

Untersuchungen zur Direktsynthese von Wasserstoffperoxid in mikrostrukturierten Membranreaktoren

Zur Erlangung des akademischen Grades einer

DOKTORIN DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

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

DISSERTATION

von


M. Sc. Laura Lisa Gerda Trinkies

aus Hamburg

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2023

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Roland Dittmeyer

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Silke Behrens

Laura L. Trinkies 
Institut für Mikroverfahrenstechnik
Karlsruher Institut für Technologie
Eggenstein-Leopoldshafen
Deutschland

DOI 10.5445/IR/1000169011

© Laura Trinkies 2024

Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz
(CC BY 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>.



Danksagung

Die Arbeit der letzten Jahre und schließlich diese Dissertation wären nicht möglich gewesen ohne die wertvolle Unterstützung einer großen Zahl von Kolleginnen und Kollegen sowie Freundinnen und Freunden.

An erster Stelle danke ich Prof. Dr.-Ing. Roland Dittmeyer für die Chance, an diesem Forschungsthema zu arbeiten. Ich danke ihm für sein Vertrauen und seine Unterstützung. Mein besonderer Dank gilt außerdem Prof. Dr. Silke Behrens, zum einen für die anregenden Gespräche während meiner Arbeit und zum anderen für ihre Bereitschaft als Gutachterin mitzuwirken.

Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Themen wurden freundlicherweise finanziell und wissenschaftlich durch die Einbettung in die Forschungsgruppe 2383 „Erfassung und Steuerung dynamischer lokaler Prozesszustände in Mikroreaktoren mittels neuer in-situ-Sensorik (ProMiSe)“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) unterstützt. Ich bedanke mich zudem für die Unterstützung durch das Land Baden-Württemberg über das bwHPC. Diese Arbeit wurde außerdem mit Hilfe der Large Scale Data Facility am Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt, die vom Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst Baden-Württemberg und vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert wird.

Darüber hinaus danke ich allen Angehörigen des IMVT, denen ich während meiner Zeit dort begegnen durfte und die alle zur erfolgreichen Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen haben. Meinem Gruppenleiter während dieser Zeit, Manfred Kraut, danke ich für die Betreuung und seine stete Begleitung. Mein besonderer Dank gilt Florian Messerschmidt und Uta Gerhards für die Durchführung unzähliger REM- und EDX-Messungen, Fabian Rupp, Manuel Hofheinz und dem gesamten Fertigungsteam für ihre Unterstützung, ihre Geduld und ihre fabelhafte Arbeit bei der Fertigung meiner Werkstücke sowie Cornelia Schorle für ihre unermüdliche Hilfe. Ich danke Prof. Dr. Bradley Ladewig für seine vielen fachlichen, aber vor allem auch persönlichen Ratschläge bei energiespendenden Tassen Kaffee. Benedikt J. Deschner danke ich für die Weitergabe all seiner Erfahrung, seines Wissens und seiner Tipps und Tricks der Anlagenflüsterei, Fabian Grinschek für die unzähligen konstruktiven Diskussionen und Paul Kant für die vielen fachlichen Gespräche, die lehrreichen, gemeinsam betreuten Abschlussarbeiten, philosophische Kaffeepausen und sein künstlerisches Talent, das Bild in die richtige Perspektive zu rücken.

Ich danke zudem allen Kolleginnen und Kollegen der DFG-Forschungsgruppe ProMiSe.

Meinen direkten Teilprojektpartnern Moritz Döring, Dr.-Ing. Andreas Weltin und Dr.-Ing. Jochen Kieninger des IMTEK der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg danke ich von Herzen für die gute fachliche Zusammenarbeit im Bereich der Sensorik, die vielen angeregten Diskussionen im Laufe der Jahre und ihr stets wertvolles Feedback zu allen gemeinsamen Arbeiten. Am ISTM des KIT danke ich besonders Dr.-Ing. Alexander Stroh für die großartige Unterstützung bei der Durchführung der Simulationen und den fachlichen Austausch sowie David Müller für die lehrreiche Zusammenarbeit, auch weit über die gemeinsam betreute studentische Arbeit hinaus.

Prof. Dr.-Ing. Michael Türk und Marlene Crone vom ITTK des KIT danke ich für die zahlreichen unterstützenden Gespräche, den guten und aufbauenden Austausch sowie die praktische Durchführung der Abscheideversuche in superkritischen Fluiden. Ich danke am KIT außerdem besonders Margarete Offermann des IAM-ESS für die Durchführung der Partikelmessungen, Dr. Thomas Bergfeldt und dem Team des IAM-AWP für die Durchführung der ICP-OES-Messungen und Dr.-Ing. Heike Störmer des LEM für die Durchführung der TEM-Messungen. Dr. Liang Yu von der Luleå University of Technology, Schweden, danke ich für die Durchführung der Messungen zur Bestimmung der Permeanz der tubulären Membran. Über die kontinentalen Grenzen hinaus gilt mein tiefster Dank Dr. Christian Hornung und Dr. Zongli Xie des CSIRO, Melbourne, für die äußerst spannende und unkomplizierte Zusammenarbeit sowie die vielen fruchtbaren Diskussionen.

Das Gelingen dieses Promotionsprojektes wäre nicht ohne die fachliche, aber besonders auch persönliche Unterstützung vieler Weggefährtinnen und -gefährten möglich gewesen, von denen es unmöglich ist, alle hier beim Namen zu nennen. Mein Dank gebührt der gesamten X-Ment-Familie des gleichnamigen Mentoringprogramms am KIT für den vertrauensvollen Austausch, ihre unermüdliche Unterstützung und aufbauenden Worte, dem #Erfolgsteam5 um Ines und Edgar, allen Teilnehmenden der Leadership Talent Academy sowie der Karl-Schlecht-Stiftung für die Ermöglichung der Teilnahme an diesem besonderen Programm. Meinen Institutskolleginnen und -kollegen Barbara, Conny, David, Dorela, Hannah, Philip, Sara, Tabea, Timo und Uta gebührt zusätzlich mein freundschaftlicher Dank. Moritz danke ich über die tolle Zusammenarbeit im Projekt hinaus vor allem für seinen steten Rückhalt und sein offenes Ohr in den herausforderndsten Zeiten. Nicht möglich gewesen wäre diese Arbeit ohne die Studierenden, die mir während meiner Promotionszeit ihr Vertrauen geschenkt haben und mich im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten, Praktika oder Hiwi-Tätigkeiten häufig über lange Zeit unterstützt haben und oft zu Freunden wurden. Andrea Düll, Rafdian Nahri, Ceyhun Ege Köseoglu, Alexander Schulz, Carlos Urbina Puch, Pratik Tawade, Nora

Ganßauge, Florian Dobratz, Felix Lehner und Wiebke Schrader danke ich deshalb von Herzen.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Familie, die mich immer unterstützen und immer Verständnis hatten, wenn das Technikum oder der Schreibtisch riefen. Weiter gilt mein Dank meinen Freunden: Leonie für ihre unendliche Geduld und die zahlreichen Formulierungsdiskussionen, Luisa, Alexandra, Maximilian, Davide, Eva und Otto, die mehr sind als nur fantastische Freunde mit Kompass und Karte in jeder Lebenssituation. Schwer zu beschreiben ist mein Dank an meinen Partner Marian. Ich danke dir für deine Unterstützung, deine Fürsorge, deinen Rückhalt und den roten Faden.

Abstract

With applications in the pharmaceutical, cosmetics and food industries as well as in microsystems technology and for water treatment, hydrogen peroxide is a very versatile oxidant. On-site production of the chemical on demand can be realized by decentralized reactor systems for direct synthesis from hydrogen and oxygen, making an important contribution to the intended transformation of the chemical industry towards more sustainable processes and thus following the „Sustainable Development Goals“ of the United Nations. At the same time, this process concept can contribute to increasing safety throughout the chemical's utilization chain by avoiding the transport of the highly concentrated product to the consumer, compared to the procedure in the conventional production of H_2O_2 via the auto-oxidation process.

In the present work, investigations were carried out with the aim of developing a decentralised process for the direct synthesis of H_2O_2 in water at atmospheric pressure to produce concentrations of product suitable for further industrial use under safe process conditions.

Studies on individual partial aspects of the process for the direct synthesis of H_2O_2 in water at atmospheric pressure were presented. The planned process was briefly described theoretically. The mass transport processes on membranes were investigated in more detail with the aid of experimental investigation methods. Using the *variable pressure - constant volume* method, the permeance of a PDMS composite flat membrane was first determined and the permeability of the active component, the PDMS, was derived from this. Investigations of the tubular membrane with PDMS on an Al_2O_3 support provided in the later reactor gave comparable results. To investigate the dependence of the membrane permeance on the operating pressure and thus predict effects at varying pressure, experiments were performed with a planar test reactor using the *constant pressure-variable volume* method. The measured mass flow compositions were consistent with those obtained using a one-dimensional simplified model to represent mass transport through a dense membrane assuming constant permeance. From this, it could be concluded that no dependence of the membrane permeance on the operating pressure is to be expected in the investigated range.

In order to assess the possible cross-contamination of the reactants in the gas feed and a resulting safety risk described by earlier simulations in an experiment now, separate measurements were carried out to determine the reactant concentration in

the channel carrying the reaction medium. For this purpose, chronoamperometric measurements with electrochemically operating sensors were performed to determine the concentration of the reactants in the reaction medium over the spatial course in the reactor in the so-called saturation and desaturation mode. From the data, a counter-diffusion of reactants out of the reaction medium through the membrane was found. This led to the conclusion that continuous purging of the gas-carrying channel is essential to ensure safe operation of the proposed system.

For the implementation of the described process, electrochemical sensors are envisaged for the *in situ* detection of the reactants H_2 and O_2 , as well as of the product H_2O_2 . The investigation of the stable use of electrochemical sensors in process plants was therefore carried out by comparing repeated *in situ* calibrations of the electrochemical sensors with respect to H_2O_2 . The results obtained proved the suitability of the presented sensors for the *in situ* determination of H_2 , O_2 and H_2O_2 in aqueous reaction media under atmospheric conditions. At the same time, it became evident that the reliability of the achievable sensor data at the current state depends noticeably on the operating behaviour of the system components and the person running the process. The complexity of the process revealed further development potential in this area.

Given these results, the further work was focused on the advanced development of the microstructured membrane reactor.

Based on reaction-, process- and manufacturing-side boundary conditions, a requirements profile for the concept and design of the reactor was identified. The elaborated characteristics resulted in a base design of the reactor oriented to classical membrane distributors, which allows separate dosing of the reactants into the liquid reaction medium, thus avoiding direct contact of the gaseous H_2 and O_2 . Due to its structure, the design enables the modular expansion of the reactor unit. At the same time, sensors intended for later process control can be integrated. With the motivation to be able to manufacture the developed reactor components additively using selective laser melting in order to keep manufacturing times and thus costs low, the derived design was adapted to the design guidelines applicable to this manufacturing method.

The way of integrating the catalyst into the developed flow reactor concept was another challenge that was solved within the scope of this work. For this purpose, the geometry of a fluid guiding element serving as a support for the structured catalyst was selected and adapted in computational fluid dynamics simulations. A separate solver was therefore implemented in OpenFOAM[®] to determine the flow and

concentration fields. Thus, first by comparing the pressure drop and the obtained outlet concentration, fluid guiding elements could be identified as suitable framework structures. However, the comparison of the product concentrations and productivities achieved with differently configured elements did not allow to draw a clear conclusion about an optimal geometry configuration.

One- and two-step coating processes were investigated to apply the catalyst. Prepared catalyst could be deposited on the structures via a wash coating process. TiO_2 turned out to be a suitable support material and lower Pd loadings led to higher productivities compared to different catalyst precursors. Compared to the simulations performed in the tube, a deviation between the experimentally achieved and the calculated outlet concentrations was observed, which was due to the model assumptions made. Repeat measurements showed the stability of the coatings. The stability of the deposition process itself could also be demonstrated by repeating the depositions. Investigations of the activity of the coatings with respect to hydrogenation and decomposition reactions did not provide any new evidence for possible causes of the difference between experimentally and simulatively obtained results. However, it was shown that the decomposition reaction is successfully suppressed with the help of the additives and promoters used.

Moreover, two-stage coating processes were investigated. Based on the findings of a structured literature review, TiO_2 was deposited via the sol-gel method and via electrophoresis. With the same consecutive deposition of the active Pd component via chemical vapour deposition, the electrophoretic deposition of TiO_2 proved to be more promising. In subsequent optimizations, by varying the process for Pd deposition to SFRD, the coating could be further optimized and higher concentrations could be achieved in the experiment.

Finally, the developed concept was transferred to a physical reactor and manufactured using selective laser melting. He-leakage tests demonstrated the tightness of the individual reactor components. Even when assembled, the reactor showed no liquid leakage at ambient pressure, so the developed sealing concept was deemed suitable and safe for the targeted application. In a first experiment, a coated fluid guiding element was installed in the reactor and, via the adjustment of synthesis ratios, H_2O_2 could be synthesized for the first time in an additively manufactured reactor under ambient conditions using structured catalysts. The measured product outlet concentration was below the concentration calculated in simulations. The resulting productivity was below the productivities achieved using comparable reactor concepts

from literature. The comparison of the operating conditions and the discussion of the individual concepts showed that the operating pressure is to be seen as the main cause for the deviation. The results, furthermore, clarified the importance of the mass transfer in the liquid phase on the productivity of the overall process.

The knowledge gained resulted in further development potential in the areas of reactor simulation, reactor design, coatings and the overall process.

Kurzfassung

Wasserstoffperoxid ist ein äußerst flexibel einsetzbares, sauberes Oxidationsmittel mit Anwendungsmöglichkeiten in der Nahrungsmittel-, Pharma- und Kosmetikindustrie sowie in der Mikrosystemtechnik und Wasseraufbereitung. Es zeichnet sich hierbei durch seine hohe Selektivität aus und erzeugt bei seiner Zersetzung selbst keine schädlichen Nebenprodukte. Mit dezentralen Reaktorsystemen zur Direktsynthese aus Wasserstoff und Sauerstoff lässt sich die Chemikalie bedarfsgerecht vor Ort herstellen. Damit wird ein wichtiger Beitrag zur angestrebten Transformation der chemischen Industrie hin zu nachhaltigeren Prozessen, und somit den „Sustainable Development Goals“ der Vereinten Nationen folgend, geleistet. Gleichzeitig kann dieses dezentrale Verfahrenskonzept dazu beitragen, die Sicherheit in der gesamten Wertschöpfungskette der Chemikalie zu erhöhen. Der Transport des hochkonzentrierten Produkts zum industriellen Verbraucher wird im Vergleich zum Vorgehen bei der konventionellen Herstellung von H_2O_2 durch den Autooxidationsprozess vermieden.

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen mit dem Ziel der Entwicklung eines dezentral anwendbaren Prozesses für die Direktsynthese von H_2O_2 in Wasser bei atmosphärischem Druck zur Herstellung von für die industrielle Weiternutzung geeigneten Produktkonzentrationen unter möglichst sicheren Bedingungen durchgeführt. Es wurden Untersuchungen zu einzelnen Teilaspekten des Prozesses zur Direktsynthese von H_2O_2 in Wasser bei Atmosphärendruck vorgestellt. Das geplante Verfahren wurde kurz theoretisch beschrieben. Stofftransportprozesse an Membranen wurden mit experimentellen Untersuchungsmethoden näher betrachtet. Mit Hilfe eines Aufbaus zur Nutzung der Methode des *variablen Drucks - konstanten Volumens* wurde zunächst die Permeanz einer PDMS-Komposit-Flachmembran bestimmt, woraus die Permeabilität der aktiven Komponente PDMS abgeleitet wurde. Untersuchungen der Rohrmembran mit PDMS auf einem Al_2O_3 -Träger für den Einsatz im späteren Reaktor ergaben vergleichbare Ergebnisse und lieferten somit einen Anhaltspunkt für die Übertragbarkeit der Schlussfolgerungen. Um die Abhängigkeit der Membranpermeanz vom Betriebsdruck zu untersuchen und damit die Auswirkungen bei unterschiedlichen Druckniveaus vorherzusagen, wurden Experimente mit einem planaren Testreaktor unter Verwendung der Methode des *konstanten Drucks - variablen Volumens* durchgeführt. Die gemessenen Massenstromzusammensetzungen stimmten mit denen überein, die mit einem eindimensionalen, vereinfachten Modell zur Darstellung des Stofftransportes durch eine dichte Membran unter der Annahme einer konstanten Permeanz ermittelt

wurden. Hieraus konnte gefolgert werden, dass in dem betrachteten Bereich keine Abhängigkeit der Membranpermeanz vom Arbeitsdruck zu erwarten ist.

Um eine simulativ in Vorgängerarbeiten beschriebene, mögliche Kreuzkontamination der Reaktanden in der Gaszufuhr und ein daraus resultierendes Sicherheitsrisiko experimentell zu beschreiben, wurden separate Messungen zur Bestimmung der Reaktandenkonzentration in dem von dem Reaktanden durchströmten Kanal durchgeführt. Dazu wurden chronoamperometrische Messungen mit elektrochemisch arbeitenden Sensoren vorgenommen, um die Konzentration der Reaktanden im Reaktionsmedium über den räumlichen Verlauf im Reaktor im sogenannten Sättigungs- und Entsättigungsmodus zu bestimmen. Aus den Daten konnte eine Gegendiffusion von Reaktanden aus dem Reaktionsmedium durch die Membran nachgewiesen werden. Daraus folgte, dass eine kontinuierliche Spülung des gasführenden Kanals für den sicheren Betrieb des Systems unerlässlich ist.

Für die Umsetzung des beschriebenen Prozesses sind elektrochemische Sensoren für die *in situ* Detektion der Edukte H_2 und O_2 , sowie des Produktes H_2O_2 vorgesehen. Die Untersuchung der stabilen Nutzung elektrochemischer Sensoren in verfahrenstechnischen Anlagen wurde aus diesem Grund mit Hilfe des Vergleichs wiederholter *in situ* Kalibrierungen der elektrochemischen Sensoren bezüglich H_2O_2 durchgeführt. Die erzielten Ergebnisse belegten die Eignung der vorgestellten Sensoren für die *in situ* Bestimmung von H_2 , O_2 und H_2O_2 in wässrigen Reaktionsmedien unter atmosphärischen Bedingungen. Gleichzeitig wurde deutlich, dass die Vertrauenswürdigkeit der erzielbaren Sensordaten zum aktuellen Stand maßgeblich durch das Betriebsverhalten der Anlagenkomponenten und der den Prozess durchführenden Person abhängt. Die Komplexität des Prozesses legte hier weiteres Entwicklungspotential offen.

Basierend auf diesen Zwischenergebnissen wurde der Fokus der weiteren Arbeiten auf die Weiterentwicklung des mikrostrukturierten Membranreaktors gelegt. Ausgehend von reaktions-, prozess- und fertigungsseitigen Randbedingungen wurde ein Anforderungsprofil für die Konzeption und Auslegung des Reaktors ermittelt. Die erarbeiteten Anforderungen führten zu einem einfachen Reaktordesign, das auf einer Membran als Verteilerstruktur basiert und eine getrennte Dosierung der Reaktanden in das flüssige Reaktionsmedium ermöglicht. Hierdurch wurde ein direkter Kontakt des gasförmigen H_2 und O_2 , und somit eine mögliche explosionsfähige Atmosphäre, vermieden. Die Sicherheit des Systems wurde dadurch erhöht. Die geringen geometrischen Abmaße der medienführenden Kanäle ermöglichen kurze Diffusionswege der Edukte und tragen somit zu einem intensivierten Stofftransport bei. Gleichzeitig

wurde die Systemsicherheit durch die kleinen Eduktvolumina erhöht, da immer nur eine begrenzte Menge an risikobehafteter Mischung vorliegen kann. Die Reaktoreinheit kann aufgrund ihres Aufbaus modular erweitert werden. Gleichzeitig können Sensoren zur späteren Prozesskontrolle integriert werden. Mit der Motivation, die entwickelten Reaktorkomponenten mittels selektivem Laserschmelzen additiv herzustellen, um die Produktionszeiten und damit die Herstellungskosten niedrig zu halten, wurde das abgeleitete Design an die für dieses Herstellungsverfahren geltenden Designrichtlinien angepasst.

Die Integration des Katalysators in das entwickelte Strömungsreaktorkonzept war eine weitere Herausforderung, die im Rahmen dieser Arbeit gelöst wurde. Zu diesem Zweck wurde die Geometrie eines Strömungsleitelements, das als Träger für den strukturierten Katalysator dient, ausgewählt und in numerischen Strömungssimulationen an die anvisierte Anwendung angepasst. Zur Bestimmung der Strömungs- und Konzentrationsverläufe wurde ein Solver in OpenFOAM[®] implementiert. So konnten zunächst durch den Vergleich des Druckabfalls und der erhaltenen Auslasskonzentration fluidführende Elemente als geeignete Rahmenstrukturen identifiziert werden. Die unterschiedlichen geometrischen Parameter der Strömungsleitelemente wurden im Anschluss in Simulationen variiert. Der Vergleich der mit unterschiedlich konfigurierten Strömungsleitelementen erzielten Produktkonzentrationen und -produktivitäten ließ jedoch keinen eindeutigen Rückschluss auf eine optimale Parameterkombination zu. Zum Aufbringen des Katalysators wurden ein- und zweistufige Beschichtungsprozesse untersucht. Der vorbereitete Katalysator konnte durch einen einstufigen Tauchbeschichtungsprozess auf den Strukturen abgeschieden werden. TiO₂ erwies sich dabei als geeignetes Trägermaterial und geringere Pd-Beladungen führten im Vergleich der verschiedenen Katalysatorvorstufen zu höheren Produktivitäten. Zwischen den experimentell erreichten und den simulativ ermittelten Austrittskonzentrationen wurde eine Abweichung festgestellt, die auf die getroffenen Modellannahmen zurückzuführen ist. Wiederholte Messungen zeigten die Stabilität der Beschichtungen. Auch die Stabilität des Abscheidungsprozesses selbst konnte nachgewiesen werden. Untersuchungen der Aktivität der Beschichtungen hinsichtlich Hydrierungs- und Zersetzungsreaktionen erbrachten keine Hinweise auf mögliche Ursachen für den Unterschied zwischen experimentell und simulativ ermittelten Ergebnissen. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Zersetzungsreaktion mit Hilfe der verwendeten Additive und Promotoren erfolgreich unterdrückt wird.

Darüber hinaus wurden zweistufige Beschichtungsprozesse untersucht. Basierend

auf den Erkenntnissen einer strukturierten Literaturrecherche wurde TiO_2 über das Sol-Gel-Verfahren und über Elektrophorese abgeschieden. Bei gleicher konsekutiver Abscheidung der aktiven Pd-Komponente über die chemische Gasphasenabscheidung stellte sich die elektrophoretische Abscheidung von TiO_2 hierbei als vielversprechender heraus. Zusätzlich wurde das Verfahren zur Abscheidung des Pd variiert. Durch die Abscheidung des Pd mittels reaktiver Abscheidung aus superkritischen Fluiden konnte das Gesamtbeschichtungsverfahren weiter verbessert werden. Im Experiment konnten mit der kombinierten Abscheidung von TiO_2 über Elektrophorese und Pd über die reaktive Abscheidung aus superkritischen Fluiden sowie die Pd-Abscheidung mittels adaptierter chemischer Gasphasenabscheidung vergleichbare Produktkonzentrationen erreicht werden.

Schließlich wurde das entwickelte Reaktorkonzept auf einen realen Reaktor übertragen und dieser durch selektives Laserschmelzen hergestellt. Auch im zusammengebauten Zustand zeigte der Reaktor bei Umgebungsdruck keine Flüssigkeitsleckage, sodass das entwickelte Dichtungskonzept als geeignet und sicher für die angestrebte Anwendung angesehen wurde. In einem ersten Versuch wurde ein beschichtetes Strömungselement in den Reaktor eingebaut und unter den gegebenen Reaktionsbedingungen konnte erstmals H_2O_2 in einem additiv gefertigten Reaktor unter atmosphärischen Bedingungen mit strukturierten Katalysatoren synthetisiert werden. Die gemessene Produktauslasskonzentration lag dabei unter der in Simulationen errechneten Konzentration und die sich ergebende Produktivität lag unter den mit Hilfe vergleichbarer Reaktorkonzepte aus der Literatur erzielten Produktivitäten. Der Vergleich der Betriebsbedingungen und die Diskussion der einzelnen Konzepte zeigte, dass der Betriebsdruck als Hauptursache hierfür zu sehen ist und verdeutlichte die Bedeutung des Stofftransportes auf die Produktivität des Gesamtprozesses.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen resultierten weitere Entwicklungspotenziale in den Bereichen Reaktorsimulation, Reaktordesign, Beschichtungen und Gesamtprozess.

