri Grin, and Marc Armbrüster. Co adsorption on gapd-unravelling the chemical bonding in real space. *ChemPhysChem*, 18(4):334–337, 2017.
- [59] S. Alarcon Villaseca, S. V. Levchenko, and M. Armbruster. Co adsorption on the gapd(111) surface: a comparative dft study using different functionals. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:14390–14400, 2016.
- [60] Gregor Wowsnick, Detre Teschner, Igor Kasatkin, Frank Girgsdies, Marc Armbrüster, Aiping Zhang, Yuri Grin, Robert Schlögl, and Malte Behrens. Surface dynamics of the intermetallic catalyst pd2ga, part i – structural stability in uhv and different gas atmospheres. *Journal of Catalysis*, 309:209 – 220, 2014.
- [61] Yu. Grin, M. Armbrüster, A. I. Baranov, K. Finzel, M. Kohout, A. Ormeci, H. Rosner, and F. R. Wagner. Atomic interactions in the intermetallic catalyst gapd. *Molecular Physics*, 114(7-8):1250–1259, 2016.
- [62] Jan Prinz, Carlo A. Pignedoli, Quirin S. Stöckl, Marc Armbrüster, Harald Brune, Oliver Gröning, Roland Widmer, and Daniele Passerone. Adsorption of small hydrocarbons on the three-fold pdga surfaces: The road to selective hydrogenation. *Journal of the American Chemical Society*, 136(33):11792–11798, 2014. PMID: 25068445.

- [63] P. Gille, T. Ziemer, M. Schmidt, K. Kovnir, U. Burkhardt, and M. Armbrüster. Growth of large pdga single crystals from the melt. *Intermetallics*, 18(8):1663 – 1668, 2010.
- [64] Christoph Wannek. *Intermetallische Phasen via Katalyse*. phdthesis, 2002.
- [65] Kirill Kovnir, Jürgen Osswald, Marc Armbrüster, Detre Teschner, Gisela Weinberg, Ute Wild, Axel Knop-Gericke, Thorsten Ressler, Yuri Grin, and Robert Schlögl. Etching of the intermetallic compounds pdga and pd₃ga₇ an effective way to increase catalytic activity. *Journal of Catalysis*, 264(2):93 – 103, 2009.
- [66] Marc Armbrüster, Gregor Wowsnick, Matthias Friedrich, Marc Heggen, and Raul Cardoso-Gil. Synthesis and catalytic properties of nanoparticulate intermetallic ga–pd compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 133(23):9112–9118, jun 2011.
- [67] Antje Ota, Marc Armbrüster, Malte Behrens, Dirk Rosenthal, Matthias Friedrich, Igor Kasatkin, Frank Girgsdies, Wei Zhang, Ronald Wagner, and Robert Schlögl. Intermetallic compound pd₂ga as a selective catalyst for the semi-hydrogenation of acetylene: From model to high performance systems. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(4):1368–1374, 2011.
- [68] Antje Ota, Jutta Kröhnert, Gisela Weinberg, Igor Kasatkin, Edward L. Kunkes, Davide Ferri, Frank Girgsdies, Neil Hamilton, Marc Armbrüster, Robert Schlögl, and Malte Behrens. Dynamic surface processes of nanostructured pd₂ga catalysts derived from hydrotalcite-like precursors. *ACS Catalysis*, 4(6):2048–2059, 2014.
- [69] Marcus Schmidt, Kirill Kovnir, Jörg Deichsel, Michael Binnewies, Yuri Grin, and Marc Armbrüster. Fest-gas-reaktion zur darstellung von geträgerten intermetallischen ga-pd katalysatormaterialien. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 641(6):1061–1068, 2015.
- [70] René R. Zimmermann, Tobias Hahn, Wladimir Reschetilowski, and Marc Armbrüster. Kinetic parameters for the selective hydrogenation of acetylene on gapd₂ and gapd. *ChemPhysChem*, 18(18):2517–2525, 2017.

- [71] Bo Sundman, Ikuo Ohnuma, Nathalie Dupin, Ursula R. Kattner, and Suzana G. Fries. An assessment of the entire al–fe system including d03 ordering. *Acta Materialia*, 57(10):2896 – 2908, 2009.
- [72] Laurent Piccolo. Al₁₃Fe₄ selectively catalyzes the hydrogenation of butadiene at room temperature. *Chem. Commun.*, 49:9149–9151, 2013.
- [73] J. Ledieu, Emilie Gaudry, L. Serkovic Loli, S. Alarcon Villaseca, M.-C. De Weerd, M. Hahne, P. Gille, Y. Grin, J.-M. Dubois, and V. Fournee. Structural investigation of the (010) surface of the al₁₃fe₄ catalyst. *Physical Review Letters*, 2013.
- [74] P. Popčević, A. Smontara, J. Ivkov, M. Wencka, M. Komelj, P. Jeglič, S. Vrtnik, M. Bobnar, Z. Jagličić, B. Bauer, P. Gille, H. Borrmann, U. Burkhardt, Yu. Grin, and J. Dolinšek. Anisotropic physical properties of the al₁₃fe₄ complex intermetallic and its ternary derivative al₁₃(Fe, Ni)₄. *Phys. Rev. B*, 81:184203, May 2010.
- [75] Jian Gu, Sasa Gu, Lihong Xue, Shusen Wu, and Youwei Yan. Microstructure and mechanical properties of in-situ al₁₃fe₄/al composites prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering: A*, 558:684 – 691, 2012.
- [76] Ioannis Aviziotis. *Chemical vapor deposition of Al, Fe and of the Al₁₃Fe₄ approximant intermetallic phase : experiments and multiscale simulations*. PhD thesis, November 2016.
- [77] M. Windmann, A. Röttger, and W. Theisen. Phase formation at the interface between a boron alloyed steel substrate and an al-rich coating. *Surface and Coatings Technology*, 226:130 – 139, 2013.
- [78] Willem de Vries. European roadmap for process intensification.
- [79] E. Klemm, H. Döring, A. Geisselmann, and S. Schirrmeister. Microstructured reactors in heterogenous catalysis. *Chemical Engineering & Technology*, 30(12):1615–1621, 2007.
- [80] Albert Renken and Liubov Kiwi-Minsker. Microstructured catalytic reactors. *Advances in Catalysis*, 53:47 – 122, 2010.