Abkürzungen und Symbole

Lateinische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
A	Fläche	m^2
a	Radius der zu beschichtenden Elektrode	m
a	axiale Anzahl	-
b	Radius der Gegenelektrode	m
\mathbf{b}	massenbezogener Kraftvektor	N/D
C	Konstante	-
c	molare Konzentration	mol m^{-3}
c_V	Volumenkonzentration	kg m^{-3}
D_{Fick}	Fick'scher Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D	binärer Diffusionskoeffizient	cm s^{-1}
d_h	hydraulischer Durchmesser	m
d	Durchmesser	m
\mathbf{D}	viskoser Spannungstensor	Pa
E	elektrische Feldstärke	V m^{-1}
E_a	Aktivierungsenergie	J mol^{-1}
e	beliebiger Exponent	-
f	Gitterverfeinerungsfaktor	-
\mathbf{f}	Kraftvektor	N/D
H	Henry-Konstante	$\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$
h	(Kanal-)höhe	m
\mathbf{I}	Einheitstensor	-
i	Komponentenzähler	-
j	Reaktionszähler	-
j	exemplarischer Integrand	-
K	Sorptionsgleichgewichtskonstante	Pa^{-1}
k_0	präexponentieller Faktor der Reaktionsraten (* = angepasste Form)	N/D
k	kinetische Geschwindigkeitskonstante (* = angepasste Form)	N/D

Symbol	Bedeutung	Einheit
L	Länge der zu beschichtenden Elektrode	m
l	Entwicklungslänge	m
M	Molmasse	kg mol ⁻¹
m	Masse	kg
\dot{N}	Stoffstrom	mol s ⁻¹
\mathbf{n}	Normalenvektor	-
P	Permeabilität	mol m ⁻¹ s ⁻¹ Pa ⁻¹
\mathcal{P}	Permeanz	mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹
p	Druck	Pa
q	Quell-/Senkterm	N/D
R^2	Bestimmtheitsmaß	-
R^A	flächenbezogene Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit	mol m ⁻² s ⁻¹
R^V	volumenbezogene Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit	mol m ⁻³ s ⁻¹
R	Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit	mol s ⁻¹
R	universelle Gaskonstante	J mol ⁻¹ K ⁻¹
r	radiale Anzahl	-
\dot{r}	relativer Stoffstrom	-
r	katalysatorbezogene Reaktionsrate	mol kg ⁻¹ s ⁻¹
S	Selektivität	-
S_i	Löslichkeit einer dichten Membran	mol m ⁻³ Pa ⁻¹
s	Standardabweichung	-
\mathbf{T}	Spannungstensor	Pa
T	Temperatur	°C
t	Zeit	s
U	Spannung	V
\dot{V}	Volumenstrom	mL min ⁻¹
V	Volumen	m ³
\mathbf{v}	Geschwindigkeitsvektor	m s ⁻¹
v	Geschwindigkeit	m s ⁻¹
t_{mod}	modifizierte Verweilzeit	mg s ⁻¹ mL ⁻¹
w	(Kanal-)breite (englisch: width)	m
x	Molenbruch	-

Symbol	Bedeutung	Einheit
z^*	dimensionsloser Abstand	-

Griechische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
Δ	Diffusionsvolumen	-
Γ	Diffusionskoeffizient	N/D
Φ	extensive Größe	-
α^*	Aspektverhältnis	-
β	Stoffübergangskoeffizient	m s^{-1}
δ	Dicke	m
ϵ_p	Permittivität	$\text{A s V}^{-1} \text{m}^{-1}$
ϵ	Porosität	-
η	Wirkungsgrad	-
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit	s^{-1}
μ	dynamische Viskosität	Pa s
$\nu_{i,j}$	stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i bei Reaktion j	-
ν	kinematische Viskosität	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ϕ	intensive Größe	-
ρ	Dichte	kg m^3
τ	Tortuosität	-
τ_s	Scherspannung	Pa
τ	Verweilzeit	s
ζ	Zeta-Potential	mV

Indizes

Index	Bedeutung
Absorb	Absorbanz
Aus	Auslass
Bulk	Bulk
Ch	Kanal (englisch: channel)
eff	effektiv
Ein	Einlass
Exp	Experimentell
Fest	Fest
Fl	Flüssig
f	Bildungsreaktion (englisch: formation)
G	Gas
gf	Grenzfläche
gs	Grenzschicht
h	Hydrierungsreaktion
i	Komponentenzähler
KV	Kontrollvolumen
Kat	Katalysator
Krit	Kritisch
Misch	(statischer) Mischer
MV	Materialvolumen der Kontrollmasse
Mem	Membran
Mod	Modelliert
P	Permeat
ref	Referenz
R	Retentat
sat	Sättigung
Schütt	Schüttung
Smp	Probe (englisch: sample)
Sweep	Spül
V	Volumen
wb	Wandbeschichtung
Zent	Zentrum

Index	Bedeutung
-------	-----------

Zu	Zulauf
----	--------

Dimensionslose Kenngrößen

Abkürzung	Bedeutung
-----------	-----------

f	Fanning Reibungsfaktor
Re	Reynolds Zahl
Sc	Schmidt Zahl
Sh	Sherwood Zahl

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
-----------	-----------

AWP	Angewandte Werkstoffphysik
BET	Brunauer, Emmett und Teller
CAD	rechnergestützte Konstruktion (englisch: computer-aided design)
CFD	numerische Strömungsmechanik (englisch: computational fluid dynamics)
CSM	katalytischer statischer Mischer (englisch: catalytic static mixer)
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (englisch: chemical vapour deposition)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EDS	energie-dispersive Röntgenspektroskopie (englisch: energy dispersive X-ray spectroscopy)
EPA	Environmental Protection Agency
EPD	elektrophoretische Abscheidung (englisch: electrophoretic deposition)
ESS	Energiespeichersysteme
FKM	Fluorkautschuk
FVM	Finite-Volumen-Methode

Abkürzung	Bedeutung
GC	Gaschromatograph
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (englisch: high performance liquid chromatography)
HPPO	Wasserstoffperoxid Propylenoxid (englisch: hydrogen peroxide propylene oxide)
IAM	Institut für Angewandte Materialien
IMVT	Institut für Mikroverfahrenstechnik
ISTM	Institut für Strömungsmechanik
ITTK	Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LDM	Lösungs-Diffusions-Modell
MFC	Massenstromdurchflussregler (englisch: mass flow controller)
MOF	metallorganische Gerüstverbindung (englisch: metal-organic framework)
OpenFOAM [®]	OpenFOAM [®] (englisch: Open Source Field Operation And Manipulation)
PBF-LB/M	laserbasierte Pulverbettfusion von Metallen (Laserschmelzen/ selektives Laserschmelzen) (englisch: powder bed fusion of metals using a laser based system)
PDMS	Polydimethylsiloxan
PET	Polyethylenterephthalat
PI	Polyimid
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVP	Polyvinylpyrrolidon
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RTA	schnelles, thermisches Tempern (RTA, englisch: rapid thermal annealing)
SFRD	reaktive Abscheidung in überkritischen Fluiden (englisch: supercritical fluid reactive deposition)
SG	Sol-Gel
SLE	Strömungsleitelement
SLS	Strömungsleitschaufeln
SLU	Strömungsleiteinheit (U, englisch: unit)
SM	statischer Mischer

Abkürzung	Bedeutung
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOT	Titantetraethanolat
WDS	wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie
ZS	Zwischenstück
acac	Acetylacetonat
cod	1,5-Cyclooctadien
cpd	Cyclopentadienyl
hfac	Hexafluoroacetylacetonat
me	Methyl
pHEMA	Poly-(methacrylsäure-2-hydroxyethylester)
sc	überkritisch (englisch: supercritical)

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	xxvii
Tabellenverzeichnis	xxxiii
1. Einleitung	1
1.1. Dezentrale Herstellung von Wasserstoffperoxid als Beitrag zur grünen Chemie der Zukunft	1
1.1.1. Anwendungsbereiche für H ₂ O ₂	2
1.1.2. Großtechnische Herstellung von H ₂ O ₂ : Das Anthrachinon-Verfahren	4
1.1.3. Direktsynthese von H ₂ O ₂ : Katalytische Direktsynthese an Edelmetallen	6
1.2. Einordnung, Aufbau und Ziel der Arbeit	8
2. Hintergrund, Grundlagen und Stand der Technik	17
2.1. Ausgewählte Reaktorkonzepte für die katalytische Direktsynthese	17
2.2. Reaktoreinbauten zur Intensivierung chemischer Prozesse	20
2.3. Grundlagen der Additiven Fertigung	24
2.3.1. Additive Fertigung in der (Mikro-)Verfahrenstechnik	24
2.3.2. Laserbasierte Pulverbettfusion von Metallen als Methode der additiven Fertigung	25
2.4. Methoden zur Aufbringung katalytisch aktiver Beschichtungen	26
2.4.1. Elektrophoretische Abscheidung (EPD)	26
2.4.2. Sol-Gel-Beschichtungen	28
2.4.3. Tauchbeschichtung (wash coating)	31
2.4.4. Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)	31
2.4.5. Reaktive Abscheidung in superkritischen Fluiden (SFRD)	32
2.5. Elektrochemische <i>in situ</i> Messung von H ₂ , O ₂ und H ₂ O ₂	36
2.6. Grundlagen der Strömungssimulation	38
2.6.1. Erhaltungssätze und Bilanzgleichungen	38
2.6.2. Finite-Volumen-Methode	42
2.7. Stofftransport durch dichte Membranen	44
3. Prozessentwicklung	47
3.1. Prozessentwurf: Theoretische Beschreibung des anvisierten Prozesses	48

3.2. Stofftransportvorgänge: Untersuchung des Stofftransports in einem mikrostrukturierten Membranreaktor	50
3.2.1. Methoden zur Betrachtung des Stofftransports	50
3.2.2. Einfluss des Membranwiderstands auf den allgemeinen Stofftransport	59
3.2.3. Untersuchung des Sättigungs- und Entsättigungsverhaltens des flüssigen Reaktionsmediums mit den gasförmigen Edukten in Gegenwart einer Membran	65
3.3. Prozessüberwachung: Untersuchungen zur stabilen Anwendung elektrochemischer Sensoren in verfahrenstechnischen Anlagen	67
3.3.1. Methode zur Untersuchung der stabilen Anwendung elektrochemischer Sensoren in verfahrenstechnischen Anlagen	68
3.3.2. Ergebnisse zur Untersuchung der stabilen Anwendung elektrochemischer Sensoren in verfahrenstechnischen Anlagen	71
3.4. Kurzzusammenfassung	73
4. Reaktorentwicklung	75
4.1. Reaktordesign: Ableitung eines additiv fertigen Reaktors für die Direktsynthese von H_2O_2	75
4.1.1. Anforderungen an einen additiv fertigen Reaktor für die dezentrale Direktsynthese von H_2O_2	75
4.1.2. Beschreibung des abgeleiteten, additiv fertigen Membranreaktorkonzepts	78
4.2. Katalysatorintegration: Optimierte, 3D-gedruckte Freiformkanaleinbauten als Katalysatorträger	81
4.2.1. Methoden zur Betrachtung und Herstellung der katalytischen Beschichtungen auf additiv gefertigten Kanaleinbauten	82
4.2.2. Einfluss der Geometrie von Freiformkanaleinbauten auf den allgemeinen Strömungszustand und die Auslasskonzentration von H_2O_2 in einem Reaktor	106
4.2.3. Synthese von H_2O_2 an beschichteten Freiformkanaleinbauten	117
4.3. Reaktordesignerprobung: Synthese von H_2O_2 in einem additiv fertigen Membranreaktor	141
4.3.1. Experimenteller Aufbau und Versuchsbedingungen	141
4.3.2. Untersuchung der Prozessbeständigkeit an einem additiv fertigen Membranreaktor	145

4.3.3. Experimentelle Syntheseuntersuchungen	147
4.4. Kurzzusammenfassung der Ergebnisse	149
5. Zusammenfassung und Ausblick	153
5.1. Zusammenfassung	153
5.2. Ausblick	156
Literatur	161
A. Weiterführende Grundlagen und Gleichungen	191
A.1. Henry Gesetz	191
A.2. Berechnung der Katalysatorschichtdichte	191
B. Kalibrierkurven und Messauswertungen	193
B.1. Kalibrierkurven Gaschromatograph	193
B.2. Kalibrierkurven elektrochemischer Sensoren	193
C. Experimentelle Details der Stofftransportuntersuchungen an Membranen in einem mikrostrukturierten Reaktor	195
C.1. Methode des <i>konstanten Drucks – variablen Volumens</i> : Experimentelle Daten	195
C.2. Vergleich der modellierten Ergebnisse der Stoffzusammensetzung von Permeat und Retentat mit experimentell bestimmten Ergebnissen: Weiterführende Daten	197
D. Heterogene Reaktionen	199
D.1. Abschätzung von Stofftransportlimitierungen	199
D.2. Abbildung der Diffusionslimitierung in heterogenen Reaktionssystemen	203
D.3. Kinetische Modelle heterogener Reaktionen	204
D.3.1. Grundlagen der Kinetik heterogener Reaktionen	204
D.3.2. Reaktionskinetiken zur Beschreibung der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid	205
D.3.3. Kinetische Parameter nach Voloshin <i>et al.</i>	206
D.3.4. Extrapolation der kinetischen Daten nach Voloshin <i>et al.</i>	207
E. OpenFOAM® -Modell: Erweiterte Betrachtungen	209
E.1. SLE-Formen	209

E.2. Fluiddynamische Betrachtungen	210
E.2.1. Berechnung der Reynolds-Zahl für die betrachteten Kanalgeometrien	210
E.2.2. Berechnung der Flüssigkeitsgrenschichtdicke	211
E.2.3. Berechnung der hydrodynamischen Entwicklungslänge	213
E.3. Case-Setup	215
E.4. Lösungsalgorithmus: Residuenplot und Konvergenzkriterium	216
E.5. Vergleich verschiedener Hilfsstrukturen zur Geometrieabbildung in der Simulation	217
F. Verifikation der numerischen Ergebnisse zur Abbildung der katalytischen Einbauten in CFD-Simulationen	221
F.1. Verifikation durch Gitterunabhängigkeitsstudien	221
F.1.1. Gitter zur Betrachtung des Einfluss der Einbaugeometrie von Strömungsleitelement und herkömmlichen statischen Mischern	222
F.1.2. Gitter zur Ableitung einer optimierten Geometrie eines tubulären Strömungsleitelements	223
F.1.3. Gitter zur Beurteilung der in einem Rohrreaktor experimentell untersuchten Beschichtungen auf Freiformkanaleinbauten	225
F.2. Erste Validierung durch den Vergleich von DSFoam mit simpleFoam	226
F.3. Weiterführende Ergebnisse der OpenFOAM [®] -Simulationen	227
G. Literaturbasierte Beschichtungsprozessauswahl	229
H. Detaillierte Herstellung der Präkursor-Pulver und Beschichtungen	231
H.1. Herstellung des verwendeten TiO ₂ -Sol-Präkursors und des abgeleiteten Sols	231
H.2. Avgustinik-Korrelation	232
I. Materialanalysen: ICP-OES Analysen	233
J. Dichtigkeitsuntersuchungen am additiv gefertigten Reaktor	235

Abbildungsverzeichnis

1.1. Prozentuale Übersicht der Marktaufteilung für H ₂ O ₂ nach Anwendungsbereichen.	4
1.2. Schematisches Reaktionsnetz der Direktsynthese von H ₂ O ₂	6
1.3. Schematische Darstellung des Aufbaus der vorliegenden Arbeit.	12
2.1. Ausgewählte Reaktorkonzepte für die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid aus der Literatur.	20
2.2. Schematische Darstellung des anodischen und kathodischen EPD-Vorgangs.	27
2.3. Schematische Darstellung des SFRD-Prozesses.	34
2.4. Darstellung eines elektrochemischen Sensors und schematisches Grundprinzip der Chronoamperometrie.	37
3.1. Schematische Darstellung der in Kapitel 3 bearbeiteten Herausforderungen.	47
3.2. Verfahrensschema des anvisierten Prozesses für die dezentrale Herstellung von H ₂ O ₂	49
3.3. REM-Aufnahmen der untersuchten Kompositflachmembran	51
3.4. Prozessschema des experimentellen Aufbaus zur Bestimmung der Membranpermeanz bei Umgebungsdruck.	52
3.5. Prozessschema des experimentellen Aufbaus zur Bestimmung der Membranpermeanz bei erhöhtem Druck.	53
3.6. Membranreaktor zur Untersuchung des (Ent-)sättigungsverhaltens des wässrigen Reaktionsmediums mit H ₂ bzw. O ₂	55
3.7. Prozessschaubild des experimentellen Aufbaus zur Bestimmung des (Ent-)sättigungsverhaltens des wässrigen Reaktionsmediums mit H ₂ bzw. O ₂	56
3.8. Schematische Visualisierung des vereinfachten Matlab [®] -Modells zur Evaluierung der experimentellen Ergebnisse der Permeanzuntersuchungen bei Umgebungsdruck.	58
3.9. Zeitliche Entwicklung der auf Zulauf- und Permeatseite gemessenen Drücke zur Membranpermeanzbestimmung der Flachmembran bei Umgebungsdruck.	60

3.10. Zeitliche Entwicklung des negativen Logarithmus des Druckunterschieds relativ zur Ausgangsdruckdifferenz zur Membranpermeanzbestimmung bei Umgebungsdruck.	61
3.11. Vergleich zwischen experimentell und im Modell bestimmten Auslasszusammensetzungen des Permeat- und des Retentatstroms für die beiden Probegase.	65
3.12. Schematische Darstellung der Kreuzkontamination.	66
3.13. H ₂ und O ₂ -Konzentrationen im Flüssigkeitskanal an Sensorpositionen 4, 6 und 8, bestimmt während (Ent-)Sättigungsversuchen.	67
3.14. Prozessschema des Aufbaus zur Testung der Kalibrierung der elektrochemischen Sensoren.	69
3.15. Darstellung der Messzelle für die Testung der Kalibrierung der elektrochemischen Sensoren.	70
3.16. Wiederholt bestimmte Kalibrierkurven der elektrochemischen Sensoren für H ₂ O ₂	72
4.1. Schematische Darstellung der in Kapitel 4 bearbeiteten Herausforderungen.	76
4.2. Schematische Darstellung des abgeleiteten Reaktorkonzeptes.	80
4.3. Schematische Darstellung einer tubulären SLU und eines tubulären SLE.	83
4.4. Vereinfachtes Ablaufdiagramm des angepassten OpenFOAM [®] -Lösers.	90
4.5. Beschriftetes Beispiel eines Gitters einer OpenFOAM [®] -Simulationsumgebung.	92
4.6. Illustration der Zuordnung der verwendeten Randbedingungen in den unterschiedlichen Simulationsfällen.	94
4.7. Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Abscheidung von TiO ₂ via Elektrophorese und nachfolgend eingesetzte Trocknungshalterung.	98
4.8. Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Abscheidung von Pd via adaptiertem CVD-Verfahren.	100
4.9. Halterungskonstruktion zur Einbringung des Substrates in den SFRD-Reaktor.	101
4.10. Darstellung des Versuchsaufbaus für die durchgeführten Messungen zur Untersuchung der Aktivität der Beschichtungen.	103
4.11. Druckabfall über der Reaktorlänge als Funktion des Einlassvolumenstroms für ein planares SLE, einen statischen Mischer und einen leeren Kanal.	107

4.12. Gemittelte Auslassproduktkonzentration in Abhängigkeit der modifizierten Verweilzeit und gemittelte Auslassproduktkonzentration bezogen auf die Elementfläche in Abhängigkeit der modifizierten Verweilzeit für ein planares SLE, einen statischen Mischer und einen leeren Kanal.	108
4.13. Simulierter Druckverlust über die Elementlänge für verschiedene SLE-Konfigurationen und exemplarisches Geschwindigkeits- und Druckfeld eines SLE aus der Simulation.	111
4.14. Simulierte mittlere Produktauslasskonzentration und Produktivität für verschiedene SLE-Konfigurationen und exemplarische Konzentrationsfelder eines SLE aus der Simulation.	112
4.15. Simulativ ermittelte Produktauslasskonzentrationen und Produktivitäten für unterschiedliche Verweilzeiten, gruppiert nach Anzahl der radialen Einheiten.	114
4.16. Simulativ ermitteltes Geschwindigkeitsfeld für das entwickelte Reaktorkonzept mit zwei Modulen.	115
4.17. Simulativ ermittelte Edukt- und Produktauslasskonzentrationen für unterschiedliche Einlassvolumenströme für das entwickelte Reaktorkonzept mit zwei Modulen.	116
4.18. Simulativ ermittelte Edukt- und Produktauslasskonzentrationsfelder für das entwickelte Reaktorkonzept mit zwei Modulen.	116
4.19. Vergleich der Syntheseaktivität der untersuchten Katalysatortauchbeschichtungen mit verschiedenen Trägermaterialien und Pd-Beladungen.	119
4.20. Bild eines SLE: vor und nach der Aufbringung des 1 wt.-% Pd/TiO ₂ -Katalysators über das Tauchbeschichtungsverfahren.	120
4.21. REM-Aufnahmen des Querschnitts eines über Tauchbeschichtung beschichteten SLE.	121
4.22. WDS-Analysen der über Tauchbeschichtung abgeschiedenen Beschichtung im Querschliff.	121
4.23. Vergleich der Zersetzungs- und Hydrieraktivität der untersuchten Katalysatortauchbeschichtungen mit verschiedenen Trägermaterialien und Pd-Beladungen nach dem Tauchbeschichtungsverfahren.	123
4.24. Fotos eines über Tauchbeschichtung beschichteten SLE, vor und nach 7 Stunden unter Reaktionsbedingungen.	124
4.25. Qualitative Betrachtung der katalytischen Deaktivierung der Katalysatortauchbeschichtung über den Vergleich der gemittelten Produktivitäten.	125

4.26. Qualitative Betrachtung der Wiederholbarkeit des Prozesses der Tauchbeschichtung über den Vergleich der gemittelten Produktivitäten zweier Proben.	126
4.27. REM-Aufnahmen der Beschichtung mit mittels EPD abgeschiedenem TiO ₂ und über CVD abgeschiedenem Pd.	130
4.28. WDS-Analysen der Beschichtung mit mittels EPD abgeschiedenem TiO ₂ und über CVD abgeschiedenem Pd im Querschliff.	131
4.29. REM-Aufnahmen der Beschichtung mit mittels Sol-Gel-Methodik abgeschiedenem TiO ₂ und über CVD abgeschiedenem Pd.	131
4.30. WDS-Analysen der Beschichtung mit mittels Sol-Gel-Methodik abgeschiedenem TiO ₂ und über CVD abgeschiedenem Pd im Querschliff.	131
4.31. Vergleich der gemittelten Produktivitäten von mit unterschiedlichen Methoden aufgetragenen TiO ₂ -Schichten.	132
4.32. REM-Aufnahmen der Querschnitte zweier über EPD-abgeschiedener TiO ₂ -Schichten aus Batch 2 und Batch 3.	133
4.33. REM-Aufnahmen des Querschnitts eines über EPD und SFRD beschichteten SLE (EPD-SFRD-2-3D).	134
4.34. WDS-Analysen der über EPD und SFRD abgeschiedenen Beschichtung (EPD-SFRD-2-3D) im Querschliff.	135
4.35. WDS-Analysen der über EPD und SFRD abgeschiedenen Beschichtung (EPD-SFRD-1-3D) im Querschliff.	135
4.36. TEM-Aufnahmen des über SFRD abgeschiedenem Pd in verschiedenen Beladungen auf unterschiedlichen TiO ₂ -Trägermaterialien.	136
4.37. Partikelgrößenverteilungen des über SFRD abgeschiedenem Pd in verschiedenen Beladungen auf elektrophoretisch mit TiO ₂ beschichteten Trägermaterialien.	136
4.38. Vergleich der Syntheseaktivität der untersuchten Katalysatorbeschichtungen mit SFRD abgeschiedenem Pd in verschiedenen Beladungen auf elektrophoretisch mit TiO ₂ beschichteten Trägermaterialien.	138
4.39. Vergleich der Syntheseaktivität der untersuchten einstufig und mehrstufig hergestellten Katalysatorbeschichtungen mit Simulationsergebnissen.	139
4.40. Prozessschaubild des experimentellen Aufbaus zur direkten Synthese von H ₂ O ₂ im entwickelten, additiv gefertigten Membranreaktor.	144
4.41. Foto der entwickelten und gedruckten Reaktorkomponenten.	146
B.1. H ₂ und O ₂ Kalibrierkurven des verwendeten Gaschromatographen.	193

B.2. Kalibrierkurven der elektrochemischen Sensoren.	194
D.1. Errechnete Werte der Ungleichung des Mears-Kriteriums.	201
D.2. Errechnete kritische Schichtdicken nach Weisz-Prater zum Ausschluss einer internen Stofftransportlimitierung.	203
D.3. H ₂ O ₂ -Bildungsraten in Abhängigkeit der O ₂ - und H ₂ -Konzentration.	207
E.1. Schematische Darstellung einer planaren SLU und eines planaren SLE.	209
E.2. Schematische Darstellung der betrachteten Bereiche bei der Berechnung der Flüssigkeitsgrenzschichtdicke.	211
E.3. Darstellung der Ordnergrundstruktur in OpenFOAM®.	215
E.4. Residuenplot eines Simulationsdurchlaufs zur Veranschaulichung der Konvergenzkriterien als Flag von DSFoam	216
E.5. Vergleich des Druckverlustes in Abhängigkeit der Zellenanzahl verschiedener Gitter für zwei untersuchte Hilfsstrukturen.	218
E.6. Visualisierung des Geschwindigkeitsfeldes der untersuchten Hilfsstrukturen Kegel und Zylinder.	219
F.1. Verhältnisse des Drucks, des Volumenstroms, bzw. der gemittelten Edukt- und Produktkonzentrationen in Abhängigkeit der Gitterverfeinerungsfaktoren zur Ermittlung der Gitterunabhängigkeit für die Vernetzung der planaren SLE.	223
F.2. Berechnete Geschwindigkeitsprofile über den Kanalquerschnitt für verschiedene Gitterzellzahlen und Verhältnisse des gemittelten Drucks in Abhängigkeit der Gesamtanzahl an Zellen zur Untersuchung der Gitterunabhängigkeit bei der Simulation der tubulären SLE im Membranreaktor.	224
F.3. Berechnete Geschwindigkeitsprofile über den Kanalquerschnitt für verschiedene Gitterzellzahlen und Verhältnisse des gemittelten Drucks, bzw. der gemittelten Edukt- und Produktkonzentrationen in Abhängigkeit der Gesamtanzahl an Zellen zur Untersuchung der Gitterunabhängigkeit bei der Simulation der tubulären SLE im Rohr.	225
F.4. Errechnete Pd-Massen für verschiedene SLE-Konfigurationen.	227
I.1. ICP-OES Analysenergebnisse der untersuchten Tauchbeschichtungsschichten und des verwendeten Präkursors im Vergleich.	233
I.2. ICP-OES Analysenergebnisse der untersuchten 1-% Pd/TiO ₂ Beschichtung EPD-SG-1-3D.	234

I.3. ICP-OES Analysenergebnisse der untersuchten 1-% Pd/TiO₂ Beschichtung EPD-SFRD-1-3D. 234

Tabellenverzeichnis

2.1. Übersicht der die Beschichtungen beeinflussenden EPD-Betriebsparameter.	28
2.2. Übersicht einiger metallorganischer Präkursoren für die SFRD.	35
3.1. Überblick über die durchgeführten Experimente zur (Ent-)Sättigung des wässrigen Reaktionsmediums im Membranreaktor.	57
3.2. Übersicht der Steigungen und Bestimmtheitsmaße R^2 der an die experimentellen Daten gefitteten Verläufe, sowie berechnete Membranpermeanz \mathcal{P} und abgeleitete, angenäherte PDMS-Permeabilität P	60
3.3. Übersicht der berechneten Membranpermeanz \mathcal{P} und abgeleiteten, angenäherten (PDMS)-Permeabilität P der tubulären Membranen.	62
3.4. Messergebnisse der Methode des <i>konstanten Drucks – variablen Volumens</i>	63
3.5. Modellerte Auslasszusammensetzungen und Abweichungen der transmembranen Speziesflüsse zwischen Modell und Experiment.	64
4.1. In der Simulation angenommene Materialeigenschaften bei 298,15 K.	85
4.2. Übersicht der Zuordnung der Randbedingungen der Geschwindigkeits-, Druck- und Konzentrationsfelder zu den verwendeten Patches.	93
4.3. Übersicht der untersuchten Konfigurationen radialer und axialer SLU-Anordnungen.	110
4.4. Massen der reinen Edelstahlträgerstruktur m_{SLE} , Nettomasse des über die Tauchbeschichtung abgeschiedenen Katalysators $m_{\text{kat, net}}$ und abgeleitete Katalysatorbeladung Bel_{kat}	126
4.5. Massen der reinen Edelstahlträgerstruktur m_{SLE} , Nettomasse des über Elektrophorese abgeschiedenen TiO_2 m_{TiO_2} sowie relative Abweichung der abgeschiedenen Masse von der gemäß Avgustinik-Korrelation abscheidbaren Masse.	133
4.6. Übersicht der verwendeten SFRD-Proben.	137
4.7. Druck- und Laserparameter, sowie Laserabtastrategie zur additiven Fertigung der entwickelten Reaktorkomponenten mittels SLM.	142
4.8. Vergleichende Übersicht über die in vorliegender Arbeit experimentell erzielte und simulativ berechnete Produktivität mit Literaturwerten.	147

C.1. Methode des <i>konstanten Drucks – variablen Volumens</i> : Probegas, absoluter Systemdruck p , Leckagerate $\Delta p/\Delta t$ und gemessene Einlassvolumenströme $\dot{V}_{i, \text{Ein}}$	195
C.2. Methode des <i>konstanten Drucks – variablen Volumens</i> : Proben- und Inertgastransmembranflüsse \dot{V}_i sowie absolute und relative Abweichungen des Proben- und Inertgases $\Delta\dot{V}_i$	196
C.3. Modellberechnete transmembrane Volumenflüsse des entsprechenden Probegases $\dot{V}_{\text{Smp, P}}$ und Stickstoff $\dot{V}_{\text{N}_2, \text{R}}$	197
D.1. Zur Abschätzung der internen und externen Stofftransportlimitierung verwendete Stoffwerte.	201
D.2. Kinetische Zeitmodelle aus der Literatur für die Direktsynthese von H_2O_2 an Pd-basierten Katalysatoren in wässrigen Medien.	205
D.3. Reaktionskinetische Parameter der Geschwindigkeitsgesetze nach Voloshin <i>et al.</i> [219, 220].	206
F.1. Zellanzahl der unterschiedlichen Gitterverfeinerungsstufen der Gitterunabhängigkeitsstudie zur Betrachtung planarer SLE.	222
F.2. Zellanzahl der unterschiedlichen Gitterverfeinerungsstufen und resultierende Gitterverfeinerungsfaktoren der Gitterunabhängigkeitsstufe für Simulationsfall [GeoMem].	224
G.1. Bewertungsmatrix für Methoden zur Aufbringung von TiO_2	230
H.1. Übersicht der verwendeten molaren Stoffmengenverhältnisse zur Herstellung des Sol-Precursors und des resultierenden Hydrogels in Bezug auf TEOT.	231
H.2. Parameter der Avgustinik-Korrelation.	232
J.1. Gemessene Volumenströme \dot{V} hinter der Mikrozahnringpumpe mit und ohne zwischengeschaltetem Reaktor bei Umgebungsbedingungen bei unterschiedlichen Nenndrehzahlen.	235

1.1. Dezentrale Herstellung von Wasserstoffperoxid als Beitrag zur grünen Chemie der Zukunft

Im Jahr 2015 einigten sich die Mitgliedstaaten der Vereinten Nationen auf die 17 „Ziele für nachhaltige Entwicklung“ (englisch: Sustainable Development Goals), einen gemeinschaftlichen, globalen Plan zur aktuellen und zukünftigen Sicherung von Frieden und Wohlstand für die Menschheit und den Planeten [1]. Ziel 12, die Sicherung eines nachhaltigen Konsum- und Produktionsverhaltens, enthält dabei das umweltgerechte Management von Chemikalien und deren Abfällen während ihres gesamten Lebenszyklus in Unterziel 12.4 [2]. Ein Wandel der chemischen Industrie hin zur sogenannten „grünen Chemie“ und der zugehörigen Prozesse hin zur sogenannten „grünen Technik“, dem „green engineering“, ist in dieser Hinsicht unabdingbar. Nach Anastas *et al.* ist unter „grüner Chemie“ die „Gestaltung von chemischen Produkten und Prozessen, um die Verwendung und Entstehung gefährlicher Stoffe zu reduzieren oder zu vermeiden“ zu verstehen [3]. Die „grüne Technik“ lässt sich weitergehend beschreiben als die Entwicklung von Systemen und Prozesseinheiten, die den Einsatz gefährlicher Stoffe vermeiden oder reduzieren und gleichzeitig den Energieverbrauch und die Erzeugung unerwünschter Nebenprodukte minimieren [4]. Diese jüngere Definition stellt somit die nächste Generation des Umweltschutzes in der chemischen Technik dar [4] und wird in seinen Grundsätzen bereits von Organisationen wie der US-amerikanischen Umweltschutzbehörde (Environmental Protection Agency (EPA)) als Empfehlung für den öffentlichen und privaten Sektor genutzt, um risikobasierte Ansätze und Methoden in die Gestaltung chemischer Prozesse und Produkte miteinzubeziehen [5].

Über 60 % an Chemikalien und ihren Zwischenprodukten stammen laut Oyama *et al.* aus katalytischen Oxidationsprozessen, wodurch bereits in den frühen 1990er Jahren ein globaler wirtschaftlicher Wert von 20-40 Milliarden US-Dollar erwirtschaftet wurde [6, 7]. Auch zahlreiche Prozesse zur Aufbereitung von Industrie-, Haushalts- und Agrarabwässern beruhen auf Oxidationsvorgängen [8]. Im medizinischen Umfeld finden Oxidationsreaktionen Anwendung in der Desinfektion und Reduktion mikrobieller Belastungen, z.B. [9, 10]. Viele Oxidationsmittel, die für die Herstellung von

Grund- und Feinchemikalien verwendet werden, erzeugen allerdings eine Vielzahl unerwünschter Nebenprodukte während des Oxidationsprozesses, wie es beispielsweise bei chlorhaltigen Oxidationsmitteln der Fall ist [11]. Ein leistungsstarkes, umweltschonendes und vielseitiges Oxidationsmittel ist deshalb wichtig für die zukünftige Synthese von oxidierten Grundstoffen und Feinchemikalien [3]. Wasserstoffperoxid (H_2O_2) ist ein solches Oxidationsmittel, da als einziges Nebenprodukt Wasser entsteht. Um die Grundsätze der „grünen Chemie“ vollständig zu erfüllen, ist es notwendig auch den Herstellungsprozess für H_2O_2 entsprechend zu betrachten und gegebenenfalls zu adaptieren.

1.1.1. Anwendungsbereiche für H_2O_2

H_2O_2 kommt in einer Vielzahl an Branchen zur Anwendung. So wird H_2O_2 in der Chemieindustrie beispielsweise im Wasserstoffperoxid Propylenoxid (englisch: hydrogen peroxide propylene oxide) (HPPO)-Verfahren großtechnisch genutzt, um Propylen zu Propylenoxid umzuwandeln, dem zentralen Vorprodukt von Polyurethan, welches als Kunststoffschaum ein breites Anwendungsspektrum aufweist. Da im Gegensatz zu chlorbasierten Verfahren kaum Nebenprodukte anfallen und die Aufbereitung des Abwassers so nicht nur vereinfacht und verbessert wird, sondern gleichzeitig auch kostengünstiger ist, ist dies ein eindruckliches Beispiel für die Nutzung von H_2O_2 als umweltfreundliches Oxidationsmittel [12, 13].

Im Bergbau findet H_2O_2 immer weitere Verbreitung in metallurgischen Prozessschritten, wie dem Auswaschen von Golderzen [14], und der Aufbereitung der entstehenden Abwässer, beispielsweise der Oxidation von Cyaniden im Abwasser [15].

In der Halbleiterindustrie werden H_2O_2 -Lösungen außerdem für selektive Ätzprozesse verwendet, wie beispielsweise der Siliziumwaferstrukturierung für Solarzellen [16].

In Aquakulturen, wie der Lachszucht, wird H_2O_2 darüber hinaus als Badbehandlung zum Schutz der Fische vor einer Reihe potenziell schädlicher Organismen, wie Seeläusen, genutzt [17]. Als Desinfektionsmittel kommt es auch in Gewächshäusern zum Einsatz, um die Leitungen der Tröpfchenbewässerung frei von Ablagerungen zu halten [18]. Erste Unternehmen wie HPNow (Kopenhagen, Dänemark) stellen hierfür bereits elektrochemisch operierende, technische Lösungen zur lokalen Synthese von H_2O_2 bereit [19].

Auch in sogenannten „Lifestyleindustrien“, wie der Kosmetikindustrie, findet H_2O_2 seit Jahrzehnten Anwendung in diversen Bereichen, z.B. als Haarbleichmittel [20].

Papier und seine Vorstufen müssen ebenfalls gebleicht werden. Selektivität gegenüber

dem gebleichten Material und einfache, kostengünstige Handhabung des Bleichmittels sind hierbei ebenso wichtig wie die Vermeidung von Umweltbelastungen durch das Bleichverfahren. Daher ist heute die Liste der Verbindungen, die tatsächlich für das Bleichen von Zellstoff verwendet werden, eher kurz – H_2O_2 ist jedoch eines der geeigneten Bleichmittel, z.B. [21]. Auch in der Textilindustrie ist der Bedarf an Bleichmitteln groß. H_2O_2 wird hier für das Bleichen von Wolle und Baumwolle genutzt, z.B. [21]. Im Umweltsektor können nicht nur Abwässer der Bergbau- [15] und Textilindustrie [22], sondern auch kommunale Abwässer, z.B. [23], mit Hilfe von H_2O_2 aufbereitet werden. In der lebensmittelverarbeitenden Industrie wird H_2O_2 beispielsweise als OXTERIL® [24] für die aseptische Verpackung von Milchprodukten verwendet [25].

Die oxidierende Wirkung von H_2O_2 wird auch im medizinischen Bereich in diversen desinfizierenden Anwendungen genutzt. So wird der Gebrauch von H_2O_2 -Lösungen beim Débridement, der Wundtoilette, diskutiert [26, 27]. Studien aus dem Jahr 2020 zeigen außerdem, dass dampfförmiges H_2O_2 sehr gut zur Aufbereitung benutzter N95 Filtermasken geeignet ist, einem Maskentyp, der während der globalen SARS-CoV-2-Pandemie einen bedeutenden Beitrag zum Schutz vor Ansteckungen bot [28, 29]. Die Autoren zeigen hier, dass benutzte Masken mit Hilfe von dampfförmigem H_2O_2 effektiv dekontaminiert werden können. Die könnte besonders in Phasen oder in Regionen mit Lieferengpässen der Masken, eine wertvolle Lösung sein, um den Schutz, beispielsweise des medizinischen Personals, vor Ansteckungen zu ermöglichen [28].

Aktuelle Forschungsarbeiten diskutieren zudem den Einsatz von H_2O_2 für die kathodische Elektroabscheidung von metallorganischen Gerüstverbindungen (englisch: metal-organic framework) (MOF)-Filmen [30].

Abbildung 1.1 stellt die im Jahr 2019 bestimmte Aufteilung des Marktes auf verschiedene Anwendungssegmente dar. Die Berechnungen basieren hierbei auf den mindestens zugrunde liegenden Marktgrößen [31]. Es ist ersichtlich, dass die chemische Industrie und die Textil-, Papier- und Zellstoff verarbeitende Industrie den Großteil des Bedarfs an H_2O_2 ausmachen. Aus entsprechenden Berichten ist für die Industrie der chemischen Synthese eine durchschnittliche jährliche Wachstumsrate von 13 % zwischen den Jahren 2017 und 2023 zu entnehmen, gefolgt von einem Marktwachstum von 12 % für den Bereich der Mikroelektronik [31]. Die von verschiedenen industriellen Bereichen genutzten Konzentrationen der H_2O_2 -Lösungen reichen hierbei von Konzentrationen von typischerweise zwischen 3 und 5 wt.-% für Haushalts-, medizinische und kosmetische Anwendungen [32] bis hin zu über 90 wt.-%-Lösungen für Antriebsanwendungen der Luft- und Raumfahrt [31].

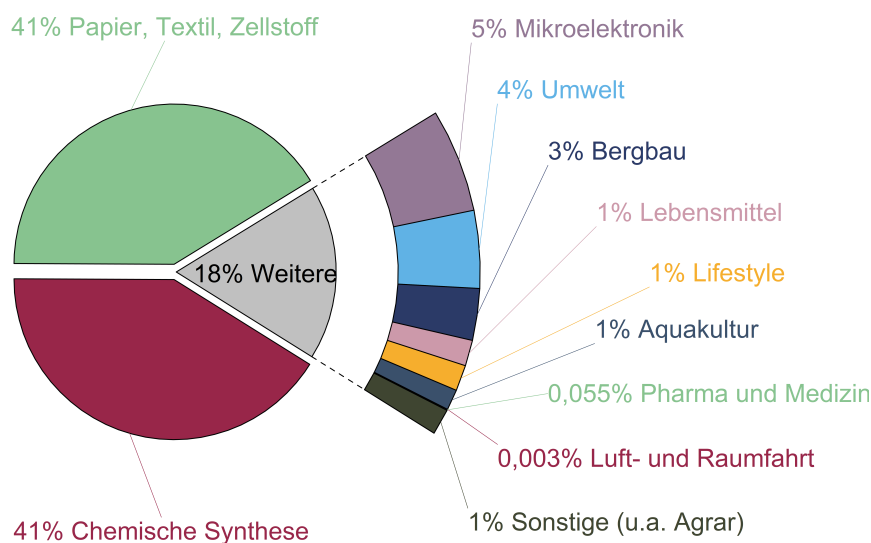


Abb. 1.1.: Prozentuale Übersicht der Marktaufteilung für H_2O_2 nach Anwendungsbereichen basierend auf Daten nach [31].

1.1.2. Großtechnische Herstellung von H_2O_2 : Das Anthrachinon-Verfahren

Bis heute stellt das bereits 1939 von Riedl und Pfeleiderer patentierte Verfahren der Anthrachinon-Autoxidation [33] das dominante Verfahren zur industriellen Herstellung von H_2O_2 dar [34]. Dieses besteht aus vier Hauptschritten: der Hydrierung (1), der Oxidation (2), der Produktextraktion (3) und der Nachbehandlung der Arbeitslösung (4). Ein 2-Alkyl-Anthrachinon wird, in einem geeigneten organischen Lösungsmittel gelöst, katalytisch zum entsprechenden Anthrachinol oder Anthrahydrochinon hydriert (1). In einer Nebenreaktion wird dieses weiter zu 5,6,7,8-Tetrahydroanthrahydrochinon hydriert. Die die Hydrochinone enthaltende Lösung wird vom Hydrierungskatalysator abgetrennt und mit Luft zum ursprünglichen Anthrachinon re-oxidiert (2). Hierbei kommt es zur äquimolaren Bildung von H_2O_2 . Das Produkt, H_2O_2 , wird mit Wasser in einer Gegenstromkolonne aus dem organischen Lösungsmittel extrahiert (3). In der Regel wird die wässrige H_2O_2 -Lösung mit Konzentrationen von typischerweise 30 % w/w weiter destilliert, um Unreinheiten zu entfernen und die Produktkonzentration auf bis zu 70 % zu erhöhen. Die Mischung aus organischem Lösungsmittel

und Anthrachinon wird aufbereitet und dem Prozess wieder zugeführt (4) [35, 36]. Aufgrund von Nebenreaktionen kommt es insgesamt jedoch zu einem Nettoverbrauch des Anthrachinons, sodass die Arbeitslösung periodisch wieder mit Anthrachinon angereichert werden muss [36, 37].

Der Transport des H_2O_2 von den aufwandsbedingt häufig zentral organisierten Produktionsanlagen zu den industriellen Nutzern findet per Schiff-, Schienen- oder Straßentransport statt [36, 38]. Um diesen Transport wirtschaftlich rentabel zu gestalten, wird das Produkt hierfür wie beschrieben meist aufkonzentriert. Dies bedeutet jedoch nicht nur einen zusätzlichen Schritt in der Herstellungskette, sondern birgt auch ein beträchtliches Sicherheitsrisiko, das Sachschäden und Verletzungen bis hin zum Tod von Personen umfasst. Bei der spontanen Zersetzung von konzentriertem H_2O_2 , beispielsweise ausgelöst durch eine Beschädigung des Tanks durch einen Unfall, wird eine große Menge an Energie freigesetzt [39] und damit einhergehend entsteht Explosionsgefahr. Im Jahr 2011 kam es nahe Rostock, Deutschland, zu einem Unfall beim Transport von H_2O_2 . Ein mit H_2O_2 gefüllter Transporter wurde in einen Auffahrunfall verwickelt und es kam zur Entzündung der Ladung [40]. 2021 platzte auf einer Autobahnraststätte in Thüringen, Deutschland, ein Transportbehälter mit H_2O_2 und das austretende Produkt verletzte den Fahrer schwer [41]. Auch international kommt es immer wieder zu Unfällen im Zusammenhang mit dem Transport oder der Lagerung von konzentriertem H_2O_2 . Im Sommer 2022 starben 48 Menschen bei der Explosion von gelagerten H_2O_2 -Containern in einer Textilfabrik in Sitakund, Bangladesch. Etwa 450 Personen wurden hierbei verletzt [42].

Die dezentrale Synthese von H_2O_2 könnte einen Beitrag dazu leisten, Transporte und die damit einhergehenden Risiken zu vermeiden.

Viele der eingangs erwähnten Haushalts-, medizinischen und kosmetischen Anwendungen benötigen eine niedrigere Konzentration an H_2O_2 – typischerweise zwischen 3 und 5 wt.-% [32] – als den für den Transport wirtschaftlichen Konzentrationen von bis zu 70 wt.-%, z.B. [43]. Durch dezentrale Syntheseprozesse könnten vor Ort Lösungen mit den abschließend benötigten Produktkonzentrationen hergestellt werden, wodurch zusätzlich zum Transport auch die konsekutiven Aufbereitungsschritte zur Aufkonzentration und anschließenden Verdünnungsschritte umgangen werden könnten.

1.1.3. Direktsynthese von H_2O_2 : Katalytische Direktsynthese an Edelmetallen

Die direkte Synthese von H_2O_2 bietet die Möglichkeit das Produkt auf einem atom-effizienteren Weg aus den beiden Elementen Wasserstoff und Sauerstoff zu gewinnen [34]. Sie kommt hiermit dem zweiten der zwölf Grundsätze der „grünen Chemie“ nach Paul Anastas und John Warner aus dem Jahr 1998 [3] nach. Dieser Grundsatz fordert, dass chemische Synthesemethoden so konzipiert sein sollten, dass alle im Prozess verwendeten Materialien möglichst vollständig, atomökonomisch nach Trost [44], in das Endprodukt übergehen [3].

Die direkte Oxidation von H_2 an einem Edelmetallkatalysator ist bereits seit dem frühen zwanzigsten Jahrhundert bekannt und ein entsprechendes Verfahren wurde 1914 von Henkel und Weber patentiert [45]. Für die dezentrale Synthese von H_2O_2 wird es aufgrund des sehr geradlinigen Ansatzes viel diskutiert. Da die Edukte H_2 und O_2 über einen weiten Konzentrationsbereich explosive Mischungen bilden [46], birgt das Verfahren eigene Herausforderungen, wie die Handhabung der Edukte in Gasform. Aus diesem Grund sind besondere Sicherheitskonzepte notwendig, die häufig die Verdünnung der Edukte mit Inertgasen wie CO_2 oder N_2 umfassen. Dies führt zu einer Reduktion der Produktivität des Prozesses [37]. Auch die Selektivität der verwendeten Katalysatorsysteme stellt eine der Herausforderungen des Prozesses dar.