- [81] Norbert Kockmann. *Transport Phenomena in Micro Process Engineering*. Springer-Verlag GmbH, 2007.
- [82] *Integrated Chemical Processes: Synthesis, Operation, Analysis and Control*. Wiley-VCH, 2005.
- [83] Norbert Kockmann. Modulare chemische reaktoren für die prozessentwicklung und produktion in kontinuierlichen mehrzweckanlagen. *Chemie Ingenieur Technik*, 87(9):1173–1184, 2015.
- [84] Volker Hessel, Christoph Knobloch, and Holger Lowe. Review on patents in microreactor and micro process engineering. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1(1):1–16, 2008.
- [85] Liubov Kiwi-Minsker and Albert Renken. Microstructured reactors for catalytic reactions. *Catalysis Today*, 110(1):2 – 14, 2005. Catalytic Microstructured Reactors.
- [86] Volker Hessel, Steffen Hardt, and Holger Löwe. *Chemical Micro Process Engineering: Fundamentals, Modelling and Reactions*. Wiley-VCH, 2004.
- [87] J.J. Brandner, E. Anurjew, L. Bohn, E. Hansjosten, T. Henning, U. Schygulla, A. Wenka, and K. Schubert. Concepts and realization of microstructure heat exchangers for enhanced heat transfer. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 30(8):801 – 809, 2006. ECI International Conference on Heat Transfer and Fluid Flow in Microscale.
- [88] Juergen J. Brandner, Lothar Bohn, Torsten Henning, Ulrich Schygulla, and Klaus Schubert. Microstructure heat exchanger applications in laboratory and industry. *Heat Transfer Engineering*, 28(8-9):761–771, 2007.
- [89] M. Luther, J.J. Brandner, K. Schubert, A. Renken, and L. Kiwi-Minsker. Novel design of a microstructured reactor allowing fast temperature oscillations. *Chemical Engineering Journal*, 135:S254 – S258, 2008. Microreaction Technology IMRET 9: Proceedings of the Ninth International Conference on Microreaction Technology.

- [90] Iris Gerken, Juergen J. Brandner, and Roland Dittmeyer. Heat transfer enhancement with gas-to-gas micro heat exchangers. *Applied Thermal Engineering*, 93:1410 – 1416, 2016.
- [91] Eugen Anurjew, Edgar Hansjosten, Stefan Maikowske, Ulrich Schygulla, and Juergen J. Brandner. Microstructure devices for water evaporation. *Applied Thermal Engineering*, 31(5):602 – 609, 2011. MNF 2009 Special Issue.
- [92] P. Pfeifer, L. Bohn, O. Görke, K. Haas-Santo, U. Schygulla, and K. Schubert. Microstructured mixers for gas-phase processes – manufacture, characterization and applications. *Chemical Engineering & Technology*, 28(4):439–445, 2005.
- [93] Carolin Prechtl, Manfred Kraut, Matthias Franzreb, Gerald Brenner-Weiß, and Roland Dittmeyer. Membrane-supported multichannel microfluidic solvent extraction system. *Chemical Engineering & Technology*, 40(4):670–677, 2017.
- [94] A. Vittoriosi, J. J. Brandner, P. Ruther, O. Paul, and R. Dittmeyer. Design and characterization of integrated microsensors for heat transfer studies in microchannels. *Experimental Heat Transfer*, 27(4):389–402, 2014.
- [95] Klaus Jähnisch, Volker Hessel, Holger Löwe, and Manfred Baerns. Chemistry in microstructured reactors. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(4):406–446, jan 2004.
- [96] T. Boeltken, A. Wunsch, T. Gietzelt, P. Pfeifer, and R. Dittmeyer. Ultra-compact microstructured methane steam reformer with integrated palladium membrane for on-site production of pure hydrogen: Experimental demonstration. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(31):18058 – 18068, 2014.
- [97] Chenghao Sun, Peter Pfeifer, and Roland Dittmeyer. One-stage syngas-to-fuel in a micro-structured reactor: Investigation of integration pattern and operating conditions on the selectivity and productivity of liquid fuels. *Chemical Engineering Journal*, 326:37 – 46, 2017.
- [98] Manuel Selinsek, Marcius Bohrer, Bhanu Kiran Vankayala, Katja Haas-Santo, Manfred Kraut, and Roland Dittmeyer. Towards a new membrane micro reactor system for direct synthesis of hydrogen peroxide. *Catalysis Today*, 268:85 – 94, 2016. Catalysis in Membrane Reactors (ICCMR12).