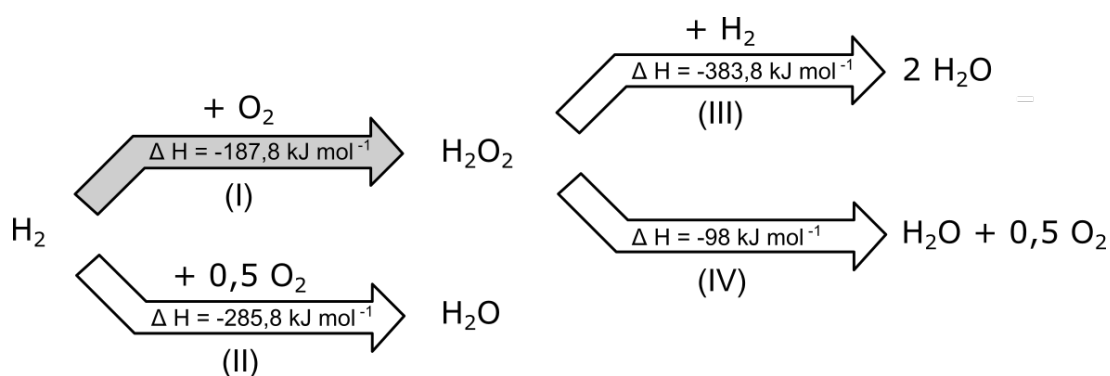


Abb. 1.2.: Schematisches Reaktionsnetz der Direktsynthese von H_2O_2 , bestehend aus der gewünschten Hydrierungsreaktion des Zielproduktes (I), der parallelen Wasserbildung (II), sowie den Folgereaktionen des Produktes, der Hydrierung (III) und dem Zerfall zu Wasser (IV). Ergänzend sind die jeweiligen Reaktionsenthalpien gegeben, siehe z.B. [47].

Das Reaktionsnetz der Direktsynthesereaktion ist in Abbildung 1.2 dargestellt. Die primäre Reaktion (I) ist die Hydrierung von molekularem Sauerstoff. Hierfür muss

H₂ katalytisch aktiviert werden. Dies bedeutet jedoch gleichzeitig, dass beinahe jeder Katalysator, der diese erste Hydrierung anregt, ebenfalls für die sekundäre Hydrierung (III) von H₂O₂ zu zwei H₂O aktiv sein muss [48]. Zusätzlich zu der bereits erwähnten sekundären Hydrierung des Zielproduktes, treten außerdem die Zersetzungsreaktion (IV) des Produktes, ebenfalls zu Wasser, und die parallele Bildung von Wasser (II) im ersten Schritt auf.

Um den Kontakt der Edukte in der Gasphase zu umgehen, wird die Reaktion in einem flüssigen Lösungsmittel als Reaktionsmedium durchgeführt. Hierbei stellt die Sicherstellung einer ausreichend hohen Eduktkonzentration eine gesonderte Aufgabe dar. Aus diesem Grund sind in der wissenschaftlichen Literatur diverse Lösungsmittel zu finden. Organische Lösungsmittel und besonders Alkohole wie Ethanol und Methanol seien an dieser Stelle genannt, da sie den Vorteil mit sich bringen, dass sich H₂ und O₂ gut in ihnen lösen, siehe beispielsweise [49]. Auf der anderen Seite erfordert vor allem der Umgang mit Methanol zusätzliche Sicherheitsvorkehrungen, da es nicht nur leicht entzündlich, sondern auch als akut toxisch einzuordnen ist [50]. Je nach späterem Anwendungsgebiet des Produktes ist außerdem eine aufwendige Abtrennung erforderlich [51]. Neben den genannten organischen Lösungsmitteln kann auch Wasser als Lösungsmittel verwendet werden. Im Vergleich zu den vorhergenannten Lösungsmitteln besitzt Wasser allerdings eine geringere Löslichkeit der Edukte. Jedoch ermöglicht es einen sichereren Prozessbetrieb, da es im Gegensatz zu Methanol, beispielsweise, nicht gesundheitsgefährdend ist [37]. Ethanol ist nicht nur leicht entzündlich, sondern eignet sich wiederum zudem nicht für die konsekutiven Schritte einiger Anwendungen von H₂O₂ wie der Propylenoxid-Synthese [11].

Bei der Synthese in Wasser wird die Reaktion durch Promotoren verbessert. In neutralen Lösungen kann es zur Zersetzung und Weiterreaktion von H₂O₂ kommen, weshalb ein saures Milieu zu bevorzugen ist. Aus diesem Grund werden dem Reaktionsmedium häufig Säuren, wie H₂SO₄ zugesetzt [11]. Nach den Forschungsarbeiten von Wilson *et al.* scheinen die entstehenden H⁺-Ionen selbst ebenfalls an der Synthese beteiligt zu sein [52]. Weiter dienen Halogenide wie NaBr als Hemmstoffe für die Nebenreaktionen der Direktsynthese. Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Studien unterscheiden zwischen ungesättigten Zentren (Ecken, Kanten) und gesättigten Zentren, wie (111) Flächen, des Katalysators. Diesen Studien folgend wird H₂O₂ eher an gesättigten Zentren produziert, während die Wasserbildung und Zersetzung des H₂O₂ bevorzugt an ungesättigten Zentren abläuft [53]. Seit einiger Zeit wird nicht nur davon ausgegangen, dass NaBr die aktiven Zentren der Zersetzungsreaktion blockiert, da es eine höhere Adsorptionsenergie für diese besitzt als H₂ und O₂, z.B. [53, 54],

und diese Zentren damit unzugänglich macht. Es wird gleichzeitig vermutet, dass außerdem die Oberflächenladung des Katalysators verändert wird [52]. Parallel sinkt durch die Blockade der aktiven Zentren des Katalysators die erzielbare Konzentration an H_2O_2 ab einem Maximum mit zunehmender relativer Konzentration an Br trotz steigender Selektivität wieder ab. Durch die stärkere Adsorption des Br kommt es zu einer Abnahme der Aktivität des Pd und die Adsorption von H_2 und O_2 wird behindert [55]. Die genannten Promotoren müssen nach der Synthesereaktion wieder separiert werden [56]. Weitere mögliche integrierte Systeme sind beispielsweise Pd-Katalysatoren auf herkömmlichen SiO_2 -Trägern, bifunktionalisiert mit Aryl-Sulfon- oder Aryl-Bromid-Gruppen [56]. Als Alternative hierzu schlagen Priyadarshini *et al.* einen Ansatz mit *ex situ* in 0,1 M NaBr getränktem Katalysator vor, der die Reaktion in reinem Wasser ermöglichen würde [57].

Pd und Pt auf diversen anorganischen Trägern wie Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 oder C sind typische Katalysatorsysteme für die Direktsynthese, wobei sich Pd-basierte Katalysatoren im Laufe der Zeit als besonders vielversprechend herausgestellt haben. Eine ausführliche Übersicht ist beispielsweise in [58] gegeben. Die Optimierung der Pd-basierten Katalysatoren kann durch Strategien wie die Ergänzung um ein [59] oder mehrere [60] weitere metallische Komponenten, der Veränderung der Pd-Träger-Zwischenschichten [61], der Adaption der bimetallischen Struktur [62] oder der Modifizierung durch Liganden [63] erfolgen.

Aus diesem kurzen Überblick wird bereits deutlich, dass nicht nur durch die Vielzahl an Katalysatorsystemen, sondern auch durch die stofftransport- und sicherheitstechnischen Anforderungen an den Reaktor, sowie durch die große Zahl an Variablen in der Auswahl der Reaktionsbedingungen, die Entwicklung eines dezentral einsetzbaren Prozesses für die Direktsynthese von H_2O_2 eine multidisziplinäre Herausforderung darstellt.

1.2. Einordnung, Aufbau und Ziel der Arbeit

Wie bereits eingangs erwähnt, markiert die Realisierung einer hohen Selektivität des Katalysators bezüglich der H_2O_2 -Bildungsreaktion bei gleichzeitiger, bestmöglicher Unterdrückung der Zersetzungs- beziehungsweise Hydrierungsreaktion des Produktes zu Wasser aus katalytischer Perspektive den nächsten Meilenstein auf dem Forschungsgebiet der H_2O_2 -Direktsynthese. Auf der Ebene der Entwicklung eines geeigneten Reaktorkonzeptes für die dezentrale Direktsynthese von H_2O_2 zeichnet sich der aktuelle Forschungsbedarf hauptsächlich durch die Umsetzung eines hohen Stofftransportes

in der Flüssigphase, die Sicherstellung einer ausreichenden, jedoch kontrollierten, H_2 -Zufuhr, sowie die Beachtung von Sicherheitsaspekten, wie der räumlichen Trennung der Edukte, aus. Dies wurde in den Betrachtungen der Arbeitsgruppen um Prof. Dr.-Ing. Roland Dittmeyer an der Friedrichs-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, dem DECHEMA-Forschungsinstitut [64] und dem Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) [47, 65] auf dem Gebiet der H_2O_2 -Direktsynthese bereits deutlich.

Zu diesen reaktorfokussierten Fragestellungen wurden nun im Rahmen des Teilprojektes „Steuerung und Regelung der lokalen Konzentrationsverhältnisse zur Optimierung der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid in Membran-Mikroreaktoren“ während der zweiten Förderphase der von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Forschungsgruppe 2383 „Erfassung und Steuerung dynamischer lokaler Prozesszustände in Mikroreaktoren mittels neuer in-situ-Sensorik“ (ProMiSe) Untersuchungen durchgeführt, die schlussendlich zu den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Ergebnissen führten.

Die Untersuchungen der Forschungsgruppe ProMiSe im Allgemeinen konzentrierten sich auf die Entwicklung und Nutzung neuartiger, miniaturisierter Sensoren, beziehungsweise *inline*-kompatibler, optischer Spektroskopieverfahren, zur lokalen Informationsgewinnung in chemischen und verfahrenstechnischen Prozessen für deren Ablauf unter optimalen Bedingungen mit dem Ziel die gewünschten Produkte in der geforderten Qualität zuverlässig herzustellen. Mit den gewonnenen Erkenntnis über die Anforderungen der Sensoren und Spektroskopieverfahren an die genutzten Mikroreaktoren unter technischen Einsatzbedingungen der gewählten chemischen Verfahren und der Prozesse selbst sollte eine Basis für zukünftige, nachhaltige und leistungsfähige chemische Produktionsverfahren geschaffen werden [66].

Die Arbeit der Forschungsgruppe erfolgte dabei in zwei Förderphasen. Ziel der ersten Förderphase der Forschungsgruppe war die Gewinnung lokaler Prozessinformationen und, darauf aufbauend, des Prozessverständnisses an sich. In der zweiten Förderphase sollte die Umsetzung der Erkenntnisse zur Regelung, Automatisierung und Prozessführung der jeweiligen Prozesse in ein technisches System hinzukommen [66].

Im der vorliegenden Arbeit zugeordneten Teilprojekt war das übergeordnete Forschungsziel verallgemeinerbare Grundlagen für den „kontrollierten kontinuierlichen Betrieb von Membran-Mikroreaktoren zu schaffen“ [67]. Diese Form der Reaktoren sind als Prinzip für eine Reihe von Anwendungen in der heterogenen Katalyse von Interesse. Perspektivisch sollen modulare, kontinuierlich betriebene und automatisierte integrierte Produktionssysteme geschaffen werden, die, wie eingangs bereits beschrieben, anhand multipler lokaler Informationen aus elektrochemischen Sensoren

über geeignete Maßnahmen geregelt werden können und so insbesondere die auf die Reaktion abgestimmte Nachführung von Edukten ermöglichen [67].

Für die zweite Förderphase des Projektes ergaben sich aus verfahrenstechnischer Sicht folgende Forschungsfragen [67]:

Forschungsfrage ①:

Umsetzung des modifizierten Reaktordesigns zur Darstellung über der Reaktorlänge variabler H_2/O_2 -Verhältnisse in der Flüssigphase.

Forschungsfrage ②:

Entkopplung von Quervermischung und Verweilzeit in flüssigkeitsdurchströmten Mikrokanälen durch katalytisch beschichtete, 3D-gedruckte Einbauten.

Forschungsfrage ③:

Erarbeitung einer für hohe Konzentrationen und große Konzentrationsbereiche gültigen, quantitativen Beschreibung der Reaktionskinetik der H_2O_2 -Direktsynthese.

Forschungsfrage ④:

Detaillierte experimentelle Untersuchung des Betriebsverhaltens des Membran-Mikroreaktors für die H_2O_2 -Direktsynthese unter Nutzung der *in situ*-Sensorik.

Forschungsfrage ⑤:

Entwicklung skalenübergreifender Simulationsmodelle für die H_2O_2 -Direktsynthese im Membran-Mikroreaktor zur Analyse und Interpretation der experimentellen Ergebnisse und für die Prozessregelung.

Forschungsfrage ⑥:

Identifikation betriebssensitiver Parameter im automatisierten Synthesebetrieb bei Regelung anhand lokaler Konzentrationsinformationen von den elektrochemischen Sensoren.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den genannten Forschungsfragen mit dem Ziel, einen dezentral anwendbaren Prozess für die Direktsynthese von H_2O_2 in Wasser bei atmosphärischem Druck zur Herstellung von für die industrielle Weiternutzung geeigneten Produktkonzentrationen unter möglichst sicheren Bedingungen zu entwickeln. Die eingeführten Forschungsfragen werden hierfür zwei Schwerpunkten zugeordnet:

Schwerpunkt ①:

Untersuchungen des **Prozesses** der H_2O_2 -Direktsynthese für die Bearbeitung der Forschungsfragen ③, ④ und ⑥. Zu diesem Zweck konzentriert sich dieser

Schwerpunkt zuerst auf die an der Membran ablaufenden Stofftransportprozesse. In experimentellen und simulativen Untersuchungen wird über die Ableitung der Membranpermeanz bei verschiedenen Drücken der Einfluss des entstehenden Stofftransportwiderstands auf den Gesamtstofftransportwiderstand entstehend durch die Membran und die Flüssigphase des Reaktionsmediums betrachtet. In weiteren Versuchen wird untersucht, inwiefern ein Austreten der Edukte aus der Flüssigkeit zurück in die gasführenden Kanäle zu beobachten ist, und es werden entsprechende Sicherheitsvorkehrungen für den Betrieb des Prozesses daraus abgeleitet.

Für den geregelten Betrieb eines Prozesses ist die Erfassung der Prozesszustände notwendig. Die zur Bestimmung der Edukt- und Produktkonzentrationen gewählten, elektrochemisch operierenden Sensoren werden hierfür ersten Stabilitätsuntersuchungen unterzogen, um Informationen über die Zuverlässigkeit der Prozessinformationen zu gewinnen.

Schwerpunkt ②:

Untersuchungen des **Reaktors** zur H_2O_2 -Direktsynthese für die Bearbeitung der Forschungsfragen ①, ② und ⑤. Unter diesem Gesichtspunkt wird basierend auf den prozess-, reaktions- und fertigungstechnisch identifizierten Anforderungen an einen Membranreaktor ein entsprechendes Reaktorgrundkonzept abgeleitet. Um einen geeigneten, aktiven Katalysator stabil im Reaktorsystem zu integrieren und gleichzeitig den Stofftransport im Reaktionsmedium zu reduzieren, sowie die nachgeschaltete Katalysatorabtrennung aus dem Reaktionsmedium zu vermeiden, werden strukturierte Katalysatoren verwendet. Diese Art der Katalysatoren eignet sich für die Integration von Katalysatoren in kontinuierlichen Prozessen. Mit Hilfe von CFD-Simulationen (numerische Strömungsmechanik (englisch: computational fluid dynamics) (CFD)) in OpenFOAM[®] wird im ersten Schritt eine geeignete Trägerstruktur identifiziert. Diese wird in einem zweiten Schritt über weitere CFD-Simulationen optimiert, um eine an die definierten Reaktionsbedingungen und das entworfene Reaktorkonzept angepasste Struktur zu erhalten. Die Abscheidung des Katalysators auf den entworfenen Trägerstrukturen wird im dritten Schritt betrachtet. Hierfür werden ein- und zweistufige Beschichtungsprozesse untersucht und die Ergebnisse mit denen aus der Simulation verglichen.

Das entworfene Reaktorkonzept wird abschließend unter Berücksichtigung der in den vorangegangenen Abschnitten erzielten Erkenntnisse und Ergebnisse in der Realität erprobt.

1. Einleitung

Der Aufbau der vorliegenden Arbeit orientiert sich an diesen beiden Schwerpunkten. Abbildung 1.3 zeigt den schematischen Aufbau der Arbeit. Nach einer Vorstellung der Grundlagen in Kapitel 2, befasst sich Kapitel 3 mit den Untersuchungen des Prozesses, Schwerpunkt ①, und Kapitel 4 mit den Untersuchungen des Reaktors, Schwerpunkt ②. Im abschließenden Kapitel 5 werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zusammengefasst und offene Forschungsfragen und Weiterentwicklungspotentiale des Konzeptes angeregt.

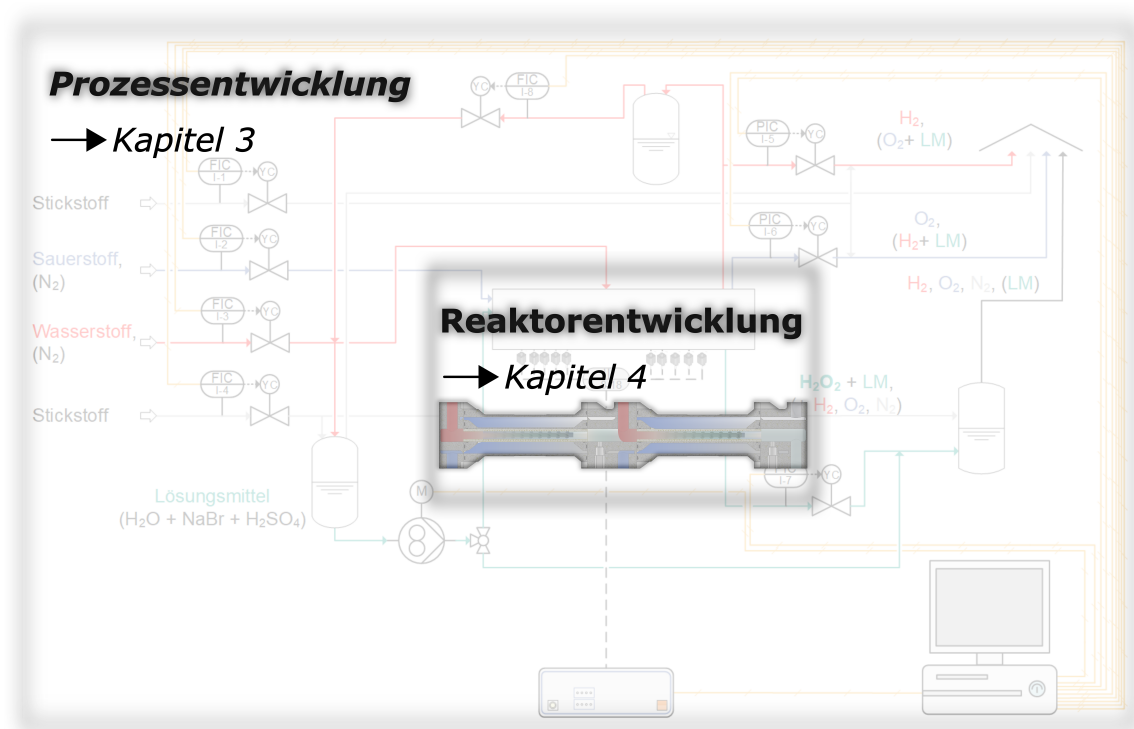


Abb. 1.3.: Schematische Darstellung des Aufbaus der vorliegenden Arbeit.

Studentische Arbeiten Sechs studentische Arbeiten wurden im Rahmen der Anfertigung der vorliegenden Dissertationsschrift durch die Verfasserin angestoßen und betreut. Da sich die studentischen Arbeiten mit dem Thema und Inhalt dieser Arbeit befassen, wurden Teile der hier wiedergegebenen Ergebnisse und Erkenntnisse aus den im Folgenden gelisteten Arbeiten eingebunden.

- A. Düll: „Direct synthesis of H_2O_2 : reactor optimization of a microstructured membrane reactor by simulation and experiment“, mitbetreut durch B. J. Deschner und A. Stroh, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik (CIW), 2020.
- C. E. Köseoglu: „Investigation of the coating process of a durable, catalytically active coating of Pd/TiO₂ on 3D-printed fluid guiding elements made of AISI316L for use in hydrogen peroxide direct synthesis“, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik (CIW), 2020.
- A. R. Schulz: „ H_2O_2 -Direktsynthese: Geträgerte Palladium-Katalysatoren in Beschichtungsform“, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik (CIW), 2021.
- C. Urbina Puch: „ H_2O_2 -Direktsynthese: Simulation einer reaktiven Strömung an einer strömungsleitenden Struktur mittels OpenFOAM®“, mitbetreut durch A. Stroh, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Fakultät für Maschinenbau (MACH), 2021.
- N. Ganßauge: „ H_2O_2 -Direktsynthese: Untersuchungen zur Kinetik geträgerter Palladium-Katalysatoren“, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik (CIW), 2021.
- F. Dobratz: „ H_2O_2 -Direktsynthese: Simulation einer reaktiven Strömung an katalytischen Einbauten in einem Rohrreaktor“, mitbetreut durch A. Stroh, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Fakultät für Maschinenbau (MACH), 2021.

Veröffentlichungen Einige Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden teilweise bereits in begutachteten Fachzeitschriften publiziert.

Veröffentlichungen in begutachteten Fachzeitschriften unter Federführung der Autorin

- L. L. Trinkies, B. J. Deschner, E. Hansjosten, M. Kraut, R. Dittmeyer, „3D-printed fluid-guiding elements for flow control in a microstructured membrane reactor for H₂O₂ direct synthesis“, *Chemie Ingenieur Technik* 2020, 92 (9), 1364. DOI: 10.1002/cite.202055312 .
- L. L. Trinkies, A. Düll, B. J. Deschner, A. Stroh, M. Kraut, R. Dittmeyer, „Simulation of fluid flow during direct synthesis of H₂O₂ in a microstructured membrane reactor“, *Chemie Ingenieur Technik* 2021, 93 (5), 789–795. DOI: 10.1002/cite.202000232.
- L. L. Trinkies, A. Düll, J. Zhang, S. Urban, B. J. Deschner, M. Kraut, B. P. Ladewig, A. Weltin, J. Kieninger, R. Dittmeyer, „Investigation of mass transport processes in a microstructured membrane reactor for the direct synthesis of hydrogen peroxide“, *Chemical Engineering Science* 2022, 248, 117145. DOI: 10.1016/j.ces.2021.117145.
- L. L. Trinkies, D. Ng, Z. Xie, C. Hornung, M. Kraut, R. Dittmeyer, „Direct synthesis of hydrogen peroxide at additively manufactured fluid guiding elements as structured catalysts“, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 2023, 188, 109353, DOI: 10.1016/j.cep.2023.109353.
- L. L. Trinkies, M. Crone, M. Türk, M. Kraut, R. Dittmeyer, „Supercritical deposition of mono- and bimetallic Pd and Pt on TiO₂ coated additively manufactured substrates for the application in the direct synthesis of hydrogen peroxide“, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 2024, 195, 109618, DOI: 10.1016/j.cep.2023.109618.

Veröffentlichungen in begutachteten Fachzeitschriften im weiteren Kontext der vorliegenden Arbeit

- S. Urban, B. J. Deschner, L. L. Trinkies, J. Kieninger, M. Kraut, R. Dittmeyer, G. A. Urban, A. Weltin, „In situ mapping of H₂, O₂, and H₂O₂ in microreactors: a parallel, selective multianalyte detection method“, *ACS sensors* 2021, 6 (4), 1583–1594. DOI: 10.1021/acssensors.0c02509.

- P. Kant, L. L. Trinkies, N. Gensior, D. Fischer, M. Rubin, G. Alan Ozin, R. Dittmeyer, „Isophotonic reactor for the precise determination of quantum yields in gas, liquid, and multi-phase photoreactions“, *Chemical Engineering Journal* 2022, 139204. DOI: 10.1016/j.cej.2022.139204.
- M. Döring, L. L. Trinkies, J. Kieninger, M. Kraut, S. J. Rupitsch, R. Dittmeyer, G. A. Urban, A. Weltin, „In situ performance monitoring of electrochemical oxygen and hydrogen peroxide sensors in an additively manufactured modular microreactor“, *ACS Omega* 2024, 9 (17), 19700-19711. DOI: 10.1021/acsomega.4c02210.
- M. Crone, L. L. Trinkies, R. Dittmeyer, M. Türk, „Deposition of Pd, Pt, and PdPt nanoparticles on TiO₂ powder using supercritical fluid reactive deposition: Application in the direct synthesis of H₂O₂“, *Molecules* 2024, 29, 2142. DOI: 10.3390/molecules29092142.

Hintergrund, Grundlagen und Stand der Technik

Das vorliegende Kapitel stellt einige besondere Beispiele für Anwendungen von Reaktoreinbauten zur Prozessintensivierung dar. Es wird zusätzlich auf die Bedeutung der additiven Fertigung in der chemischen Verfahrenstechnik eingegangen und eine Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit genutzten Techniken zur Aufbringung von Materialien auf Oberflächen gegeben. Die für die späteren CFD-Simulationen als Grundlagen dienenden Zusammenhänge und deren mathematische Beschreibung, sowie die Grundlagen des Stofftransports durch dichte Membranen werden jeweils in einem gesonderten Abschnitt zusammengefasst.

2.1. Ausgewählte Reaktorkonzepte für die katalytische Direktsynthese

Es existiert eine Vielzahl an Reaktorkonzepten für die kontinuierliche, katalytische Direktsynthese von H_2O_2 , über die Dittmeyer, Grunwaldt und Pashkova in ihren Arbeiten bereits einen ausführlichen Überblick geben [68]. Während Rührkesselreaktoren, beispielsweise [59, 69, 70], besonders für die Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der verwendeten Katalysatoren genutzt werden, eignen sie sich aufgrund des absatzweisen Betriebs und der notwendigen, konsekutiven Katalysatorabfiltrierung nicht sonderlich gut für den industriellen Einsatz.

Aufgrund der geringen Abmessungen der Kanäle zeichnen sich mikrostrukturierte Reaktoren durch einen intensivierten Stoff- und Wärmetransport aufgrund reduzierter Diffusionszeiten und einem großen Oberflächen-Volumen-Verhältnis aus. Durch die kleinen Reaktionsvolumina der Reaktoren ist das Schadensausmaß beim Austritt möglicher toxischer oder gefährlicher Substanzen limitiert, was die Betriebssicherheit dieser Reaktorsysteme erhöht [71]. Durch die bereits erwähnten kurzen Abmaße der Kanäle werden mögliche Explosionen durch das Unterschreiten der nötigen Zündlänge unterdrückt [72] und im Falle der Oxidation von H_2 wird sogar von der kinetischen Löschung des Radikalkettenmechanismus berichtet [73]. Aus den angeführten Gründen ist diese Reaktorklasse auch für den Einsatz in der Direktsynthese von H_2O_2 interessant.

Eine Übersicht über, vor allem industriell entwickelte, Lösungen für die katalytische Synthese von H_2O_2 ist beispielsweise in [11] oder in [68] dokumentiert. Neben den in erster Übersicht angeführten Mikrokanalreaktoren, wie der von Velocys (Batelle, USA) entwickelten und patentierten Lösung [74], wird auch auf kontinuierlich betriebene Fest- beziehungsweise Rieselbettreaktoren verwiesen.

Im akademischen Umfeld finden sich weitere Beispiele für mögliche Reaktorkonzepte. Die Verwendung von Membranen zur Einleitung der Edukte in den Reaktor, um das Problem der Prozesssicherheit im Zusammenhang mit Gasgemischen aus H_2 und O_2 zu lösen, wird in vielen Arbeiten diskutiert, z.B. [75–77].

In der Arbeit von Choudhary *et al.* wird ein H_2O_2 -Direktsynthesereaktorkonzept beschrieben, bei dem ein katalytischer Membranreaktor genutzt wurde, um den direkten Kontakt von gasförmigem H_2 und O_2 zu vermeiden [75]. Hierfür wurde ein röhrenförmiger Membranträger aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) mit einer bimetallischen Pd/Ag- und einer dichten Palladium Oxidschicht (PdO) beschichtet. Die dichte Beschichtung war laut den Autoren nur für H_2 durchlässig. Gasförmiges H_2 wurde zur Trägerseite der Membran zugeführt, wo es durch Membrandiffusion in die flüssige Phase transportiert wurde und mit dem O_2 an der Oberfläche der katalytisch aktiven Schicht reagierte. Nachteil dieser Anordnung war die begrenzte Leistung des Reaktors durch den langsamen Stofftransport von H_2 durch die Membran, sodass die beobachteten Produktivitäten im Bereich von $0,9 \text{ mmol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ zu finden sind [68].

Ein weiteres Beispiel ist der von Pashkova *et al.* entwickelte Membrankontaktor mit katalytisch (Pd) beschichteten Membranen [64]. Mit H_2 vorgesättigtes Lösungsmittel wird hierbei durch die katalytisch beschichtete, tubuläre Membran geleitet, während gasförmiges O_2 über die Außenseite der Membran durch einen eingestellten Überdruck zudosiert wird. Durch dieses Konzept wird der Kontakt der beiden Edukte in der Gasphase vermieden. Die beschriebene Anordnung wurde aufgrund der Löslichkeiten der Edukte im Reaktionsmedium gewählt. Dieses Reaktorsystem konnte mit Einkanalmembranen bei bis zu 7 bar und wässrigem Reaktionsmedium stabil betrieben werden. Allerdings erwies sich das Scale-up, in diesem Fall die Übertragung auf Mehrkanalmembranen, als herausfordernd, da kein zufriedenstellendes Abdichtungskonzept gefunden werden konnte. Zusätzlich konnte der unzureichende Stofftransport der Edukte zum Katalysator auf der Innenseite der Membran als wichtige Stellschraube für eine erfolgreiche Umsetzung dieses Prinzips identifiziert werden, weshalb eine erhöhte radiale Durchmischung der Reaktionslösung durch Glasperlen in einem ersten Schritt eingeführt wurde. Bei einem Absolutdruck von 50 bar und Methanol als Lösungsmittel konnten so Produktivitäten von $1\,690 \text{ mmol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ erreicht werden.

Selinsek *et al.* entwickelten in ihren Arbeiten ein Reaktorsystem, das die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Konzepte kombiniert und die erwähnten Stofftransportlimitierung zu umgehen versucht: einen mikrostrukturierten Membranreaktor. Dieser besteht aus mehreren Platten. Der im wässrigen Reaktionsmedium gelöste Pd-Katalysator wird beim Fluss durch den in der Bodenplatte gelegenen mäandrierenden Mikrokanal über eine Nafion[®]-Membran alternierend mit den gasförmigen Edukten in Kontakt gebracht [47, 65]. Ziel der Anordnung war die abwechselnde Zufuhr der Edukte, sowie die Einstellung einer Quervermischung durch Wirbelbildung aufgrund der Umlenkungen [47]. Über eine Anpassung der Geometrie sollte so ein flexibles Edukt-dosierverhältnis realisiert werden [65, 78]. Eine Erweiterung des Reaktors um Passungen für elektrochemische Sensoren eröffnete die Möglichkeit zur Überwachung der Edukt- und Produktkonzentration entlang des Reaktionskanals [79]. Die höchste in [65] beschriebene Produktivität von $189 \text{ mmol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ konnte in Versuchen mit einem aufgetragenen Wandkatalysator und bei einem Betriebsdruck von 50 bar erreicht werden. Die Fixierung des Katalysators an den Kanalwänden löste hierbei gleichzeitig die Herausforderung der bei dispergiert vorliegenden Katalysatoren notwendigen konsekutiven Filtrierung der Produktlösung zur Abtrennung des Katalysators. Außerdem konnten so mögliche Sedimentationseffekte und dadurch entstehende Kanalblockaden vermieden werden, die sonst mit einem möglichen Druckaufbau im Reaktor einhergehen. Zusätzlich können so bei der Dosierung von Suspensionen bei höheren Drücken auftretende Herausforderungen wie Druck- und Durchflussschwankungen umgangen werden. Die aufgetragenen Wandbeschichtungen zeigten jedoch Entwicklungspotential bezüglich ihrer Adhäsion und Stabilität, da nach einer gewissen Betriebsdauer ein Loslösen der Beschichtung beobachtet wurde, welches mit einer Abnahme der Aktivität einherging. Auch erwies sich die Abdichtung der Membran gegenüber dem Reaktionskanal als herausfordernd und es wurde ein Austreten der Suspension beschrieben [65]. Die höchste von Selinsek *et al.* beschriebene Produktivität liegt trotz der verwendeten Mikrokanäle in diesem System deutlich unterhalb der von Pashkova *et al.* berichteten Produktivität. Ein Grund hierfür könnte die deutlich höhere Löslichkeit der Edukte in dem von Pashkova *et al.* verwendeten Methanol [64] im Vergleich zum von Selinsek *et al.* verwendeten Wasser [65] sein.

In Abbildung 2.1 sind die die vorliegende Arbeit besonders beeinflussenden Reaktorkonzepte für die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid abgebildet. Die Abbildung zeigt den in den Arbeiten von Pashkova *et al.* entwickelten, mit Katalysator beschichteten Membranreaktor, sowie den von Selinsek *et al.* vorgestellten mikrostrukturierten Membranreaktor mit mäandrierendem Reaktionskanal.

Durch die Übersicht der beschriebenen Reaktorkonzepte wird ersichtlich, dass die aktuellen Herausforderungen im Bereich der Reaktorentwicklung in der Realisierung eines intensivierten Stofftransportes in der Flüssigphase zum Katalysator, der Implementierung einer kontrollierbaren, intensivierten H_2 -Zufuhr, sowie der Beachtung von Sicherheitsaspekten, wie der Stabilität des Systems und der örtlichen Separation der Edukte liegen.

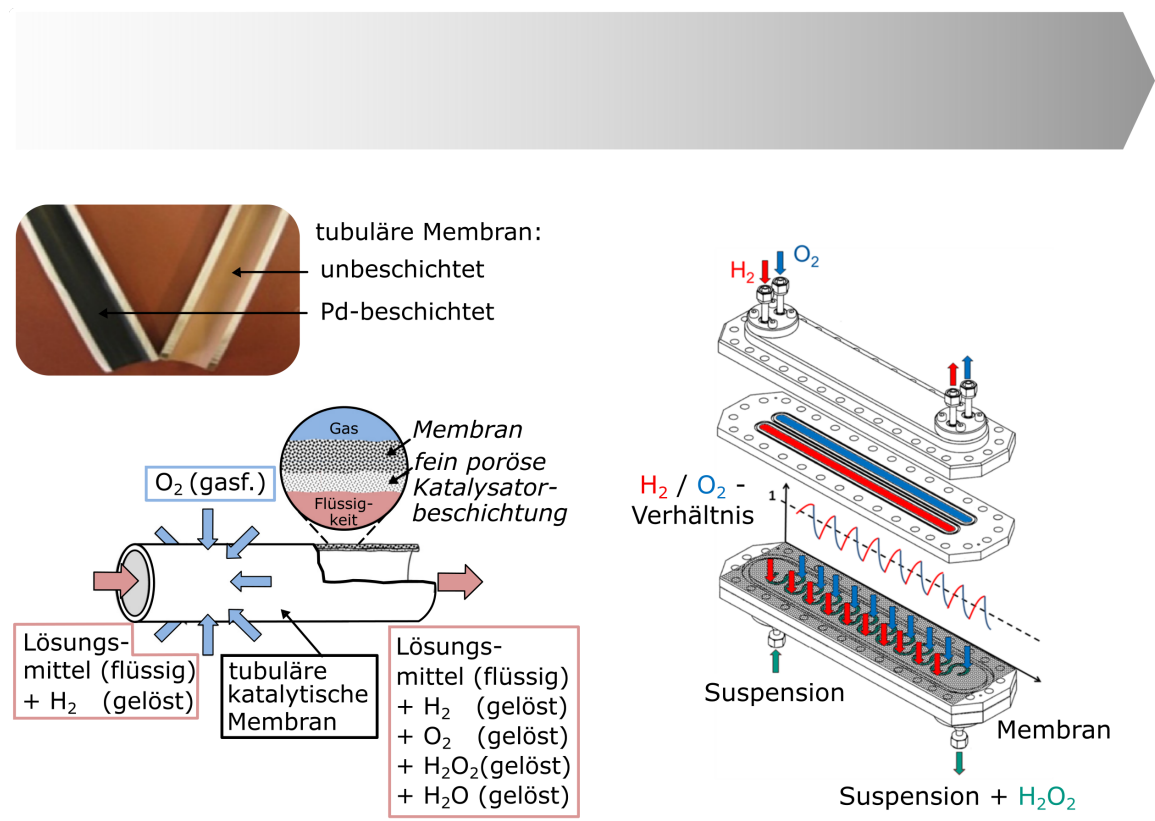


Abb. 2.1.: Ausgewählte Reaktorkonzepte für die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid aus der Literatur: Mit Katalysator beschichteter, tubulärer Membranreaktor, angepasst nach [64, 80] und mikrostrukturierter Mäanderkanalmembranreaktor, angepasst nach [65]. Reproduktion mit freundlicher Genehmigung von Elsevier B. V..

2.2. Reaktoreinbauten zur Intensivierung chemischer Prozesse

Kontinuierliche Fließprozesse für den Ablauf von Reaktionen sind in der chemischen Industrie bereits seit Beginn des 20. Jahrhunderts weit verbreitet (z.B. [81]), gewinnen aber auch in der pharmazeutischen Industrie zunehmend an Bedeutung [82]. Strö-

mungsverbessernde Strukturen wie statische Mischer, beispielsweise der SMXTM(plus) von Sulzer (Winterthur, Schweiz) [83] oder der KenicsTMKM von NOV (Houston, Texas, USA) [84, 85], sind bereits im industriellen Einsatz. Katalytische statische Mischer (CSM, englisch: catalytic static mixers), entwickelt von CSIRO (Melbourne, Australien) [86–88], auf Gyroidstrukturen basierende Einbauten [89] oder Strömungsleitelemente (SLE) [90, 91], entwickelt am IMVT (Karlsruhe, Deutschland), sind Beispiele für mögliche Kanaleinsätze, die nicht nur Stofftransportprozesse im Reaktionsfluid intensivieren, sondern gleichzeitig als Katalysatorträger dienen können, um somit herkömmliche Wandbeschichtungen zu ersetzen. Sie werden, gemeinsam mit klassischen beschichteten Strukturen wie Wabenkörpern (z.B. [92]) auch unter dem Begriff der strukturierten Katalysatoren zusammengefasst. Im Vergleich zum herkömmlichen Katalysatorfestbett reduzieren diese den beobachteten Druckverlust über dem Reaktionsraum und reduzieren Temperatur-Hotspots im Reaktorsystem [88]. Wie in [93], basierend auf den Arbeiten von Krishna *et al.* zur Auswahl von Mehrphasenreaktoren anhand von Kriterien auf drei Ebenen, eindrücklich beschrieben, lässt sich mit Hilfe dieser Technik das häufig vorzufindende Dilemma an Anforderungen an den Reaktor für eine Mehrphasereaktion lösen: So kann beispielsweise ein niedriger Druckabfall über einem Festbett große Partikel erfordern, während für eine vollständige Ausnutzung des Katalysators kleine Partikel erwünscht wären. Diese Kopplung beeinträchtigt die Gestaltungsfreiheit bei der Suche nach einem Optimum. Die Einführung monolithischer (wabenförmiger) Katalysatoren kann diese Kopplung aufheben. Die Kanalgröße, und somit der hydrodynamische Durchmesser, der den Druckabfall steuert, und die Katalysatorschichtdicke, die Diffusionslänge, die die Ausnutzung beeinträchtigt, können nun unabhängig voneinander gewählt werden und der monolithische Katalysator kann optimiert werden [93–95]. Gleichzeitig ermöglichen strukturierte Katalysatoreinsätze einen flexiblen Austausch des Katalysators, ohne den gesamten Reaktorblock zu erneuern - ein weiterer Vorteil klassischen Wandkatalysatoren gegenüber, bei denen häufig das gesamte Modul vom verbrauchten Katalysator gereinigt werden muss, sofern möglich, und im Anschluss wieder neu mit frischem Katalysator beschichtet werden muss. Strukturierte, austauschbare Platten bieten zwar eine Lösung hierfür, dennoch ist dies nur bei rentablen Metallabfallpreisen und einer kostengünstigen Beschichtungsmethode ökonomisch sinnvoll [96], ungeachtet der ökologischen Kosten. Strukturierte Trägerkatalysatoren haben somit das Potenzial, einen Beitrag zur nachhaltigen chemischen Industrie der Zukunft zu leisten [93]. CSM wurden erfolgreich für organische Synthesen, im Speziellen Hydrierungsreaktionen wie die Hydrierung von Ölsäure, Vinylacetat und Zimtsäure [86], eingesetzt. Die

in diesem Entwicklungsstadium noch aus Ti gefertigten Strukturen lieferten alle vielversprechende Ergebnisse für die betrachteten Reaktionen, dennoch wurde gleichzeitig von beobachteter H₂-Versprödung berichtet, die bis zum Zerfall einzelner Elemente führte. In anknüpfenden Studien wurde aus diesem Grund auf Stahlträgerstrukturen zurückgegriffen [86, 87, 97–99]. Die Funktionsfähigkeit dieses Systems konnte für den Fall einer Pd/Al₂O₃-Beschichtung für die Modellreaktion der Reduktion von Nitroaromaten zu den entsprechenden Anilinen gezeigt werden [98]. Weitere Beispiele sind die Hydrierung von (–)-Isopulegol zu (–)-Menthol, sowie Citronellal, Linalool, Eugenol, Estragol und Benzaldehyd. Diese Stoffe werden typischerweise in der Geschmacks- und Duftstoffindustrie verwendet [87]. Ein anderes Beispiel ist die katalytische Reduktion von 4-Nitrobenzoesäure zu 4-Aminobenzoesäure [99], einem wichtigen chemischen Zwischenprodukt, Pestizid und Mittel für die Behandlung von Dermatitis und anderen Hauterkrankungen [100].

Zur Intensivierung der CO₂-Methanisierungsreaktion führten Baena-Moreno *et al.* vergleichende Studien zwischen konventionellen parallelen Wabenstrukturen und neuartigen, 3D-gedruckten Einbauten basierend auf komplexen Gyroid-Strukturen durch [89]. Letztere beschreiben eine unendlich verbundene, dreifach periodische minimale Oberfläche [101]. Beide Strukturen wurden in diesen Untersuchungen mit 0,5 % Ru-15 % Ni/MgAl₂O₄ über ein Tauchbeschichtungsverfahren beschichtet und es konnte eine Verbesserung der CO₂-Umwandlung von 14 % mit Hilfe der Gyroid-Strukturen durch die Intensivierung der Transportprozesse, und somit Gas-Katalysator-Interaktion, erreicht werden.

Die eingangs bereits genannten SLE wurden ursprünglich für die Verbesserung des Wärmeübergangs bei Aufrechterhaltung eines geringen Druckabfalls in Reaktoren entworfen [90]. Nach der Theorie der Wärmeübertragung bestimmt der Temperaturgradient innerhalb der Grenzschicht eines Fluids, das an einer wärmeübertragenden Wand entlang fließt, den Wärmestrom zur Wand hin und von dieser weg. Bei einem Fluid, das an einer wärmeübertragenden Wand erwärmt oder abgekühlt wird, nimmt dieser Gradient - und damit der Wärmestrom - bei Erwärmung, beziehungsweise Abkühlung, entlang der Wand ab. Turbulente Strömungseigenschaften können dazu beitragen, hohe Gradienten durch nicht parallel zur Wand verlaufende Geschwindigkeitsvektoren aufrechtzuerhalten. Dies führt jedoch zu einem zusätzlichen Druckabfall im Reaktor. Die Geometrie der SLE ist deshalb darauf ausgelegt, einen großen Temperaturgradienten an der Wand bei minimalem zusätzlichem Druckabfall zu erzeugen. Dies kann durch die Unterteilung des Fluidstroms in mehrere Teilströme und deren gezielte Führung durch die SLE erreicht werden. Indem nur eine kurze, wohldefinierte

Kontaktzeit beziehungsweise -distanz jedes Teilstroms an der wärmeübertragenden Wand eingestellt wird, ist die Eindringtiefe der Wärme gering und damit während dieser Zeit beziehungsweise Distanz der Temperaturgradient, und somit wieder Wärmestrom, groß. Nach einer bestimmten Zeit und der entsprechenden Strecke entlang der Wand wird der Teilstrom von der Wand weg in einen Bereich im Inneren geführt, in dem ein Ausgleich der Temperatur stattfindet. Gleichzeitig wird ein zweiter (dritter, vierter,..., n-ter), ausgeglichener Teilstrom an die Wand geführt, der den ersten ersetzt. Durch diese abwechselnde Anströmung der wärmeübertragenden Wand mit thermisch ausgeglichenen Teilströmen kann ein insgesamt großer Temperaturgradient innerhalb der Grenzschicht erreicht werden, indem die thermische Einleitungszone faktisch auf die gesamte Länge der Wand ausgedehnt wird [90].

Dieses Konzept kam auch bereits in Anwendungen der Lebensmittelverarbeitung zum Einsatz. So kann der homogen katalysierte Prozess der Polykondensation zur Herstellung von Polydextrose in strukturierten Reaktoren unter Verwendung von SLE im Vergleich zu patentierten Lösungen in Mikrokanalreaktoren [102] verbessert werden [103]. Das entwickelte System ermöglicht hierbei einen verbesserten Transport der zweiphasigen Mischung im Vergleich zum patentierten Mikrokanalreaktor, wodurch auf einen Auskondensationsschritt zwischen zwei Reaktorstufen des Prozesses verzichtet werden kann. Durch die von Claramunt *et al.* in [103] beschriebene Lösung können höhere Produktausbeuten realisiert werden, sodass eine Reduktion der Glukose-Eingangslösung möglich ist. Hierdurch lässt sich der beschriebene Prozess in Hinblick auf Anlagenkomponenten vereinfachen und die entstehenden Kosten schlussendlich reduzieren [103]. Die Behandlung von Milch mit UV-Licht ist eine für die Lebensmittelindustrie interessante Alternative, um durch das Abtöten möglicher Mikroorganismen die Produktsicherheit von Lebensmitteln zu gewährleisten, ohne die mit herkömmlichen thermischen Verfahren einhergehenden Verluste temperatursensitiver Nährstoffe in Kauf nehmen zu müssen [104]. Gräf *et al.* stellten erstmals einen entsprechenden UV-C-Dünnschichtreaktor mit SLE zur Prozessierung von Lebensmitteln vor [105]. In den Untersuchungen von Gök *et al.* und Hirt *et al.* wurde gezeigt, dass die Verwendung von SLE in UV-C-Dünnschichtreaktoren für die Behandlung von Milch die Reaktoreffizienz steigert und eine signifikante Inaktivierung der vorhandenen Mikroorganismen erzielt werden kann [106, 107]. Hierbei werden die SLE genutzt, um den Energieeintrag über UV-C-Strahlung in die Flüssigkeit zu erhöhen [105]. Es konnte gezeigt werden, dass durch die SLE erfolgreich die Strömungsschichten ausgetauscht werden, die dem Energieeintrag der UV-C-Quelle ausgesetzt sind. Die Breite der Verweilzeitverteilung wurde durch die Verwendung der SLE schmaler, was durch die

Bodensteinzahl belegt wurde. Allgemein konnte gezeigt werden, dass dadurch die eingebrachte UV-C-Strahlung homogener über das behandelte Medium verteilt werden kann [107].

Durch die Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport eröffnen sich weitere Anwendungsfelder für diskutierte Einbauten. Grinschek *et al.* zeigten in ihren Studien, dass die tubuläre Form der Geometrien genutzt werden kann, um den gas-flüssig Stoffübergang bei der CO₂-Absorption in NaOH, einer bekannten Modellreaktion zur Klassifizierung des Stoffübergangs von entsprechenden Apparaten, zu intensivieren [108]. Die Autoren schließen aus ihren Ergebnissen, dass die beschriebenen Strukturen sich aufgrund ihrer Beobachtung auch gut als Trägerstrukturen für Katalysatoren in der heterogenen Katalyse eignen könnten [108].

2.3. Grundlagen der Additiven Fertigung

2.3.1. Additive Fertigung in der (Mikro-)Verfahrenstechnik

Zahlreiche aktuelle Forschungen in der Verfahrenstechnik beschäftigen sich mit der Prozessintensivierung, um chemische Produkte nachhaltiger und effizienter herzustellen [109]. Additive Fertigungsverfahren können dabei dazu beitragen, die Lücke zwischen Theorie und Experiment zu schließen, indem sie die präzise Herstellung von in (CFD-)Simulationen und Experimenten optimierten Geometrien beschleunigen [110, 111]. 3D-rechnergestützte Konstruktion (englisch: computer-aided design) (CAD)-Dateien eines Bauteils können mittels additiver Fertigungsverfahren direkt in ein physisches Bauteil überführt werden. Unter additiven Fertigungsverfahren sind hierbei all jene Fertigungsverfahren zu verstehen, bei denen Bauteilgeometrien durch das element- oder schichtweise Hinzufügen von Materialvolumen entstehen. Sie stehen damit subtraktiven Verfahren, wie dem Drehen oder Fräsen, gegenüber, bei denen die Bauteilgeometrie aus Materialabtrag resultiert [112]. Eine Normierung des Begriffs der additiven Fertigung findet sich in der VDI-Richtlinie VDI 3405 [113].