- [99] Michael Belimov, David Metzger, and Peter Pfeifer. On the temperature control in a microstructured packed bed reactor for methanation of CO/CO₂ mixtures. *AIChE Journal*, 63(1):120–129, 2017.
- [100] Berta Spasova, Christof Kuesters, Bruno Stengel, and Juergen J. Brandner. Investigation of process conditions for catalytic conversion of carbohydrates by epimerization using a microstructured reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 105:103 – 109, 2016.
- [101] Seungcheol Lee. *Novel bifunctional double-layer catalysts for application in microreactors for direct DME synthesis*. PhD thesis, 2016.
- [102] Rune Myrstad, Sigrid Eri, Peter Pfeifer, Erling Rytter, and Anders Holmen. Fischer–tropsch synthesis in a microstructured reactor. *Catalysis Today*, 147:S301–S304, sep 2009.
- [103] Pfeifer Peter. Application of catalysts to metal microreactor systems. In *Chemical Kinetics*. InTech, feb 2012.
- [104] R. Zapf, C. Becker-Willinger, K. Berresheim, H. Bolz, H. Gnaser, V. Hessel, G. Kolb, P.Löb, A.-K. Pannwitt, and A. Ziogas. Detailed characterization of various porous alumina-based catalyst coatings within microchannels and their testing for methanol steam reforming. *Chemical Engineering Research and Design*, 81(7):721–729, aug 2003.
- [105] G. Germani, A. Stefanescu, Y. Schuurman, and A.C. van Veen. Preparation and characterization of porous alumina-based catalyst coatings in microchannels. *Chemical Engineering Science*, 62(18-20):5084–5091, sep 2007.
- [106] Nageswara Rao Peela, Anamika Mubayi, and Deepak Kunzru. Washcoating of gamma-alumina on stainless steel microchannels. *Catalysis Today*, 147:S17–S23, sep 2009.
- [107] H. Pennemann, M. Dobra, M. Wichert, and G. Kolb. Optimization of washcoating slurries as catalyst carrier for screen printing into microstructured reactors. *Chemical Engineering & Technology*, 36(6):1033–1041, 2013.

- [108] R. Wunsch, M. Fichtner, O. Görke, K. Haas-Santo, and K. Schubert. Process of applying Al_2O_3 coatings in microchannels of completely manufactured microstructured reactors. *Chemical Engineering & Technology*, 25(7):700, jul 2002.
- [109] Donghai Mei, Vassiliki-Alexandra Glezakou, Vanessa Lebarbier, Libor Kovarik, Haiying Wan, Karl O. Albrecht, Mark Gerber, Roger Rousseau, and Robert A. Dagle. Highly active and stable MgAl_2O_4 -supported rh and ir catalysts for methane steam reforming: A combined experimental and theoretical study. *Journal of Catalysis*, 316:11–23, jul 2014.
- [110] J Thormann, P Pfeifer, K Schubert, and U Kunz. Reforming of diesel fuel in a micro reactor for APU systems. *Chemical Engineering Journal*, 135:S74–S81, jan 2008.
- [111] Ayten Ates, Peter Pfeifer, and Oliver Görke. Thin-film catalytic coating of a microreactor for preferential CO oxidation over pt catalysts. *Chemie Ingenieur Technik*, 85(5):664–672, feb 2013.
- [112] Katja Haas-Santo, Oliver Görke, Peter Pfeifer, and Klaus Schubert. Catalyst coatings for microstructure reactors. *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 56(11):605–610, nov 2002.
- [113] O. Goerke, P. Pfeifer, and K. Schubert. Water gas shift reaction and selective oxidation of co in microreactors. *Applied Catalysis A: General*, 263(1):11 – 18, 2004.
- [114] P. Pfeifer, K. Schubert, and G. Emig. Preparation of copper catalyst washcoats for methanol steam reforming in microchannels based on nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*, 286(2):175 – 185, 2005.
- [115] Seungcheol Lee, Tim Boeltken, Aswani K. Mogalicherla, Uta Gerhards, Peter Pfeifer, and Roland Dittmeyer. Inkjet printing of porous nanoparticle-based catalyst layers in microchannel reactors. *Applied Catalysis A: General*, 467:69–75, oct 2013.
- [116] Valérie Meille. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. *Applied Catalysis A: General*, 315:1 – 17, 2006.

- [117] K Haas-Santo, M Fichtner, and K Schubert. Preparation of microstructure compatible porous supports by sol-gel synthesis for catalyst coatings. *Applied Catalysis A: General*, 220(1-2):79–92, oct 2001.
- [118] Bjørn Christian Enger, John Walmsley, Erlend Bjørgum, Rune Lødeng, Peter Pfeifer, Klaus Schubert, Anders Holmen, and Hilde J. Venvik. Performance and SEM characterization of rh impregnated microchannel reactors in the catalytic partial oxidation of methane and propane. *Chemical Engineering Journal*, 144(3):489–501, nov 2008.
- [119] Xiang Ying, Li Zhang, Hong Xu, Yanlun Ren, and Jin Xuan. An experimental study on a microchannel reactor for fischer-tropsch synthesis. *Energy Procedia*, 61:1394–1397, 2014.
- [120] Walther Benzinger, Oliver Goerke, and Peter Pfeifer. Catalytic coating in microstructured devices and their performance in terms of the so₂ oxidation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 80(3):802–813, Dec 2016.
- [121] O. Görke, P. Pfeifer, and K. Schubert. Kinetic study of ethanol reforming in a microreactor. *Applied Catalysis A: General*, 360(2):232–241, jun 2009.
- [122] Cybulski. *Structured Catalysts And Reactors, 2Nd Edition*. T&F India, 2005.
- [123] B.-J. de Gans, P. C. Duineveld, and U. S. Schubert. Inkjet printing of polymers: State of the art and future developments. *Advanced Materials*, 16(3):203–213, feb 2004.
- [124] Emine Tekin, Patrick J. Smith, and Ulrich S. Schubert. Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles. *Soft Matter*, 4(4):703, 2008.
- [125] Brian Derby. Inkjet printing of functional and structural materials: Fluid property requirements, feature stability, and resolution. *Annual Review of Materials Research*, 40(1):395–414, jun 2010.
- [126] Melis Arin, Petra Lommens, Nursen Avci, Simon C. Hopkins, Klaartje De Buysser, Ioannis M. Arabatzis, Ioanna Fasaki, Dirk Poelman, and Isabel Van Driesche. Inkjet printing of photocatalytically active TiO₂ thin films from water ba-

- sed precursor solutions. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(6):1067–1074, jun 2011.
- [127] Xiaonao Liu, Yi Shen, Ruoting Yang, Shihui Zou, Xiulei Ji, Lei Shi, Yichi Zhang, Deyu Liu, Liping Xiao, Xiaoming Zheng, Song Li, Jie Fan, and Galen D. Stucky. Inkjet printing assisted synthesis of multicomponent mesoporous metal oxides for ultrafast catalyst exploration. *Nano Letters*, 12(11):5733–5739, nov 2012.
- [128] *The Chemistry of Inkjet Inks*. World Scientific Publishing Company, 2009.
- [129] Edgar Alfonso, Jairo Olaya, and Gloria Cubillos. Thin films growth through sputtering technique and its applications. Intech, 2012.
- [130] P.J Kelly and R.D Arnell. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56(3):159–172, mar 2000.
- [131] Hans-Gerd Severin. Sputtern. *Physik in unserer Zeit*, 17(3):71–79, 1986.
- [132] H. Poelman, K. Eufinger, D. Depla, D. Poelman, R. De Gryse, B.F. Sels, and G.B. Marin. Magnetron sputter deposition for catalyst synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 325(2):213–219, jun 2007.
- [133] Yuquan Ding, Yue Zhang, Derek O. Northwood, and Ahmet T. Alpas. Pvd nial intermetallic coatings: microstructure and mechanical properties. *Surface and Coatings Technology*, 94:483 – 489, 1997. 24th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films.
- [134] A.K. Rai and R.S. Bhattacharya. Sputter-deposited and ion-mixed niti and nicr thin films. *Materials Science and Engineering*, 85:139 – 145, 1987.
- [135] Martin Siebert, Rene R. Zimmermann, Marc Armbrüster, and Roland Dittmeyer. Inkjet printing of gapd2 into micro-channels for selective hydrogenation of acetylene. *ChemCatChem*, 2017.
- [136] René R. Zimmermann. *Semihydrierung von Acetylen an intermetallischen Verbindungen im mikrostrukturierten Reaktor*. phdthesis, 2018.
- [137] *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. Springer-Verlag KG, 2014.

- [138] Ian M. Hutchings and Graham D. Martin, editors. *Inkjet Technology for Digital Fabrication*. John Wiley & Sons, Ltd, nov 2012.
- [139] Kyoohee Woo, Dongjo Kim, Jang Sub Kim, Soonkwon Lim, and Joocho Moon. Ink-jet printing of cu-ag-based highly conductive tracks on a transparent substrate. *Langmuir*, 25(1):429–433, jan 2009.
- [140] Yasushi Kumashiro, Hideo Nakako, Maki Inada, Kazunori Yamamoto, Akira Izumi, and Masamichi Ishihara. Novel materials for electronic device fabrication using ink-jet printing technology. *Applied Surface Science*, 256(4):1019–1022, nov 2009.
- [141] Sunho Jeong, Dongjo Kim, and Joocho Moon. Ink-jet-printed organic-inorganic hybrid dielectrics for organic thin-film transistors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(14):5245–5249, apr 2008.
- [142] Jongwoo Lim, Jihoon Kim, Young Joon Yoon, Hyotae Kim, Ho Gyu Yoon, Sung-Nam Lee, and Jonghee Kim. All-inkjet-printed metal-insulator-metal (MIM) capacitor. *Current Applied Physics*, 12:e14–e17, sep 2012.
- [143] Oliver Brand, Gary K. Fedder, Christofer Hierold, Jan G. Korvink, and Osamu Tabata. *Inkjet-based Micromanufacturing*. Wiley VCH Verlag GmbH, 2012.
- [144] C C Ho, K Murata, D A Steingart, J W Evans, and P K Wright. A super ink jet printed zinc–silver 3d microbattery. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 19(9):094013, aug 2009.
- [145] Chin-Tai Chen. Inkjet printing of microcomponents: Theory, design, characteristics and applications. In *Features of Liquid Crystal Display Materials and Processes*. InTech, nov 2011.
- [146] Seung Hun Eom, S. Senthilarasu, Periyayya Uthirakumar, Sung Cheol Yoon, Jongsun Lim, Changjin Lee, Hyun Seok Lim, J. Lee, and Soo-Hyoung Lee. Polymer solar cells based on inkjet-printed PEDOT:PSS layer. *Organic Electronics*, 10(3):536–542, may 2009.
- [147] Tina Bakarič, Barbara Malič, and Danjela Kuscer. Lead-zirconate-titanate-based thick-film structures prepared by piezoelectric inkjet printing of aqueous suspensions. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(16):4031–4037, dec 2016.