Mittels additiver Fertigung lassen sich so neuartige (Mikro-)Reaktorkonzepte oder Trägerstrukturen für strukturierte Katalysatoren (siehe Abschnitt 2.2) vor allem für kontinuierliche Fließprozesse und -synthesen realisieren und diese somit optimieren und intensivieren [111]. Unter Mikroverfahrenstechnik ist laut deutscher Norm DIN EN ISO 10991 „Verfahrenstechnik (...) in technischen Apparaten, deren innere Geometrien Abmessungen im Mikrometerbereich bis zu wenigen Millimetern aufweisen“

zu verstehen [114]. Als Verfahrenstechnik ist dieser Norm folgend hierbei umfassend die „Durchführung physikalischer, chemischer und biologischer Prozesse innerhalb technischer Apparate“ definiert [114].

Ein Reaktor zur Difluoromethylierung wurde in den Studien von Gutmann *et al.* in CFD-Betrachtungen untersucht und über additive Fertigung aus Edelstahl hergestellt [115]. Maier *et al.* demonstrieren die Entwicklung eines 3D-gedruckten Reaktors aus Edelstahl für die kontinuierliche Synthese von Grignard-Reagenzien unter Einbeziehung von CFD-Simulationen und experimentellen Daten [116]. Die kombinierte Entwicklung von 3D-gedruckten Reaktoren basierend auf CAD-Modellierungen und CFD-Simulationen ist Schwerpunkt der Studien von Bettermann *et al.* [110]. Als Anwendungsfall wird ein tubulärer Reaktor für Polymerisationsreaktionen angeführt [110]. Ein entsprechender Optimierungsvorgang auf Basis von CFD-Simulationen wird in der Arbeit von Hapke *et al.* für einen Reaktor mit integrierten SMXTM für die kontinuierliche Synthese von Acrylsäurebutylester vorgestellt [117].

Aber nicht nur reaktive Prozesse lassen sich in additiv gefertigten, mikrostrukturierten Apparaten intensivieren. Grinschek *et al.* zeigen in ihrer Fallstudie den Anwendungsfall einer Kolonne für die dezentrale Destillation von Kraftstoffen wie Kerosin [118]. Sie konnten in ihren Arbeiten ein bereits 1941 von Podbielniak theoretisch vorgestelltes Konzept [119] über das Verfahren der laserbasierte Pulverbettfusion von Metallen (Laser-Strahlschmelzen/selektives Laserschmelzen) (englisch: powder bed fusion of metals using a laser based system) (PBF-LB/M) physisch umsetzen [118].

2.3.2. Laserbasierte Pulverbettfusion von Metallen als Methode der additiven Fertigung

Beim PBF-LB/M wird eine dünne Schicht eines Metallpulvers mit Hilfe eines Abscheidesystems auf einer Grundplatte aufgebracht. Nach dem Auftragen der Schicht schmilzt ein Laser die Pulverschicht lokal und selektiv nach einem vordefinierten Abtastmuster auf, welches aus der vorgegebenen Zielgeometrie in Anpassung an das verwendete System abgeleitet wurde. Nachdem die Schicht abgetastet wurde, bewegt sich die Bauplattform um einen festen Abstand, der der Dicke einer Schicht entspricht, nach unten und eine neue Schicht frischen Pulvers wird aufgetragen. Dieser Zyklus wird wiederholt, bis die letzte Schicht abgetastet ist, beispielsweise [120]. Der gesamte Schmelzprozess findet in einer mit einem Schutzgas gefüllten Prozesskammer statt. In der Regel wird hierbei Stickstoff oder Argon genutzt [121, 122].

Wie alle Fertigungsverfahren bringt auch das PBF-LB/M-Verfahren Vorteile und

Einschränkungen mit sich. So ist beispielsweise der gestalterische Freiheitsgrad hoch, da fertigungstechnische Restriktionen klassischer subtraktiver Verfahren, wie die Vermeidung von Hinterschneidungen, entfallen. Auch ist es möglich, Freiformgeometrien zu fertigen oder Füllstrukturen, wie Waben, direkt in die Geometrie des Bauteils zu integrieren. Die Komplexität des Designs und die Fertigungskosten sind hierbei in erster Linie unabhängig voneinander [123]. Häufig notwendige Füge- oder Montagezwischenschritte mehrerer Bauteile aufgrund der oben genannten Restriktionen entfallen an vielen Stellen, wodurch einteilige Werkstücke direkt hergestellt werden können. Außerdem ist es möglich, die Zeit zwischen Entwurf des Bauteils und Fertigung mit Hilfe dieses Prozesses zu verkürzen. Wie bei den meisten additiven Fertigungsmethoden ist bei der Herstellung mittels PBF-LB/M auf die Entstehung von Eigenspannung oder Verformungen beziehungsweise Schrumpfungen durch lokale Temperaturgradienten im Bauteil zu achten. Infolgedessen ist auf Aufmaße für die Nachbearbeitung aufgrund von Abweichungen bei der Maßhaltigkeit beim Entwurf der Bauteile zu achten. Durch den schichtweisen Aufbau der Geometrie kann eine Nachbearbeitung der Oberfläche notwendig werden. Außerdem ist beim Entwurf des Bauteils darauf zu achten, dass überschüssiges, loses Pulver nach dem Druck entfernt werden kann [124]. Die sich hieraus ergebenden Designanforderungen werden in Abschnitt 4.1.1 näher diskutiert.

2.4. Methoden zur Aufbringung katalytisch aktiver Beschichtungen

Im folgenden Abschnitt werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Applikation des Katalysators als Beschichtung kurz beschrieben und es wird auf das generelle Vorgehen eingegangen.

2.4.1. Elektrophoretische Abscheidung (EPD)

Über elektrophoretische Abscheidung (englisch: electrophoretic deposition) (EPD) können geladene Partikel in einer kolloidalen Suspension auf elektrisch geladenen Bauteilen abgeschieden werden.

Durch Anlegen eines elektrischen Feldes wirkt bei der EPD auf die geladenen, suspendierten, abzuscheidenden Partikel eine Kraft, welche diese zur Elektrode mit der den Partikeln entgegengesetzten Ladung beschleunigt. Hier kommt es zur Abscheidung der Partikel auf dem als Elektrode geschalteten Substrat [125, 126]. Abbildung 2.2 gibt dieses Prinzip schematisch wieder. In Abhängigkeit der Art der Ladung der

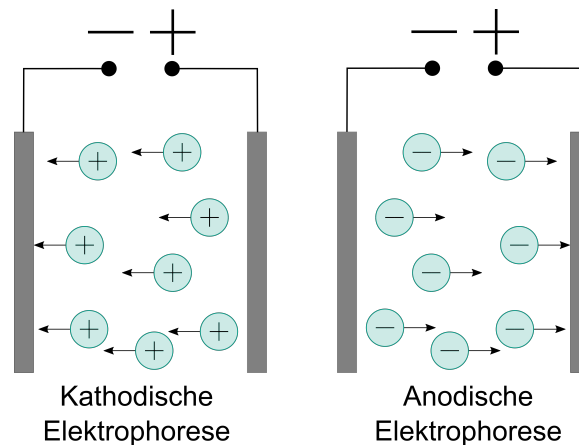


Abb. 2.2.: Schematische Darstellung des anodischen und kathodischen EPD-Vorgangs, angepasst aus [127]. Während bei der kathodischen EPD die positiv geladenen Partikel der Suspension zur negativ geladenen Anode beschleunigt werden, wandern bei der anodischen EPD die negativ geladenen Partikel zur positiv geladenen Kathode.

suspendierten Partikel und deren Oberflächenladung, dem ζ -Potential, wird zwischen kathodischer und anodischer EPD unterschieden. Die technische Umsetzung des Prozesses kann als simpel betrachtet werden, sodass kurze Beschichtungsprozesszeiten realisiert werden können [128]. Hierdurch stellt die Methode eine kostengünstige Option zur Aufbringung geladener Partikel dar, bei der außerdem über die angesetzten Betriebsparameter die Eigenschaften der Beschichtung, wie Dicke der aufgetragenen Schicht und Adhäsionsverhalten, kontrolliert werden können [125, 127, 128]. Tabelle 2.1 fasst die wichtigsten Prozess- und Suspensionsparameter mit Einfluss auf die sich ergebende Schicht bei der EPD zusammen.

Die Partikelgröße der suspendierten Partikel und das gewählte elektrische Feld können hierbei als Haupteinflussfaktoren auf die Adhäsion der Schicht benannt werden. Kleinere Partikelfraktionen ($<20\ \mu\text{m}$) führen dabei zu homogeneren Beschichtungen, da sie eine geringere Sedimentationstendenz in der Suspension zeigen und somit zu stabileren Suspensionen führen [126, 127]. Allgemein können die verwendeten Suspensionen aus metallischen oder keramischen Partikeln in organischen oder wässrigen Lösungsmitteln bestehen [129–132]. Aus sicherheitstechnischen Gründen und um bei höheren Spannungen auch ohne die Bildung von H_2 und O_2 arbeiten zu können, werden jedoch häufig organische Lösungsmittel bevorzugt [127].

Tab. 2.1.: Übersicht der die Beschichtungen beeinflussenden EPD-Betriebsparameter, unterschieden in Suspensions- und Prozessparameter. Zusammengestellt nach [127].

Suspensionsparameter	Prozessparameter
Partikelgröße	angelegte Spannung
Dielektrizitätskonstante	Expositionsdauer
Leitfähigkeit	Leitfähigkeit des Substrates
Viskosität	Elektrodenabstand
Konzentration der Partikel	
ζ -Potential	
Stabilität gegen Sedimentation	

2.4.2. Sol-Gel-Beschichtungen

Der Begriff Sol-Gel-Verfahren bezieht sich allgemein auf das Herstellungsverfahren von anorganischen, kristallinen oder amorphen Feststoffen aus molekularen Substanzen unter Nutzung eines Flüssig-Fest-Phasenübergangs. Das Verfahren ist für die Herstellung von Keramik und Metalloxid-Materialien sowie für die Herstellung von Dünnschichtbeschichtungen weit verbreitet (unter anderem [133, 134]). Die Applikation kann hierbei über einen Elektrophoreseschritt (z.B. [135]), ein Tauchbad (z.B. [136]) oder die Beträufelung mit dem Gel erfolgen. Das Sol-Gel-Verfahren zeichnet sich durch eine hohe chemische Reinheit und die Flexibilität in der Beschaffenheit der entstehenden Substanz sowie eine grundsätzlich einfache Handhabung und Skalierbarkeit des Prozesses selbst aus. Durch die gezielte Auswahl der chemischen Spezies, die im Prozess verwendet werden, können unterschiedliche Eigenschaften, wie zum Beispiel Porosität (Porenvolumen und innere Oberfläche), Farbe, Brechungsindex, Hydrophobie und elektrische Leitfähigkeit des Endprodukts beeinflusst werden [134, 137, 138]. Da die dem Prozess zugrunde liegenden Schritte reaktionskinetisch kontrolliert sind, ist der Prozess auf der anderen Seite sehr empfindlich gegenüber Schwankungen in den Durchführungsbedingungen, wodurch eine sehr genaue Überwachung und Kontrolle dieser Faktoren nötig wird [137, 139, 140].

Im Allgemeinen bezeichnet das so genannte „Sol“ eine stabilisierte, kolloidale Metalloxidlösung in einem organischen Lösungsmittel. Bei der Synthese des Sols werden Metallalkoxid-Vorstufen (z.B. Titan Isopropoxid (TTIP) oder Titanetraethanolat (TEOT) für TiO_2) der gewünschten Beschichtungssubstanz in einem meist organischen

Lösungsmittel gelöst. Diese Metallalkoxidlösung durchläuft in Gegenwart von Wasser und entweder einer Säure oder einer Base zwei unterschiedliche Reaktionen. Zuerst werden die organischen Reste der Metallvorläufermoleküle in einer Hydrolysereaktion ersetzt. Die aktivierten (hydrolysierten) Vorläufermoleküle können dann einer weiteren Hydrolysereaktion unterzogen werden. Alternativ besteht die Möglichkeit, dass sie eine Polykondensationsreaktion durchlaufen, bei der zwei aktivierte Vorläufermoleküle miteinander reagieren, um kettenartige Moleküle mit Metalloxidcharakter zu bilden [137]. Als Ergebnis dieser beiden Reaktionen beginnen sich kolloidale Nanopartikel aus Metalloxidmolekülen in dem Sol zu bilden. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse beziehungsweise der Polykondensation ist hierbei der entscheidende Faktor für die Form und Größe dieser Kolloide. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt dabei im Wesentlichen von der intrinsischen Reaktivität der Vorläufermoleküle und dem pH-Wert des Sols ab [133, 134, 137, 138]. Nach der Synthese des Sols erfolgt die Gelierung, auch Solalterung genannt. In diesem Schritt wachsen die Nanopartikel durch das Fortschreiten der Polykondensation weiter und bilden ein starres kolloidales Netzwerk. Der Punkt, an dem sich ein zusammenhängendes Netz von Nanopartikeln gebildet hat und der sich durch eine deutliche Zunahme der Viskosität auszeichnet, wird auch als Gelpunkt bezeichnet. In diesem Zustand liegen zwei getrennte Phasen vor: das flüssige Lösungsmittel und das feste kolloidale Netzwerk. Diesem sogenannten Hydrogel wird im nächsten Schritt die Flüssigkeit entzogen. Dies kann entweder unter superkritischen Bedingungen stattfinden, wodurch ein hochporöses „Aerogel“ entsteht, oder unter normalen Bedingungen (Umgebungsbedingungen), wodurch sich ein weniger poröses, sogenanntes „Xerogel“ bildet. Der Unterschied zwischen diesen beiden Produkten des Sol-Gel-Prozesses, dem Aerogel und dem Xerogel, stammt aus den Schrumpfungsprozessen des starren kolloidalen Netzwerks, die während der Verdampfung des Lösungsmittels auftreten [134, 138]. Eine weitere Form der Gelierung ist die nicht-hydrolytische Form, bei der die Sauerstoffatome des oxidischen Netzwerks von einem organischen Donor, wie beispielsweise Alkylchlorid, stammen. Da diese Form in der vorliegenden Arbeit jedoch keine Verwendung findet, wird auf die abweichenden Reaktionsschritte hier nicht näher eingegangen, eine ausführliche Diskussion kann jedoch beispielsweise [141] entnommen werden.

Um das Endprodukt des Sol-Gel-Prozesses zu erhalten, wird das Gel bei hohen Temperaturen thermisch behandelt, um alle verbleibenden organischen Verunreinigungen und Lösungsmittel aus dem Gel-Netzwerk zu entfernen. In diesem Schritt verdichtet sich das starre Gel-Netzwerk weiter und die verbleibenden koordinativen Positionen zwischen den Metallatomen werden gebunden [142–144]. Eine große Herausforderung bei

der Herstellung von Partikeln oder Beschichtungen über das Sol-Gel-Verfahren ist die Rissbildung, die während der Verdampfung des Lösungsmittels und der thermischen Behandlung auftritt. Sie steht im Zusammenhang mit der starken Schrumpfung des starren Gel-Netzwerk. Eine Möglichkeit die Rissbildung zu vermindern, ist die Zugabe von Komplexbildnern, die die Polykondensation sterisch behindern. Ein möglicher Komplexbildner ist Acetylaceton, beispielsweise verwendet in [136, 143]. Weiter können sogenannte Verkappungsmittel (englisch: capping agent) eingesetzt werden. Diese hybridisieren mit den hydrolysierten Metalloxidkolloiden. Hierdurch wird die reaktive Hydroxylgruppe des Kolloids eingekapselt. Sie wird somit inaktiv und kann nicht an weiteren Polykondensationsreaktionen beteiligt werden. Ein häufig verwendetes Polymer, das diesen Effekt erzielt, ist Polyvinylpyrrolidon (PVP) [143, 145–147].

Eine zusätzliche Möglichkeit, die Rissbildung zu beeinflussen, ist die Anpassung der thermischen Nachbehandlung selbst. Das Risiko der Rissentstehung ist während der Trocknung während der auch als „falling rate period“ bezeichneten Phase – der zweiten der klassischen Trocknungsphasen – am höchsten. Hier befindet sich der Flüssigkeitsspiegel des Lösungsmittels bereits in den Kapillaren der sich bildenden Struktur. In Abhängigkeit des Porendurchmessers entstehen Kapillardrucke. Da die Poren des Gels während dieser Trocknungsphase nicht die gleiche Größe besitzen, kommt es zur Ausbildung von Druckgradienten. Eine Möglichkeit die Rissbildung in dieser Phase zu reduzieren, ist deshalb die Aufrechterhaltung eines möglichst hohen Dampfdrucks des Lösungsmittels in der Atmosphäre des trocknenden Gels. So kann die allgemeine Verdunstungsrate des Lösungsmittels kontrolliert und reduziert werden [148]. Getrocknete Gel-Dünnschichten werden in der Regel in einem letzten Schritt kalziniert, um ihnen ihre finale keramische Form zu verleihen [143]. Hierbei werden die verbleibenden Hydroxylgruppen von den kolloidalen Partikeln gelöst und die Steifigkeit des Films wird verstärkt, es kommt zur Kristallisation des vorher noch amorphen Gels. Während der Kristallisation nehmen Zugspannungen durch die sich erhöhende Steifigkeit zu und es kommt zur Schrumpfung durch den amorph-kristallinen Übergang. Gleichzeitig kommt es zur Verdichtung des Gels durch viskose molekulare Flüsse. Innerhalb des Gels können so ebene Zugspannungen kompensiert werden. Der beschriebene, gegenläufige Effekt der Verdichtung findet besonders bei hohen Temperaturen statt. Da die Verdichtung durch viskoses Fließen schneller voranschreitet als durch Diffusion, ist es vorteilhaft, die Kristallisation so lange zu verhindern, bis die Sinterung abgeschlossen ist - oder zumindest zu verzögern, bis die Dichte hoch genug ist [144]. Dies kann durch die Methode des sogenannten schnellen thermischen Temperns (RTA, englisch: rapid thermal annealing) umgesetzt werden und die Rissbildung in Sol-Gel-Beschichtungen

kann so reduziert werden. Hierbei wird die Gelschicht über sehr hohen Heizraten bei sehr hohen Temperaturen kalziniert, um den Niedertemperaturbereich zu überspringen, in dem die Kristallisation stattfindet [149].

2.4.3. Tauchbeschichtung (wash coating)

Der Begriff der Tauchbeschichtung (englisch: wash coating) wird im Rahmen dieser Arbeit in Verbindung mit Tauchbeschichtungsprozessen in wässrigen Lösungen genutzt.

Bei der Aufbringung von Beschichtungen über diese Methode wird das zu beschichtende Substrat für einige Sekunden in die Beschichtungssuspension, auch als „slurry“ bezeichnet, aus feindispersierten Partikeln in wässriger Lösung eingebracht. Im Anschluss werden überschüssige Reste der Suspension, beispielsweise mit Druckluft (siehe u.a. [98]), entfernt und die Beschichtung getrocknet.

2.4.4. Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Dünne, hochreine Beschichtungen aus den meisten Metallen, aber auch Kohlenstoff oder Silizium, können über die chemische Gasphasenabscheidung (englisch: chemical vapour deposition) (CVD) hergestellt werden [150, 151]. Da bei dieser Methode alle zugänglichen Oberflächen erreicht werden und es nicht zu Abschattungseffekten kommt [150], können so selbst geometrisch komplexe Strukturen beschichtet werden. Im Allgemeinen wird bei diesem Verfahren ein Feststoff über eine chemische Reaktion aus der Gasphase auf einer erhitzten Oberfläche abgeschieden. Wird ein sublimierter Präkursor in Kontakt mit der zu beschichtenden Oberfläche gebracht, adsorbiert er und reagiert hierbei mit der Oberfläche, wobei es zur Zersetzung des Präkursors kommt und er sich als Beschichtung auf der Oberfläche abscheidet. Die hierbei ebenfalls entstehenden freien Produktmoleküle werden klassischerweise über die Gasphase weggetragen. Die Zersetzungsreaktion kann hierbei sowohl bereits in der Gasphase, als auch direkt an der Oberfläche des zu beschichtenden Substrates stattfinden [151]. Im Rahmen dieser Arbeit wird nur die CVD über metallorganische Präkursor betrachtet werden, Pierson [150] und Rockett [151] beispielsweise geben jedoch einen ausführlichen Gesamtüberblick über das Verfahren.

Metallorganische Präkursoren bestehen, wie der Name bereits sagt, aus einem Metall und einer organischen Verbindung, wie häufig Acetylacetonat. Da diese Verbindungen allerdings mit hohen Anschaffungskosten verbunden sind, kommen sie hauptsächlich

in Anwendungen zum Einsatz, bei denen hohe Reinheiten und eine gute Verteilung der Beschichtung gefordert sind [150], wie beispielsweise in der Katalyse.

Da sich metallorganische Präkursoren gut in organischen Medien lösen, können sogenannte Lösungsvermittler genutzt werden, um eine selektive Ablagerung des Metalls auf dem Substrat zu erreichen [150]. Potentielle organische Substanzen hierfür sind Paraffine, wie Vaseline [152]. Dittmeyer und Reif [153] entwickelten ein patentiertes, apparativ vereinfachtes CVD-Verfahren, bei dem ein metallorganischer Präkursor unter Vakuum über einen Lösungsvermittler auf einem Substrat reagiert. Mit Hilfe dieses Vorgehens können hohe Abscheideraten realisiert werden – und somit die mit CVD-Verfahren verbundenen Kosten deutlich gesenkt werden. Die Gasphasenabscheidung findet aus einer stehenden – und nicht wie in konventionellen Verfahren häufig aus einer kontinuierlich strömenden Phase – über einen Zeitraum von circa 2 Stunden statt. In dieser Zeit kann der Präkursor sublimieren, zur Substratoberfläche diffundieren, dort adsorbieren, beziehungsweise sich im Lösungsmittel lösen und sich schlussendlich zersetzen. Ein Vorteil dieser Herangehensweise ist, dass sich der Einfluss der Strömungsverhältnisse und der Reaktorgeometrie verringert. Gleichzeitig können größere Substrate beschichtet werden und unverbrauchter Präkursor wird nicht direkt vom Substrat durch das strömende Trägergas wegtransportiert. Durch die Verwendung des Lösungsvermittlers, wird die Zielkomponente hauptsächlich auf dem mit dem Lösungsvermittler behandelten Substrat abgeschieden und weniger auf den Glaswänden des Reaktionsrohres. Diese Anpassungen ermöglichen die anfangs erwähnte Kostenreduktion [152]. Zusätzlich kann so die Eindringtiefe in poröse Schichten, wie Membranen, gesteuert werden und vorgegebene Muster realisiert werden [152]. Zur Entfernung der organischen Reste, wird die erzeugte Schicht in einem Folgeschritt erhitzt. Im Anschluss wird die oxidierte Metallschicht bei erhöhter Temperatur in einer reduzierenden Atmosphäre in die finale Metallform überführt [152].