Literaturverzeichnis

- [148] B. Andò, S. Baglio, G. Di Pasquale, A. Pollicino, S. D'Agata, C. Gugliuzzo, C. Lombardo, and G. Re. An inkjet printed CO₂ gas sensor. *Procedia Engineering*, 120:628–631, 2015.
- [149] S.H. Rahul, K. Balasubramanian, and Sriram Venkatesh. Inkjet printing of 5 mol% YSZ nano particle suspensions on porous alpha-al₂o₃ substrates. *Materials Today: Proceedings*, 2(4-5):3552–3564, 2015.
- [150] Shlomo Magdassi Alexander Kamyshny, Joachim Steinke. Metal-based inkjet inks for printed electronics. *The Open Applied Physics Journal*, 4(1):19–36, mar 2012.
- [151] Tao Xu, Joyce Jin, Cassie Gregory, James J. Hickman, and Thomas Boland. Inkjet printing of viable mammalian cells. *Biomaterials*, 26(1):93–99, jan 2005.
- [152] Jian-Yuan Lee, Jia An, and Chee Kai Chua. Fundamentals and applications of 3d printing for novel materials. *Applied Materials Today*, 7:120–133, jun 2017.
- [153] Shai Badalov, Yoram Oren, and Christopher J. Arnusch. Ink-jet printing assisted fabrication of patterned thin film composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 493:508–514, nov 2015.
- [154] Ruth Jiang, Robin Kleer, and Frank T. Piller. Predicting the future of additive manufacturing: A delphi study on economic and societal implications of 3d printing for 2030. *Technological Forecasting and Social Change*, 117:84–97, apr 2017.
- [155] Farhang Momeni, Seyed M.Mehdi Hassani.N, Xun Liu, and Jun Ni. A review of 4d printing. *Materials & Design*, 122:42–79, may 2017.
- [156] Hue P. Le. Progress and trends in ink-jet printing technology. *Journal of Imaging Science and Technology*, 42:49–62.
- [157] Herman Wijshoff. The dynamics of the piezo inkjet printhead operation. *Physics Reports*, 491(4-5):77–177, jun 2010.
- [158] D B. Bogy and F. E. Talke. Experimental and theoretical study of wave propagation phenomena in drop-on-demand ink jet devices. *IBM Journal of Research and Development*, 28(3):314–321, may 1984.

- [159] Ayoung Lee, Kai Sudau, Kyung Hyun Ahn, Seung Jong Lee, and Norbert Willenbacher. Optimization of experimental parameters to suppress nozzle clogging in inkjet printing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(40):13195–13204, oct 2012.
- [160] Saeed Fathi and Phill Dickens. Nozzle wetting and instabilities during droplet formation of molten nylon materials in an inkjet printhead. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 134(4):041008, 2012.
- [161] Jos de Jong, Hans Reinten, Herman Wijshoff, Marc van den Berg, Koos Delescen, Rini van Dongen, Frieder Mugele, Michel Versluis, and Detlef Lohse. Marangoni flow on an inkjet nozzle plate. *Applied Physics Letters*, 91(20):204102, nov 2007.
- [162] Byoung Wook Jo, Ayoung Lee, Kyung Hyun Ahn, and Seung Jong Lee. Evaluation of jet performance in drop-on-demand (DOD) inkjet printing. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 26(2):339–348, mar 2009.
- [163] H. M. A. Wijshoff. Drop formation mechanisms in piezo-acoustic inkjet. *Nanotech*, 3:448–451, 2007.
- [164] Hermann Wijshoff. *Structure- and fluid-dynamics in piezo inkjet printheads*. phd-thesis, 2008.
- [165] Eric R. Lee. *Microdrop Generation (Nano- and Microscience, Engineering, Technology and Medicine)*. CRC Press, 2002.
- [166] Sungjune Jung, Stephen D. Hoath, and Ian M. Hutchings. The role of viscoelasticity in drop impact and spreading for inkjet printing of polymer solution on a wettable surface. *Microfluidics and Nanofluidics*, 14(1-2):163–169, sep 2012.
- [167] Atasheh Soleimani-Gorgani, Mehdi Ghahari, and Masoud Peymannia. In situ production of nano-CoAl₂O₄ on a ceramic surface by ink-jet printing. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(2):779–786, feb 2015.
- [168] Brian Derby and Nuno Reis. Inkjet printing of highly loaded particulate suspensions. *MRS Bulletin*, 28(11):815–818, nov 2003.
- [169] Daehwan Jang, Dongjo Kim, and Jooho Moon. Influence of fluid physical properties on ink-jet printability. *Langmuir*, 25(5):2629–2635, mar 2009.

- [170] Aswani K. Mogalicherla, Seungcheol Lee, Peter Pfeifer, and Roland Dittmeyer. Drop-on-demand inkjet printing of alumina nanoparticles in rectangular microchannels. *Microfluidics and Nanofluidics*, 16(4):655–666, sep 2013.
- [171] M. Vilardell, X. Granados, S. Ricart, I. Van Driessche, A. Palau, T. Puig, and X. Obradors. Flexible manufacturing of functional ceramic coatings by inkjet printing. *Thin Solid Films*, 548:489–497, dec 2013.
- [172] J.H. Kim, Y.J. Yoon, J.H. Kim, H.T. Kim, and E.H. Koo. Ceramic ink for manufacturing ceramic thick film by inkjet printing, September 29 2011. US Patent App. 13/121,944.
- [173] Yeonjun Oh, Jihoon Kim, Young Joon Yoon, Hyotae Kim, Ho Gyu Yoon, Sung-Nam Lee, and Jonghee Kim. Inkjet printing of Al_2O_3 dots, lines, and films: From uniform dots to uniform films. *Current Applied Physics*, 11(3):S359–S363, may 2011.
- [174] B. Derby. Inkjet printing ceramics: From drops to solid. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(14):2543–2550, nov 2011.
- [175] Brian Derby. Additive manufacture of ceramics components by inkjet printing. *Engineering*, 1(1):113–123, mar 2015.
- [176] Zhidong Pan, Yanmin Wang, Huining Huang, Zhiyuan Ling, Yonggang Dai, and Shanjun Ke. Recent development on preparation of ceramic inks in ink-jet printing. *Ceramics International*, 41(10):12515–12528, dec 2015.
- [177] Xiaonao Liu, Tzyh-Jong Tarn, Fenfen Huang, and Jie Fan. Recent advances in inkjet printing synthesis of functional metal oxides. *Particuology*, 19:1–13, apr 2015.
- [178] Henry J. Gysling. Nanoinks in inkjet metallization — evolution of simple additive-type metal patterning. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 19(2):155–162, apr 2014.
- [179] Tomoya Tanaka, Kazunori Kadota, Yuichi Tozuka, Atsuko Shimosaka, and Yoshiyuki Shirakawa. Improvement in photocatalytic activity of morphologically controlled pd-supporting TiO_2 particles via sol-gel process using inkjet nozzle. *Ceramics International*, 42(8):9963–9971, jun 2016.

- [180] André D. Taylor, Edward Y. Kim, Virgil P. Humes, Jeremy Kizuka, and Levi T. Thompson. Inkjet printing of carbon supported platinum 3-d catalyst layers for use in fuel cells. *Journal of Power Sources*, 171(1):101–106, sep 2007.
- [181] Carmen R. Tubío, Jhonny Azuaje, Luz Escalante, Alberto Coelho, Francisco Guitián, Eddy Sotelo, and Alvaro Gil. 3d printing of a heterogeneous copper-based catalyst. *Journal of Catalysis*, 334:110–115, feb 2016.
- [182] Xiangming Li, Mingjun Gao, and Yun Jiang. Microstructure and mechanical properties of porous alumina ceramic prepared by a combination of 3-d printing and sintering. *Ceramics International*, 42(10):12531–12535, aug 2016.
- [183] Karnail B. Singh and Mahesh S. Tirumkudulu. Cracking in drying colloidal films. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 2007.
- [184] Karnail B. Singh, Laxman R. Bhosale, and Mahesh S. Tirumkudulu*. Cracking in drying colloidal films of flocculated dispersions. *Langmuir*, 25(8), 2009.
- [185] William B. Russel, Ning Wu, and Weining Man. Generalized hertzian model for the deformation and cracking of colloidal packings saturated with liquid. *Langmuir*, 24(5):1721–1730, 2008. PMID: 18197713.
- [186] E. R. Dufresne, D. J. Stark, N. A. Greenblatt, J. X. Cheng, J. W. Hutchinson, L. Mahadevan, and D. A. Weitz. Dynamics of fracture in drying suspensions. *Langmuir*, 22(17):7144–7147, 2006. PMID: 16893207.
- [187] R. C. Chiu, T. J. Garino, and M. J. Cima. Drying of granular ceramic films: I, effect of processing variables on cracking behavior. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(9):2257–2264, 1993.
- [188] Robert D. Deegan, Olgica Bakajin, Todd F. Dupont, Greb Huber, Sidney R. Nagel, and Thomas A. Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 389(6653):827–829, oct 1997.
- [189] Jacques Leng. Drying of a colloidal suspension in confined geometry. *Physical Review E*, 82(2), aug 2010.
- [190] Wei Han and Zhiqun Lin. Learning from “coffee rings”: Ordered structures enabled by controlled evaporative self-assembly. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(7):1534–1546, dec 2011.