2.4.5. Reaktive Abscheidung in superkritischen Fluiden (SFRD)

Edelmetalle wie Pd oder Pt können aus metallorganischen Präkursoren über die sogenannte reaktive Abscheidung in überkritischen Fluiden (englisch: supercritical fluid reactive deposition) (SFRD) hochdispers auf porösen Supportmaterialien wie TiO_2 oder Al_2O_3 [154] abgeschieden werden. Das überkritische Fluid (überkritisch (englisch: supercritical) (sc)) dient hierbei als Lösungsmittel, Reaktions- und Trennmittel gleichzeitig [155, 156]. Bei den überkritischen Fluiden handelt es sich in dieser

Anwendung um Reinstoffe in einem Zustand oberhalb ihres kritischen Drucks und ihrer kritischen Temperatur, welche das Ende der flüssig-gas Gleichgewichtslinie im Phasendiagramm markieren. Hierdurch besitzen sie besondere thermodynamische Eigenschaften, welche zwischen denen der Aggregatzustände gasförmig und flüssig liegen. So besitzen überkritische Flüssigkeiten eine niedrige kinematische Viskosität ν , einen hohen binären Diffusionskoeffizienten D sowie eine hohe Dichte ρ und zeichnen sich durch die Abwesenheit von Oberflächenspannungen aus [157, 158]. Diese besonderen Eigenschaften machen überkritische Fluide interessant für den Einsatz in der Materialverarbeitung: Da natürliche Konvektionseffekte invers proportional zur Wurzel der kinematischen Viskosität skalieren, sorgt die niedrige kinematische Viskosität ν für ein hohes Fließvermögen der Fluide [157, 159]. Durch die flüssigkeitsähnlich hohe Dichte, beispielsweise von scCO_2 , kann die Konzentration des gelösten metallischen Präkursors hoch gehalten werden, was zu verbesserten Stofftransporteigenschaften und somit einem besseren Eindringen des Präkursors in die Poren führt [154, 160, 161]. Dieser Effekt wird durch die Abwesenheit der Oberflächenspannungen noch weiter begünstigt [162]. Der vergleichsweise hohe binäre Diffusionskoeffizient D sorgt außerdem für intensivierete Stofftransportvorgänge und somit für höhere Flüsse innerhalb der Poren des zu beschichtenden Feststoffes. Dieser Effekt spielt eine besonders große Rolle bei der Beschichtung poröser Materialien [157], wie beispielsweise der Beschichtung von Al_2O_3 -Schäumen für den Einsatz in der CO-Oxidation [163]. Typisch für SFRD-Anwendungen ist scCO_2 [159]. Aufgrund seiner niedrigen kritischen Temperatur ($T_{\text{Krit}} = 304,2 \text{ K}$ [164]) ist scCO_2 das am häufigsten verwendete Fluid für SFRD-Prozesse, bei denen temperatursensitive Substanzen berücksichtigt werden müssen. Bei Umgebungsbedingungen befindet sich CO_2 im gasförmigen Zustand, wodurch die Bildung lösungsmittelfreier Endprodukte ohne aufwändige thermische oder mechanische Nachbehandlung des Produktes und eine beinahe vollständige Rückgewinnung des Lösungsmittels ermöglicht wird. Da es sich bei CO_2 außerdem um eine ungiftige, nicht-brennbare und kostengünstige Substanz handelt, eignet es sich als überkritisches Fluid für SFRD-Anwendungen [157].

Allgemein beschrieben wird beim SFRD-Prozess das zu beschichtende Substrat dem binären Gemisch aus zerfallenem, metallorganischen Präkursor und überkritischem Fluid ausgesetzt [157]. Abbildung 2.3 zeigt die Grundschrte des Prozesses unter Einsatz von CO_2 : Bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur löst sich in einem ersten Schritt der metallorganische Präkursor im überkritischen Fluid (z.B. scCO_2). Im nächsten Schritt kommt es zur molekularen Adsorption des Präkursors auf einem (geeigneten) Substrat. Die hierbei ablaufenden Schritte gleichen denen herkömmlicher

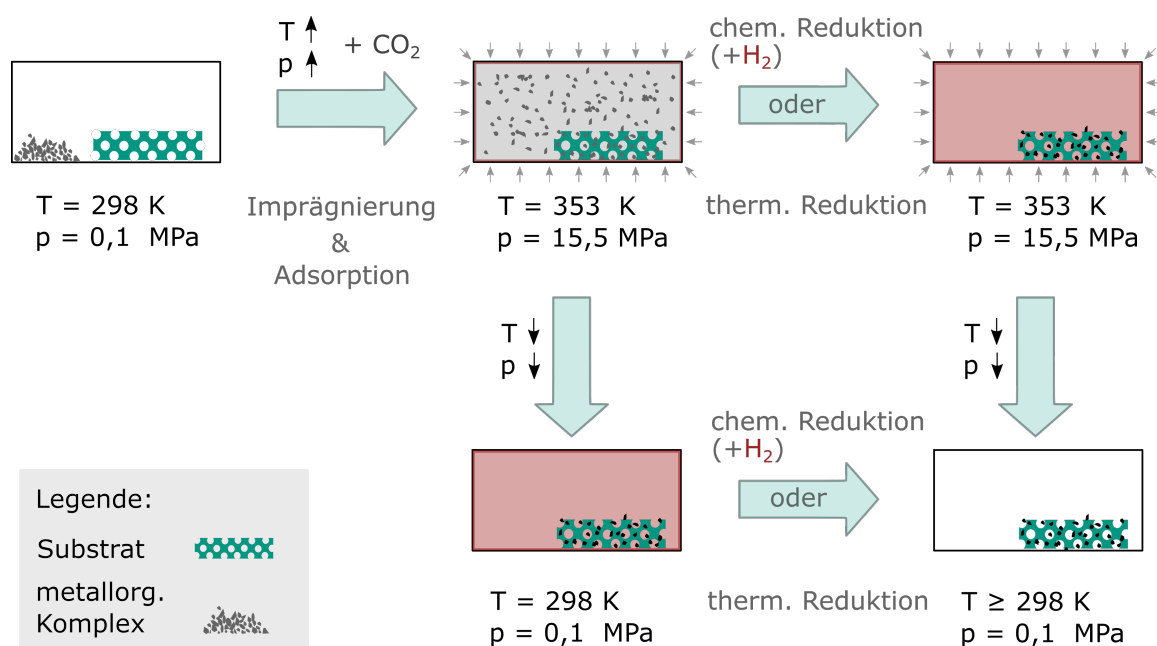


Abb. 2.3.: Schematische Darstellung des SFRD-Prozesses, angepasst aus [157]. Nachdem sich der Präkursor bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur im überkritischen Fluid gelöst hat, kommt es zur Adsorption auf dem Substrat. Im letzten Schritt wird der metallorganische Präkursor in die metallische Form überführt. Dies kann entweder rein chemisch mit H_2 oder thermisch im überkritischen Fluid bei erhöhten Temperaturen und Druck erfolgen oder bei Umgebungsdruck rein chemisch mit H_2 beziehungsweise thermisch in inerter Atmosphäre.

Adsorptionsprozesse [154]. Schlussendlich wird der Präkursor über einen Reduktionsschritt in seine metallische Form überführt. Die Reduktion kann hierbei entweder chemisch über die Reduktion in scCO_2 mit H_2 , thermisch in scCO_2 , chemisch bei Umgebungsdruck mit H_2 oder thermisch bei abgesenktem Druck in einer inerten Umgebung erfolgen [159].

Da die Adsorption des Präkursors auf dem Substrat von der Konzentration des Präkursors in der Fluidphase abhängt, ist die Löslichkeit des Präkursors in scCO_2 von Bedeutung für die Effizienz des Gesamtprozesses [154]. In der Literatur wurden diverse Studien zur Löslichkeit metallorganischer Komplexe in scCO_2 zusammengefasst beziehungsweise durchgeführt, siehe z.B. [158, 165, 166]. Besonderer Fokus wurde hierbei auf die unterschiedlichen möglichen Ligandentypen gelegt. Betrachtet wurden unter anderem Diketone, Dithiocarbamate und Organophosphate. β -Ketone, fluorinierte β -Ketone und zyklische Liganden finden im Zusammenhang mit der Abscheidung von Pd und Pt in überkritischen Fluiden besondere Beachtung [154]. Löslichkeitsdaten diverser Untersuchungen weisen darauf hin, dass die Fluorierung der Alkylgruppe des

Präkursors zu einer deutlichen Erhöhung der Löslichkeit führt [167]. Als mögliche Ursachen hierfür werden die erhöhte Volatilität und die verminderte Polarisierung der fluorinierten Komponenten im Vergleich zur nicht-fluorinierten Form diskutiert [154]. Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über die für diese Anwendung interessanten organometallischen Präkursoren. Für Pt(cod)me₂ liegt die Löslichkeit in scCO₂ bei den relevanten Bedingungen beispielsweise in einer Größenordnung von 10⁻³ mol pro mol scCO₂ [168].

Tab. 2.2.: Übersicht einiger metallorganischer Präkursoren für die SFRD. acac = Acetylacetonat, cod = 1,5-Cyclooctadien, cpd = Cyclopentadienyl, hfac = Hexafluoroacetylacetonat, me = Methyl, angepasst aus [154].

Metall	β -Keton	Fluoriniertes β -Keton	Zyklischer Ligand
Pd	Pd(acac) ₂	Pd(hfac) ₂	Pd(cpd)me
Pt	Pt(acac) ₂	-	Pt(cod)me ₂

Aufgrund steigender Anforderungen an Rohstoff- und Energieverbrauch sind Gesichtspunkte wie die Verkleinerung des Prozessequipments (und die damit einhergehende Reduktion der benötigten Rohstoffmenge) und die verbesserte Integration einzelner Prozessschritte auch bei der Auswahl von Beschichtungsprozessen zu berücksichtigen, um den Gesamtprozess zu intensivieren. Die Reduktion der Equipmentgröße lässt sich bei solchen Prozessen beispielsweise durch höhere Mischintensivitäten und gesteigerte Wärme- und Stofftransportbedingungen realisieren. Durch die Kombination mehrerer einzelner Prozessschritte in einem wird der Integrationsgrad erhöht [158]. Reduktionsgase, wie H₂, lassen sich in hohen Konzentrationen in überkritischen Fluiden mischen [154, 158]. Hierdurch lassen sich hohe Reaktionsraten bei der Umwandlung der Metallkomplexe in ihre metallische Form im letzten Schritt der Abscheidung erreichen. Dies ermöglicht es, die verwendeten Abscheidungsbehältnisse entsprechend zu verkleinern. Durch die Kombination der verschiedenen Prozessschritte Lösung des Präkursors, Adsorption auf der Substratoberfläche und Umwandlung der metallorganischen Vorstufe in die metallische Form in einem Reaktionsbehältnis, kann der Reaktionsaufbau für die SFRD sehr kompakt gehalten werden. Insgesamt besitzt der Prozess somit ein hohes Potential für Energieeinsparungen, Erhöhung der Prozesssicherheit durch weniger Umgangsschritte und Kostenreduktion [158].

2.5. Elektrochemische *in situ* Messung von H_2 , O_2 und H_2O_2

Die Konzentrationen der drei zur Evaluation der Direktsynthesereaktion benötigten Analyten H_2 , O_2 und H_2O_2 in wässrigen Medien lassen sich elektrochemisch mittels Amperometrie bestimmen.

Eine detaillierte Beschreibung des Messvorgehens und der Charakterisierung der an der Universität Freiburg an der Professur für Sensoren des Instituts für Mikrosystemtechnik im Rahmen des DFG-Kooperationsprojektes ProMiSe entwickelten Sensoren ist in den Veröffentlichungen von Urban *et al.* zu finden [79, 169, 170]. Aus diesem Grund sei im Folgenden nur in aller Kürze auf das grundsätzliche Messprinzip und das allgemeine Vorgehen eingegangen.

Amperometrische Messungen beruhen auf der Messung eines Stroms bei einem konstanten Potential, der aus der Oxidation oder Reduktion eines Analyten an einer Elektrode resultiert, an die ein geeignetes Potential angelegt wird. Im Allgemeinen ist die Größe des gemessenen Stroms hierbei direkt proportional zur Konzentration des oxidierten beziehungsweise reduzierten Moleküls, solange der Prozess massen-transportlimitiert abläuft. Im Allgemeinen besteht die verwendete elektrochemische Zelle aus drei Elektroden: einer Arbeitselektrode, einer Gegenelektrode und einer Referenzelektrode. Das Potenzial liegt hierbei lediglich zwischen der Arbeits- und der Referenzelektrode an, an der die Redoxreaktion des Analyten stattfindet. Während der Oxidation oder Reduktion an der Elektrodenoberfläche werden der interessierenden Spezies in der Lösung Elektronen ab- und der Elektrode zugeführt, beziehungsweise der Elektrode ab- und dem Speziesmolekül zugeführt. Dies führt zum Auftreten eines Stroms [171]. In Abbildung 2.4 (a) ist eine schematische Darstellung eines elektrochemischen Sensors zu sehen.

Im Falle der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Sensoren werden Potentiale genutzt, bei denen H_2 und H_2O_2 oxidiert werden, während O_2 an der Elektrode gemäß den in den Gleichungen 2.1, 2.2 und 2.3 angegebenen Reaktionswegen reduziert wird. Die quasi simultane Messung aller drei Analyten basiert dabei auf einer chronoamperometrischen Messung, das heißt der Messung des Stroms über die Zeit bei zeitlich veränderlichem, aber konstantem Potential [172]. Die Arbeitselektrode wird hierfür wiederholt mit einem vorgegebenen Potential für eine definierte Zeitdauer polarisiert, wodurch sich anodische und kathodische Messströme ergeben [173], schematisch dargestellt in Abbildung 2.4 (b). Zusätzlich zu den benötigten Messpotentialen wird die Elektrode über festgelegte Potentiale durch die Bildung und den Abbau von Oxidschichten gereinigt, wodurch die Sensorstabilität erhöht werden soll. Da sich die

Messpotentiale der drei Analyten H_2 , O_2 und H_2O_2 teilweise überlagern, müssen bei dieser Methode die einzelnen Strombeiträge gemäß vorheriger Kalibrierungen verrechnet werden. Die umfassende Beschreibung des Vorgehens ist Urban *et al.* [79] zu entnehmen. Die in Abbildung 2.4 (b) dargestellten Potentiale sind beispielhafter Natur und die angedeuteten, sich ergebenden Messströme setzen sich, je nach Messpotential, bereits jeweils aus den verschiedenen Reduktions- und Oxidationsströmen zusammen. Oxidation von H_2O_2 :



Oxidation von H_2 :



Reduktion von O_2 :

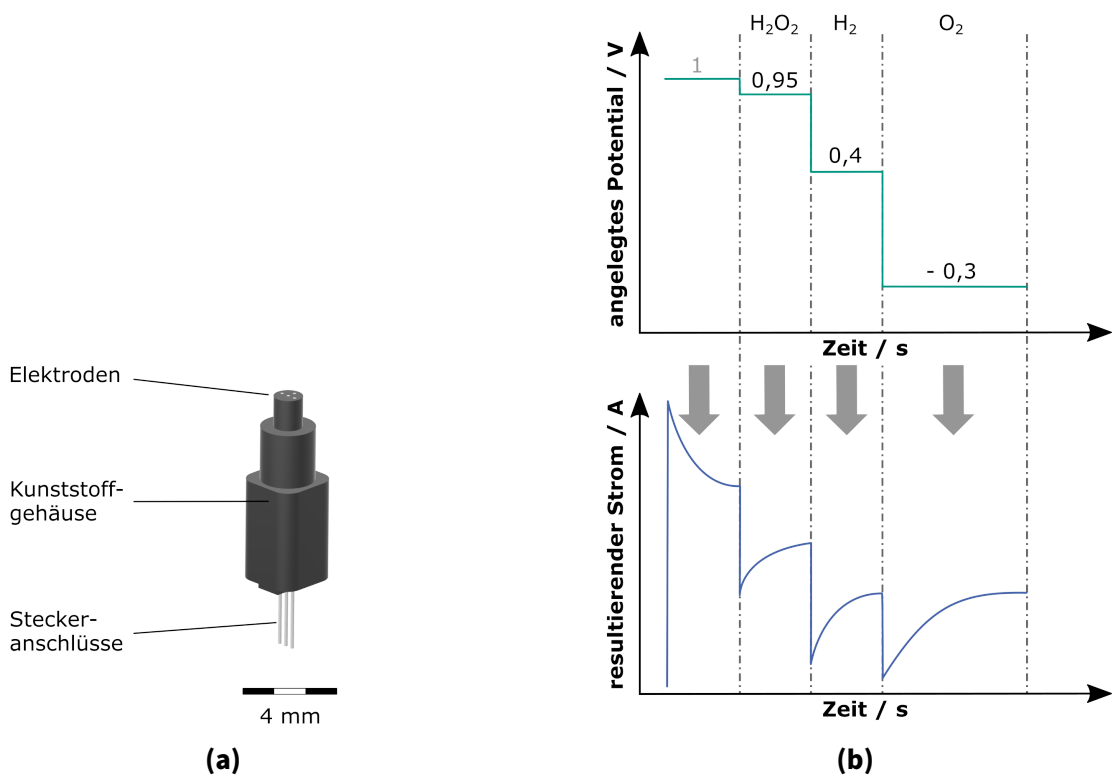


Abb. 2.4.: Darstellung eines elektrochemischen Sensors mit Markierung der Elektroden, des Sensorkörpers sowie der Verbindungsanschlüsse (a) und schematisches Grundprinzip der Chronoamperometrie mit zeitlichen Verläufen der für die Reinigung der Elektrode (1 V) und die Detektion von H_2O_2 (0,95 V), H_2 (0,4 V) und O_2 (-0,3 V) typischerweise angelegten Potentialen sowie der resultierenden gesamten Stromantworten eines Sensors (b).

2.6. Grundlagen der Strömungssimulation

Die Entwicklung eines Modells, das die zugrundeliegenden, physikalischen Phänomene eines Strömungssystems mit Hilfe von mathematischen Gleichungen beschreibt, bildet die Grundlage für jede CFD-Simulation. Der folgende Abschnitt gibt deshalb einen Einblick in die mathematische Beschreibung von Strömungen, welche die Grundlage für die Entwicklung von CFD Modellen bilden, und stellt ausgewählte numerische Lösungsverfahren näher vor.

2.6.1. Erhaltungssätze und Bilanzgleichungen

Erhaltungssätze besagen, dass für ein abgeschlossenes System bestimmte, physikalische Größen lokal erhalten bleiben. [174].

Die Kontinuumsmechanik bildet die theoretische Grundlage der Strömungsmechanik, da Fluide für die meisten praktischen Anwendungen als hypothetisches, kontinuierliches Medium und somit als Kontinuum angenommen werden können [175]. Die entsprechenden physikalischen Größen weisen daher eine kontinuierliche räumliche und zeitliche Verteilung auf [176]. Da in der Strömungsmechanik meist von Interesse ist, welche Eigenschaften ein Fluid an einer bestimmten Stelle besitzt, bedeutet dies für praktische Anwendungen, dass die Erhaltungssätze der klassischen Festkörpermechanik, welche für ein einzelnes, sich bewegendes Materialvolumen formuliert sind (Lagrange'sche Betrachtung), in eine Beschreibung für ein festes Kontrollvolumen an einem definierten Ort (Euler'sche Betrachtung) transferiert werden müssen [176, 177]. Dies ist durch die Anwendung des Reynold'schen Transporttheorems möglich, Gleichung 2.4. Das Theorem besagt, dass die Änderungsrate einer extensiven Größe Φ im (sich bewegenden) Materialvolumen MV der Kontrollmasse gleich der Summe der Änderungsrate der Menge dieser Eigenschaft in einem (festen) Kontrollvolumen KV und des Nettoflusses durch die Oberfläche A des Kontrollvolumens aufgrund der Fluidbewegung relativ zu dieser Oberfläche ist [175]. Unter extensiven Größen sind physikalische Größen zu verstehen, deren Größe von der Teilchenzahl abhängt und deren Wert sich somit mit der Größe des betrachteten Systems ändert [178]. Beispiele hierfür sind die Masse und der Impuls eines Systems [175]. Intensive Größen ϕ hingegen ändern sich nicht in Abhängigkeit der Größe des betrachteten Systems [178].

$$\left(\frac{d\Phi}{dt}\right)_{MV} = \int_{V_{KV}} \frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) dV + \int_{A_{KV}} \rho\phi \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dA \quad \text{mit} \quad \Phi = \int_{V_{MV}} \rho\phi dV \quad (2.4)$$

Hierbei bezeichnet \mathbf{v} den Geschwindigkeitsvektor des Fluids, \mathbf{n} den äußeren Normaleneinheitsvektor auf der Oberfläche des Kontrollvolumens und ρ die Dichte des Fluids. Mit Hilfe des Gauss'schen Divergenztheorems, Gleichung 2.5, kann das Oberflächenintegral der rechten Seite von Gleichung 2.4 in ein Volumenintegral umformuliert werden, sodass sich der Ausdruck in Gleichung 2.6 ergibt. Aus diesem kann die Euler'sche Form der Bilanzgleichungen in einem festen Referenzrahmen abgeleitet werden [174].

$$\int_{A_{KV}} \rho \phi \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dA = \int_{V_{KV}} \nabla \cdot (\rho \phi \mathbf{v}) dV \quad (2.5)$$

$$\left(\frac{d\Phi}{dt} \right)_{MV} = \int_{V_{KV}} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho \phi) + \nabla \cdot (\rho \phi \mathbf{v}) \right] dV \quad (2.6)$$

Bilanzgleichungen lassen sich allgemeingültig für jede skalare intensive Größe ϕ in differentieller und integraler Form formulieren. Diese allgemeinen Formulierungen vereinfachten die Entwicklung numerischer Lösungsstrategien, da verallgemeinerte Methoden auf Basis einer einzelnen Gleichung angewendet werden können [174].

Gleichung 2.7 veranschaulicht diese verallgemeinerte Form der Bilanzgleichung für eine intensive Größe ϕ in differentieller Schreibweise. ρ ist hierbei die Dichte des Fluids, \mathbf{v} der Geschwindigkeitsvektor des Fluids, Γ_ϕ beschreibt den Diffusionskoeffizienten der Größe ϕ und q_ϕ die allgemeine Entstehung (Quelle, positives Vorzeichen) oder Zersetzung (Senke, negatives Vorzeichen) der Größe ϕ [174].

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t} (\rho \phi)}_{\text{instationärer Term}} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho \phi \mathbf{v})}_{\text{Konvektion}} = \underbrace{\nabla \cdot (\Gamma^\phi \nabla \phi)}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{q^\phi}_{\text{Quelle/Senke}} \quad (2.7)$$

Die zeitliche Änderung der intensiven Größe entspricht der Summe des Transports der intensiven Größe durch das Strömungsfeld durch Zu- und Abflüsse (Konvektion, Gleichung 2.7), der thermischen Diffusion der Größe aufgrund molekularer Kollisionsvorgänge (Diffusion, Gleichung 2.7) im Fluid und der Entstehung/Zersetzung der Größe im Kontrollvolumen, beispielsweise durch reaktive Prozesse (Quelle/Senke, Gleichung 2.7) [174].

Für spätere numerische Anwendungen ist die entsprechende integrale Form, wie in Gleichung 2.8, häufig zweckmäßiger [174].

$$\int_V \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho \phi) + \nabla \cdot (\rho \phi \mathbf{v}) \right] dV = \int_V \nabla \cdot (\Gamma^\phi \nabla \phi) dV + \int_V q^\phi dV \quad (2.8)$$

2.6.1.1. Massenerhaltung

Ohne Quellen und Senken ist die Gesamtmasse m als extensive Größe ($\Phi = m$) eines Materialvolumens MV zeitlich konstant [174], siehe Gleichung 2.9.

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{MV} = 0 \quad (2.9)$$

Aus der Definition der Masse eines Körpers als das Volumenintegral über das dazugehörige Dichtefeld folgt im Falle der Massenerhaltung ein ϕ von 1 [177]. Daraus ergibt sich unter Ausnutzung des in Gleichung 2.6 formulierten Reynold'schen Transportphänomens folgende Vereinfachung in Euler'scher Betrachtung:

$$\int_{V_{KV}} \left[\frac{\partial}{\partial t}(\rho) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \right] dV = 0 \quad (2.10)$$

Damit diese Bedingung für jedes zufällig dimensionierte Kontrollvolumen erfüllt ist, muss der Integrand gleich Null sein, sodass sich die Gleichung 2.11 zu entnehmende differentielle Form ergibt.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (2.11)$$

Für inkompressible Fluide, das heißt Fluide, deren Dichte als konstant angenommen werden kann, wie es etwa für Flüssigkeiten der Fall ist [175], vereinfacht sich dieser Ausdruck weiter zu Gleichung 2.12.

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (2.12)$$

Hieraus lässt sich schließen, dass das Geschwindigkeitsfeld eines inkompressiblen Fluides divergenzfrei ist [179].

2.6.1.2. Impulserhaltung

Gemäß des zweiten Newton'schen Axioms entspricht die zeitliche Änderung des Impulses eines Körpers der Summe aller an diesem Körper angreifenden äußeren Kräfte \mathbf{f} [176]. Der Impuls selbst wird hierbei, wie Gleichung 2.13 zu entnehmen, als Produkt aus Masse m und Geschwindigkeit \mathbf{v} definiert [180].

$$\left(\frac{d(m\mathbf{v})}{dt}\right)_{MV} = \sum \mathbf{f} \quad (2.13)$$

Diese äußeren Kräfte setzen sich aus Volumenkräften (z.B. Gravitation, Zentrifugalkräfte), die auf das gesamte Kontrollvolumen wirken, und Oberflächenkräften (z.B. Druck, Oberflächenspannung), die an der Oberfläche des Kontrollvolumens wirken, zusammen. Unter Anwendung des Reynold'schen Transporttheorems mit $\Phi = m$ und $\phi = \mathbf{v}$, sowie des Divergenztheorems, kann die differentielle Form der Impulsbilanz in Euler'scher Betrachtung gemäß Gleichung 2.14 beschrieben werden [175].