- [191] René R. Zimmermann, Martin Siebert, Shyjumon Ibrahimkutti, Roland Dittmeyer, and Marc Armbrüster. Intermetallic gapd2 thin films for selective hydrogenation of acetylene. *in Bearbeitung*, 2018.
- [192] Roland Dittmeyer, Martin Siebert, René R. Zimmermann, and Marc Armbrüster. Verfahren zur herstellung einer einphasigen schicht aus intermetallischen verbindungen, 2019.
- [193] Peter Sigmund. Recollections of fifty years with sputtering. *Thin Solid Films*, 520(19):6031–6049, jul 2012.
- [194] John A. Thornton. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 11(4):666–670, 1974.
- [195] Vincent S. Smentkowski. Trends in sputtering. *Progress in Surface Science*, 64(1–2):1 – 58, 2000.
- [196] Michael P. Thomas and Brian Ralph. Sputtering of ordered nickel-aluminium alloys. *Surface Science*, 124(1):129 – 150, 1983.
- [197] Michael P. Thomas and Brian Ralph. Sputtering of ordered nickel-aluminium alloys. *Surface Science*, 124(1):151 – 161, 1983.
- [198] V.G. Kotnur, F.D. Tichelaar, and G.C.A.M. Janssen. Sputter deposited ni–ti thin films on polyimide substrate. *Surface and Coatings Technology*, 222(Supplement C):44 – 47, 2013.
- [199] Paul J. Rossi. *Microstructural changes and intermetallic compound formation in metallic bilayers*. PhD thesis, 2016.
- [200] Hongfan Guo, Marianna Kemell, Afnan Al-Hunaiti, Sari Rautiainen, Markku Leskelä, and Timo Repo. Gold–palladium supported on porous steel fiber matrix: Structured catalyst for benzyl alcohol oxidation and benzyl amine oxidation. *Catalysis Communications*, 12(13):1260 – 1264, 2011.
- [201] R. Dittmeyer and L. Bortolotto. Modification of the catalytic properties of a pd membrane catalyst for direct hydroxylation of benzene to phenol in a double-membrane reactor by sputtering of different catalyst systems. *Applied Catalysis*

- A: General*, 391(1):311 – 318, 2011. Recent Developments in Model Catalysis - Closing the Gap to Technical Applications.
- [202] M. Abuin, L. Perez, A. Mascaraque, and M. Maicas. Tuning the magnetic properties of feco by pulsed dc magnetron sputtering. *CrystEngComm*, 16:9528–9533, 2014.
- [203] Yu Fu, Xiaofeng Cheng, and Zheng Yang. Magnetically soft and high-saturation-magnetization feco films fabricated by co-sputtering. *physica status solidi (a)*, 202(6):1150–1154, 2005.
- [204] Christoph Mathieu, Matthew J. Hadley, and Venkateswara R. Inturi. Within wafer magnetic anisotropy in sputtered feco films. *Journal of Applied Physics*, 103(7):07E715, 2008.
- [205] M. Grodzicki, P. Mazur, J. Pers, J. Brona, S. Zuber, and A. Ciszewski. Formation of gapd2 and gapd intermetallic compounds on gan(0001). *Applied Physics A*, 120(4):1443–1451, Sep 2015.
- [206] Lukas Mayr, Harald Lorenz, Marc Armbrüster, Sebastián Alarcón Villaseca, Yuan Luo, Raúl Cardoso, Ulrich Burkhardt, Dmitry Zemlyanov, Michael Haevecker, Raoul Blume, Axel Knop-Gericke, Bernhard Klötzer, and Simon Penner. The catalytic properties of thin film pd-rich gapd2 in methanol steam reforming. *Journal of Catalysis*, 309:231 – 240, 2014.
- [207] Thomas Stoenner, Darko Hanzel, Brigitte Baretzky, Klaus-Peter Lieb, and Peter Schaaf. Characterization and oxidation of magnetron sputtered fe-al intermetallic alloys. *Hyperfine Interactions*, 112(1):155–160, Dec 1998.
- [208] Dennis C. A. Ivarsson, Matthias Neumann, Alexander A. Levin, Toni Keilhauer, Peter Wochner, and Marc Armbrüster. In operando gixrd and xrr on polycrystalline in52pd48. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 640(15):3065–3069, 2014.
- [209] Andrzej Borodziński and Andrzej Cybulski. The kinetic model of hydrogenation of acetylene–ethylene mixtures over palladium surface covered by carbonaceous deposits. *Applied Catalysis A: General*, 198(1):51 – 66, 2000.

- [210] Asad S. Al-Ammar and Geoffrey Webb. Hydrogenation of acetylene over supported metal catalysts. part 1.-adsorption of [14c]acetylene and [14c]ethylene on silica supported rhodium, iridium and palladium and alumina supported palladium. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 74:195–205, 1978.
- [211] Asad S. Al-Ammar and Geoffrey Webb. Hydrogenation of acetylene over supported metal catalysts. part 2.-[14c]tracer study of deactivation phenomena. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 74:657–664, 1978.
- [212] Asad S. Al-Ammar and Geoffrey Webb. Hydrogenation of acetylene over supported metal catalysts. part 3.-[14c]tracer studies of the effects of added ethylene and carbon monoxide on the reaction catalysed by silica-supported palladium, rhodium and iridium. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 75:1900–1911, 1979.
- [213] Matthew J. Vincent and Richard D. Gonzalez. A langmuir-hinshelwood model for a hydrogen transfer mechanism in the selective hydrogenation of acetylene over a pd/gal₂o₃ catalyst prepared by the sol-gel method. *Applied Catalysis A: General*, 217(1):143 – 156, 2001.
- [214] JM Berty. Reactor for Vapor-Phase Catalytic Studies. *Chem. Eng. Prog*, 70(2):78–84, 1974.
- [215] J. M. Berty. Testing commercial catalysts in recycle reactors. *Catalysis Reviews*, 20(1):75–96, 1979.
- [216] Peter Quicker. *Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol*. PhD thesis, 2000.
- [217] Gerhard Luft, Rainer Römer, and Horst Röder. Kreislaufapparaturen für reaktionskinetische messungen. *Chemie Ingenieur Technik*, 45(9-10):596–602, 1973.
- [218] Jozsef M. Berty. 20 years of recycle reactors in reaction engineering. *Plant/Operations Progress*, 3(3):163–168, 1984.
- [219] J. J. Carberry. Designing laboratory catalytic reactors. *Industrial & Engineering Chemistry*, 56(11):39–46, 1964.
- [220] Barbara Hesselbarth. *Studien zum realen Verhalten von Differenzialkreislaufreaktoren für reaktionskinetische Untersuchungen heterogen-gaskatalytischer Reaktionen an körnigen Partikeln*. PhD thesis, 2006.

- [221] G. Luft and H.-A. Herbertz. Zur auslegung von kreislaufapparaturen für reaktionskinetische messungen. *Chemie Ingenieur Technik*, 41(11):667–675, 1969.
- [222] H. Jankowski, J. Nelles, R. Adler, B. Kubias, and Ch. Salzer. Experimentelle und auswertungsmethoden zur reaktionstechnischen untersuchung heterogen-gaskatalytischer prozesse teil ii: Gradientenfreie laborreaktoren - theoretische grundlagen, einteilung, wirkungsprinzipien und testmethoden. *Chem. Tech. (Leipzig)*, 9:441–446, 1978.
- [223] I. E. Idelchik. *Handbook of Hydraulic Resistance*. Begell House Publishers Inc., U.S., 2007.
- [224] A.N.R. Bos and K.R. Westerterp. Mechanism and kinetics of the selective hydrogenation of ethyne and ethene. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 32(1):1 – 7, 1993.
- [225] H.-J. Zander, Roland Dittmeyer, and Josef Wagenhuber. Dynamische modellierung chemischer reaktionssysteme mit neuronalen netzen und hybriden modellen. *Chemie Ingenieur Technik*, 71(3):234–237, 1999.
- [226] René R. Zimmermann, Martin Siebert, Shyjumon Ibrahimkuty, Roland Dittmeyer, and Marc Armbrüster. Intermetallic gapd2 thin films for selective hydrogenation of acetylene. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 646(14):1218–1226, 2020.
- [227] R. Leary, F. de la Pena, J. S. Barnard, y. Luo, M. Armbrüster, J. M. Thomas, and P. A. Midgley. Revealing the atomic structure of intermetallic gapd2 nanocatalysts by using aberration-corrected scanning transmission electron microscopy. *ChemCatChem*, 5(9):2599–2609, 2013.
- [228] Jürgen Osswald, Kirill Kovnir, Marc Armbrüster, Rainer Giedigkeit, Rolf E. Jen-toft, Ute Wild, Yuri Grin, and Robert Schlögl. Palladium–gallium intermetallic compounds for the selective hydrogenation of acetylene. *Journal of Catalysis*, 258(1):219 – 227, 2008.
- [229] Martin Siebert, Peter Veit, Franziska Scheffler, and Michael Schwidder. Neuartige goldkatalysatoren auf alumophosphat-basis für die direkte propenepoxidierung. *Chemie Ingenieur Technik*, 84(12):2182–2189, 2012.

- [230] Malte Hennig. Modellierung eines kreislaufreaktors zur beschreibung und auswertung kinetischer untersuchungen bei der semihydrierung von acetylen, 2016.
- [231] Y. Wang, Y.H. Chin, R.T. Rozmiarek, B.R. Johnson, Y. Gao, J. Watson, A.Y.L. Tonkovich, and D.P. Vander Wiel. Highly active and stable rh/mgoal₂o₃ catalysts for methane steam reforming. *Catalysis Today*, 98(4):575–581, dec 2004.
- [232] Jin-Liang Zhuang, Deniz Ar, Xiu-Jun Yu, Jin-Xuan Liu, and Andreas Terfort. Patterned deposition of metal-organic frameworks onto plastic, paper, and textile substrates by inkjet printing of a precursor solution. *Advanced Materials*, 25(33):4631–4635, jun 2013.
- [233] Chun-Chieh Tseng, Chang-Pin Chang, Yuh Sung, Yann-Cheng Chen, and Ming-Der Ger. A novel method to produce pd nanoparticle ink for ink-jet printing technology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 339(1-3):206–210, may 2009.
- [234] A. I. TAUB and R. L. FLEISCHER. Intermetallic compounds for high-temperature structural use. *Science*, 243(4891):616–621, 1989.
- [235] Gregor Wowsnick, Detre Teschner, Marc Armbrüster, Igor Kasatkin, Frank Girgsdies, Yuri Grin, Robert Schlögl, and Malte Behrens. Surface dynamics of the intermetallic catalyst pd₂ga, part ii – reactivity and stability in liquid-phase hydrogenation of phenylacetylene. *Journal of Catalysis*, 309:221 – 230, 2014.
- [236] Christin Wagner, Martin Cholewa, Ulrich Ulmer, Dominik Poncette, Andreas Patyk, Maximilian Fichtner, Roland Dittmeyer, and Peter Pfeifer. Konzept zur chemischen wärmespeicherung mit flüssigen organischen hydriden. *Chemie Ingenieur Technik*, 89(3):341–345, 2017.
- [237] B. Predel. *Pu-Re ... Zn-Zr (Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series)*. Springer, 1998.
- [238] Erwin Müller-Erlwein. *Chemische Reaktionstechnik*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015.
- [239] A.N.R. Bos, E.S. Botsma, F. Foeth, H.W.J. Sleyster, and K.R. Westerterp. A kinetic study of the hydrogenation of ethyne and ethene on a commercial pd/al₂o₃

Literaturverzeichnis

catalyst. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 32(1):53 – 63, 1993.