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) = \rho \mathbf{b} + \nabla \cdot \mathbf{T} \quad (2.14)$$

Die integrale Form ergibt sich somit zu Gleichung 2.15 zu entnehmendem Ausdruck.

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V_{KV}} \rho \mathbf{v} dV + \int_{A_{KV}} \rho \mathbf{v} \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dA = \int_{V_{KV}} \rho \mathbf{b} dV + \int_{A_{KV}} \mathbf{T} \cdot \mathbf{n} dA \quad (2.15)$$

2.6.1.3. Navier-Stokes-Gleichungen für inkompressible Fluide

Aus den eingeführten Erhaltungssätzen lassen sich die sogenannten Navier-Stokes-Gleichungen ableiten. Diese bilden in vielen Fällen die Grundlage zur rechnerischen Betrachtung von Strömungen [176]. Zur Herleitung der Navier-Stokes-Gleichungen werden die Gleichung zur Erhaltung der Masse nach 2.11 und zur Erhaltung des Impulses nach 2.14 mittels der Materialtheorie erweitert. Hierbei wird angenommen, dass die Schwerkraft als einzige Volumenkraft wirkt. Weiter wird vorausgesetzt, dass es sich bei dem betrachteten Fluid um ein Newton'sches Fluid handelt. Als Newton'sche Fluide werden viskose Fluide bezeichnet, deren Scherspannung τ_S sich proportional zur Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ verhält. Die Proportionalitätskonstante ist die dynamische Viskosität μ (z.B. [174]). Im Rahmen der Simulationen in dieser Arbeit wird hauptsächlich das Newton'sche Fluid H_2O [176] betrachtet. Aus diesem Grund wird im Folgenden nur auf den Sonderfall der Navier-Stokes-Gleichungen für inkompressible Fluide eingegangen.

Die Massenbilanz nach Gleichung 2.12 bildet somit bereits eine der Navier-Stokes-Gleichungen für inkompressible Fluide. Der Spannungstensor \mathbf{T} der Impulsbilanz wird mit Hilfe der Materialgleichung 2.16 durch den viskosen Spannungstensor \mathbf{D} erweitert [176, 179].

$$\mathbf{T} = -\left(p + \frac{2}{3}\mu \nabla \cdot \mathbf{v}\right)\mathbf{I} + 2\mu \mathbf{D} \quad \text{mit} \quad \mathbf{D} = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T) \quad (2.16)$$

Hieraus ergibt sich die zweite der Navier-Stokes-Gleichungen für inkompressible Fluide nach Gleichung 2.17 [174].

$$\rho \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{v} + \rho \nabla \cdot (\mathbf{v}\mathbf{v}) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \rho g \quad (2.17)$$

2.6.1.4. Spezieserhaltung

Zur Bilanzierung einer Spezies i wird die intensive Größe der Stoffmengenkonzentration c_i genutzt. Da die Konzentration nur lokal definiert ist, wird sie über ein infinitesimales Volumen bilanziert. Die zeitliche Änderung der Stoffmenge im materiellen Volumen wird über den Konvektions-, den Diffusions- und den Reaktionsterm beschrieben [181]. Der Konvektionsterm drückt hierbei die Stoffmengenänderung im Bilanzraum durch die Zu- und Abfuhr über die Strömung aus. Die durch den Konzentrationsgradienten verursachte Stoffmengenänderung aufgrund des resultierenden Diffusionsstroms durch den Rand wird über den Diffusionsterm berücksichtigt. Der reaktive Term beschreibt die zeitliche Änderung der Stoffmenge, hervorgerufen durch die Reaktion im Bilanzvolumen. Hieraus ergeben sich die integrale (Gleichung 2.18) und lokale (Gleichung 2.19) Form der Stoffbilanz der Spezies i nach [181] zu:

$$\int_{V(t)} \frac{\partial c_i}{\partial t} dV + \int_{\partial V(t)} c_i \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dA = \int_{\partial V(t)} (D_i \nabla c_i) \cdot \mathbf{n} dA + \int_{V(t)} \left(\sum_{j=0}^M v_{i,j} r_j \right) dV \quad (2.18)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (c_i \mathbf{v}) = \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) + \sum_{j=0}^M v_{i,j} r_j \quad (2.19)$$

$v_{i,j}$ steht hierbei für den stöchiometrischen Koeffizienten der Spezies i in der Reaktion j .

2.6.2. Finite-Volumen-Methode

Zur rechnergestützten Lösung der in den Abschnitt 2.6.1 vorgestellten Gleichungen zur Beschreibung von Strömungen müssen diese diskretisiert werden. Hierbei werden die geltenden Differentialgleichungen in ein System algebraischer Gleichungen für diskrete Zeitpunkte und Orte übertragen [174]. Das kontinuierliche Strömungsgebiet wird dabei durch eine endliche Anzahl an Teilgebieten approximiert und mittels eines numerischen Gitters unterteilt. Die numerische Lösung der Gleichungen liefert somit Lösungen für diskrete Zeit- und Ortspunkte [175].

Zur allgemeinen Diskretisierung von Differentialgleichungen stehen diverse numerische Methoden zur Verfügung. Beispiele sind die Finite-Elemente-Methode, die Finite-

Volumen-Methode (FVM) oder die Lattice-Boltzmann-Methode. Alle diese Verfahren besitzen unterschiedliche Vor- und Nachteile und ihre Auswahl ist dem Anwendungsfall anzupassen. Ferziger *et al.* [175] fasst diese beispielsweise übersichtlich zusammen. Im Feld der Strömungsmechanik wird häufig auf die FVM zurückgegriffen. So nutzt auch das in dieser Arbeit verwendete Open-Source-Softwarepaket OpenFOAM® die FVM [174].

Die Integralform der Erhaltungsgleichungen, wie in Gleichung 2.8 angeführt, bildet die Basis der FVM [175]. In einem ersten Schritt wird ein numerisches Gitter erstellt, das das zu untersuchende, physikalische Gebiet in eine angemessene, endliche Anzahl an kleinen, sich nicht überlappenden Kontrollvolumina KV unterteilt. Jedes Element enthält hierbei einen zentralen Rechenknoten im Schwerpunkt, in dem die charakteristischen Größen der Betrachtung berechnet werden. Um die Erhaltungsgleichungen, die im gesamten physikalischen Gebiet, sowie in jedem einzelnen KV ihre Gültigkeit besitzen, in ein System algebraischer Gleichungen zu überführen, müssen sowohl die Oberflächenintegrale der konvektiven und diffusiven Anteile, als auch die Volumenintegrale der Quell- und Senkterme der Gleichungen genähert werden [174].

Der Nettofluss über die Grenzen eines KV wird als die Summe der Flüsse über die einzelnen Flächen des KV ausgedrückt. Gleichung 2.20 gibt diese Annäherung des Oberflächenintegrals für einen beliebigen Integranden j wieder [174].

$$\int_{A_{KV}} j dA = \sum_i \int_{A_{KV,i}} j dA \quad (2.20)$$

Nachdem die konkreten Werte der interessierenden Größen nur im zentralen Knotenpunkt des KV bekannt sind und nicht an den Oberflächen, können die sich ergebenden Integrale nicht direkt ausgewertet werden. Der Integrand muss hierfür deshalb über die Variablenwerte an spezifischen Integrationspunkten, typischerweise dem Flächenschwerpunkt, an der KV-Oberfläche über die Mittelpunktsregel angenähert werden [174]. Der Wert des Integranden im Flächenschwerpunkt wird dabei durch Interpolation ermittelt. Hierfür bietet sich beispielsweise die lineare Interpolation an [175]. Schließlich kann das Oberflächenintegral so als Produkt des Integranden im Schwerpunkt der betrachteten KV-Fläche i (aus dem Mittelwert \bar{j}_i) mit dem Flächeninhalt der KV-Fläche i genähert werden, siehe Gleichung 2.21 [175].

$$\int_{A_{KV}} j dA = \bar{j}_i A_i \approx j_i A \quad (2.21)$$

Analog müssen die in den Transportgleichungen existierenden Volumenintegrale approximiert werden. Hierfür bietet sich ebenfalls die Mittelpunktsregel an, wodurch das Volumenintegral über das Produkt aus dem KV-Volumen und dem Wert des Integranden q im Zentrum q_{Zent} des KV nach Gleichung 2.22 genähert werden kann. Letzterer repräsentiert den Mittelwert über das KV-Volumen [175].

$$\int_V q dV = \bar{q}\Delta V \approx q_{\text{Zent}}\Delta V \quad (2.22)$$

Zur endgültigen Lösung des Gleichungssystems aller KV müssen Randbedingungen für die Randflächen der am äußersten Rand befindlichen KV definiert werden. Diese Randbedingungen können über Funktionswerte (sog. Dirichlet-Randbedingungen) oder Ableitungswerte der betrachteten Größe (sog. Neumann-Randbedingungen) implementiert werden [174].

2.7. Stofftransport durch dichte Membranen

Im Allgemeinen ist der Stofftransport durch dichte Polymermembranen mit Porendurchmessern kleiner als 0,5 nm ein rein diffusiver Prozess [182], der durch die thermische Bewegung der Polymermoleküle, welche die Membranmatrix bilden, gesteuert wird [183]. Das am häufigsten verwendete Modell zur Beschreibung dieses Phänomens ist das Lösungs-Diffusions-Modell (LDM) [183]. Dieses geht davon aus, dass der gesamte Transportprozess durch die Membran aus drei aufeinander folgenden Schritten besteht: (1) Die permeierenden Spezies lösen sich zuerst in der Polymermatrix, (2) diffundieren dann durch die Membran und (3) desorbieren anschließend von der Membranoberfläche auf der Permeatseite [184]. Die Grundannahme des Modells ist, dass sich die Membran und die Fluidphase an den Feststoff-Fluid-Grenzflächen auf beiden Seiten der Membran im Gleichgewicht befinden. Dies bedeutet, dass die Sorptionsprozesse wesentlich schneller ablaufen als die Diffusion durch die Membran selbst [183]. Nach [183] kann dies für eine große Auswahl von Membranprozessen angenommen werden. Vorhersagen nach dem LDM sind im Allgemeinen in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten vieler praktischer Anwendungen [184]. Im speziellen Fall der Permeation durch eine Polydimethylsiloxan (PDMS)-Schicht verwenden mehrere Autoren das LDM (z.B. [185] oder [186]). Andere Autoren hingegen argumentieren, dass Membranen aus hochpermeablem Kautschuk wie PDMS nur durch Berücksichtigung der Dynamik der Sorptionsschritte korrekt beschrieben werden können (z.B. [187]). Im Rahmen dieser Arbeit wurde ebenfalls angenommen, dass das LDM auf die Membran, die als Gas-Flüssigkeits-Kontaktor in dem hier untersuchten

Membranreaktor dient, anwendbar ist.

Neben der bereits erwähnten Annahme eines Gleichgewichts an den Membran-Fluid-Grenzflächen, vernachlässigt das LDM darüber hinaus jegliche Wechselwirkung zwischen den permeierenden Spezies [184].

Nach dem LDM kann der Transmembranfluss \dot{n}_i auf der Grundlage der Membrandicke δ_{Mem} , der Partialdrücke auf beiden Seiten der Membran p_i sowie ihrer Permeabilität für die transportierte Spezies P_i nach Gleichung 2.23 bestimmt werden. Die Permeabilität P_i wiederum lässt sich als das Produkt aus der Löslichkeit der Spezies im Membranmaterial S_i und ihrem Diffusionskoeffizienten D_i beschreiben.

$$\dot{n}_i = \frac{P_i}{\delta_{\text{Mem}}} (p_{i,F} - p_{i,P}) \quad \text{mit} \quad P_i = S_i D_i \quad (2.23)$$

Prozessentwicklung

3

Das nachfolgende Kapitel stellt Betrachtungen einzelner Komponenten des Prozesses für die Direktsynthese von H_2O_2 in Wasser bei atmosphärischem Druck vor. In Abschnitt 3.1 wird hierfür kurz der anvisierte Prozess theoretisch vorgestellt. Abschnitt 3.2 ordnet in diesem Zusammenhang durchgeführte Experimente zur Betrachtung des Stofftransportes an einer Polymermembran bezüglich Permeabilität und der von Selinsek *et al.* in CFD-Simulationen untersuchten Kreuzkontamination ein. Die für die automatisierte Prozessüberwachung vorgestellten elektrochemischen Sensoren werden in den in Abschnitt 3.3 dargestellten Experimenten weiteren Versuchen zur Prozessstabilität unterzogen.

Abbildung 3.1 zeigt die Einordnung dieser Betrachtungen in den Gesamtkontext der vorliegenden Arbeit. Abbildungen und Tabellen des Abschnitts 3.2 wurden im Rahmen

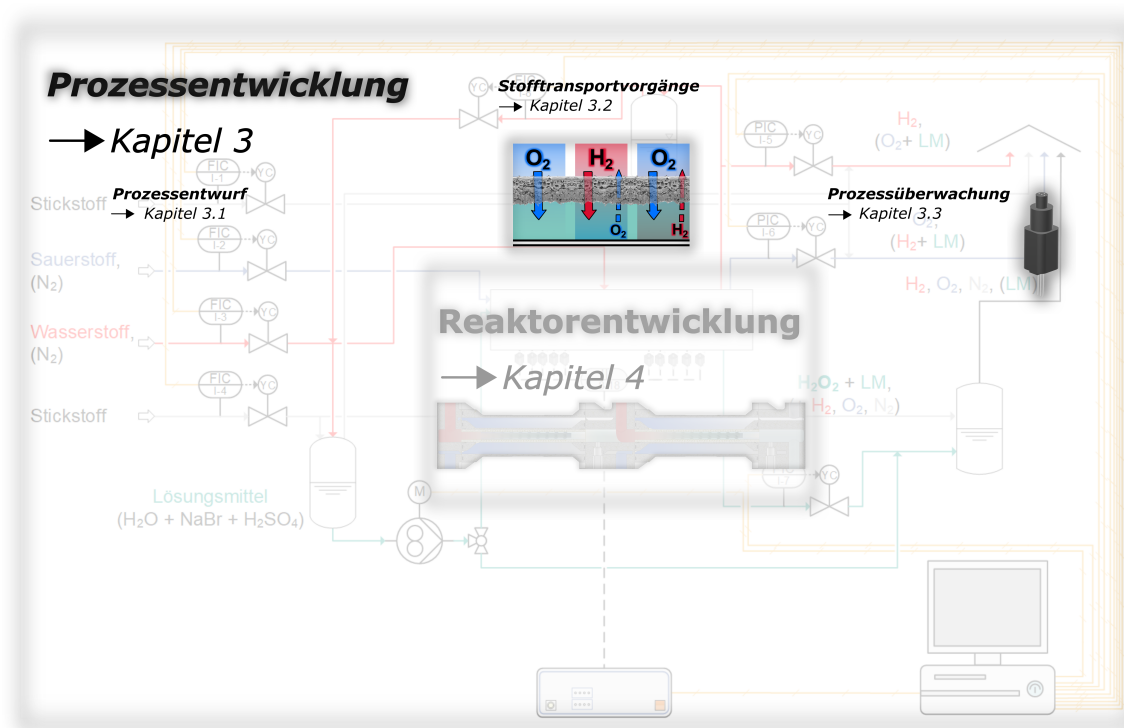


Abb. 3.1.: Schematische Darstellung der in Kapitel 3 bearbeiteten Herausforderungen im Gesamtkontext der vorliegenden Arbeit.

der Arbeit Düll 2020 erarbeitet und bereits in der eigenen Publikation Trinkies *et al.* [188] veröffentlicht, werden hier aber noch einmal in den größeren Gesamtkontext eingeordnet. Die Untersuchungen zur Betrachtung der Stabilität der elektrochemischen Sensoren fanden im Rahmen der Arbeit Ganßauge 2021 statt.

3.1. Prozessentwurf: Theoretische Beschreibung des anvisierten Prozesses

Mit dem angestrebten Prozess soll ein überwachter, geregelter Synthesebetrieb erreicht werden. Hierdurch wird nicht nur die Sicherheit des Prozesses erhöht, sondern auch eine Automatisierung des Prozesses ermöglicht, welche bei dezentralen Anwendungen von großer Bedeutung ist, um den Personaleinsatz zum Betrieb des Prozesses zu reduzieren. In vorliegendem Prozess soll die Regelung hierbei auf der lokalen, *in situ* Detektion der Edukte H_2 und O_2 , sowie des Produktes H_2O_2 mit Hilfe elektrochemischer Sensoren basieren. Mit Hilfe dieses Ansatzes ist nicht nur eine Regelung des Prozesses in Abhängigkeit der lokalen Prozesszustände realisierbar, sondern könnte gleichzeitig das Vorhandensein von Gasblasen im flüssigen Reaktionsmedium nachgewiesen werden – eine weitere Maßnahme zur Erhöhung der Sicherheit des Prozesses. Dies soll die Umsetzung eines konzentrationsgeführten geschlossenen Regelkreises unter der Randbedingung einer blasenfreien Dosierung realisieren [67]. Eine schematische Darstellung des Prozesses ist in Abbildung 3.2 gegeben.

Als Ausgangspunkt der Prozessentwicklung diente der von Selinsek *et al.* entwickelte Mäanderreaktor [65, 80]. Durch die räumliche Trennung der gasförmigen Edukte und der alternierenden Zufuhr aus zwei separaten Gaskanälen über eine Membran wurden hier bereits Maßnahmen zur Erhöhung der Prozesssicherheit im Reaktorkonzept berücksichtigt.

Um gebrauchsfertige H_2O_2 -Lösungen vor Ort wirtschaftlich rentabel herstellen zu können, muss im Prozess ein hoher Umsatzgrad des eingesetzten H_2 angestrebt werden. Dies könnte über die Rezyklierung von unverbrauchtem H_2 im Prozess umgesetzt werden. Um die Prozesskosten weiter zu senken und den Prozess somit wirtschaftlicher zu gestalten, kann Luft als alternatives Oxidationsmittel zu reinem O_2 verwendet werden. Der mit der Nutzung von Luft eingetragene N_2 müsste durch Ausschleusung eines Teilstroms entfernt werden. Gleichzeitig könnte allerdings durch die gezielte Zudosierung von reinem O_2 an festgelegten Stellen des Reaktionskanals ein fallendes Konzentrationsverhältnis von H_2 zur O_2 mit zunehmender Konzentration an H_2O_2 realisiert werden [67]. Nach Ergebnissen aus Vorarbeiten von Selinsek *et al.* wirkt

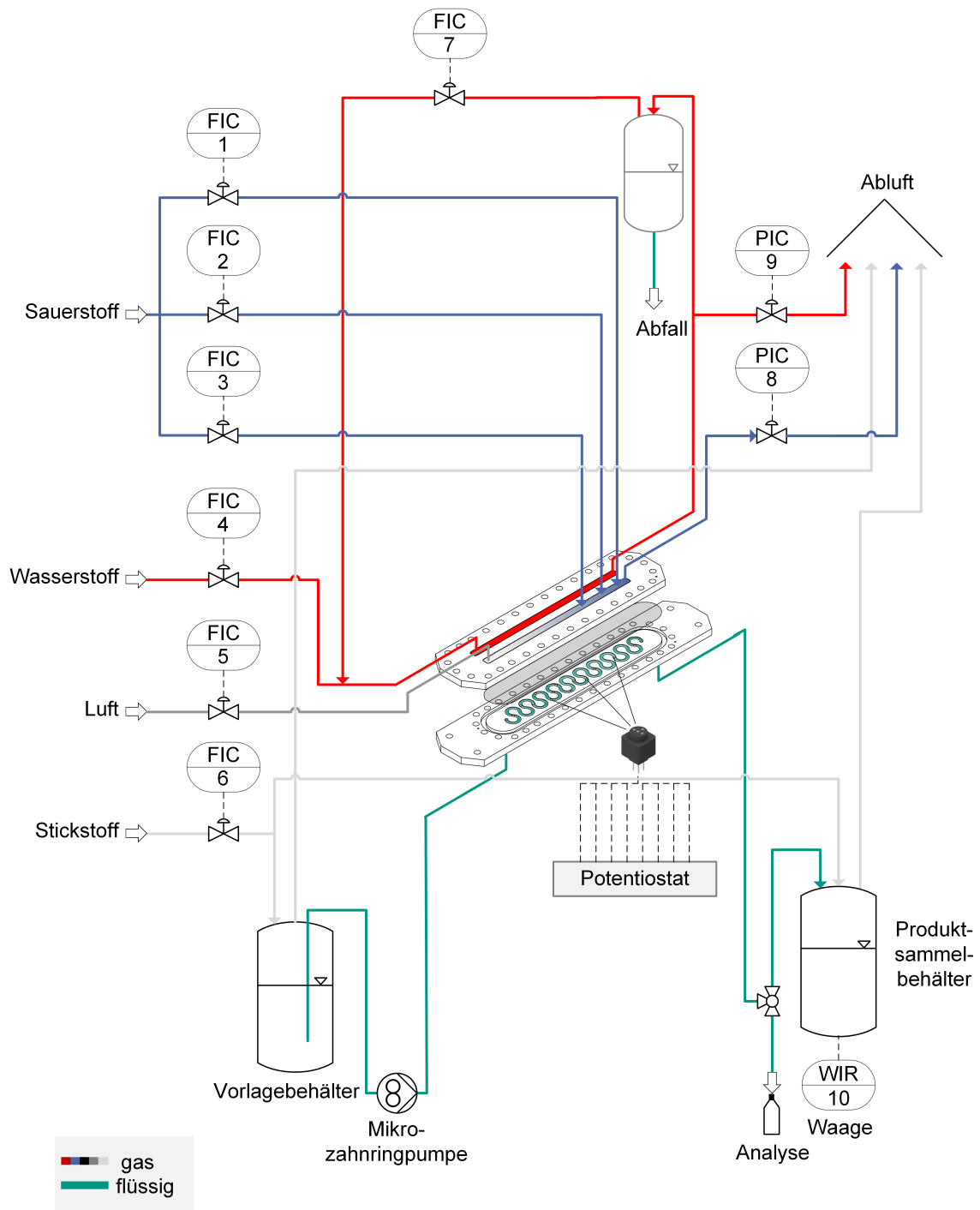


Abb. 3.2.: Verfahrensschema des anvisierten Prozesses für die dezentrale Herstellung von H₂O₂ unter Nutzung eines mikrostrukturierten Membranreaktors und unter Einbezug elektrochemischer Sensoren zur Regelung des Prozesses, angepasst aus [67].

sich diese Anpassung des Konzentrationsverhältnisses der Edukte förderlich auf die Selektivität aus, da die Weiterhydrierung des gebildeten H₂O₂ zu Wasser weniger stark

ausgeprägt stattfinden kann [189]. Da dies allerdings mit einer parallelen Abnahme der Aktivität aufgrund der sinkenden H_2 -Konzentration abläuft, ist ein Mittelweg für das einzustellende Konzentrationsverhältnis zu identifizieren [67].

3.2. Stofftransportvorgänge: Untersuchung des Stofftransports in einem mikrostrukturierten Membranreaktor

Der folgende Abschnitt ordnet Betrachtungen des Stofftransportes an einer Polymermembran bezüglich Permeabilität und der von Selinsek *et al.* in CFD-Simulationen untersuchten Kreuzkontamination [80] ein. Teile der Methoden und Ergebnisse wurden bereits in Trinkies *et al.* [188] veröffentlicht.

3.2.1. Methoden zur Betrachtung des Stofftransports

3.2.1.1. Experimenteller Aufbau der Versuchsanlagen und Reaktoren

Beschreibung der untersuchten Membranen Die im Rahmen dieser Arbeit betrachtete Flachmembran ist eine 204 μm -dicke Komposit-Polymermembran (PDMS-flat sheet membrane, Pervatech B.V., Rijssen, Niederlande). Wie in den Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen in Abbildung 3.3 dargestellt, besteht sie aus einem circa 4 μm dicken, dichten, hydrophoben PDMS-Film, der auf einer circa 100 μm dicken, porösen Polyimid (PI)-Zwischenschicht und einer ebenfalls circa 100 μm dicken porösen Polyethylterephthalat (PET)-Trägerschicht aufgebracht ist. Die im späteren Reaktor verwendete tubuläre Membran (Tubular PDMS membrane, Pervatech B.V., Rijssen, Niederlande) besteht hingegen aus einer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerschicht und einer PDMS-Membranschicht. Aufgrund der einfacheren Handhabung in den vorhandenen Versuchsaufbauten wurde zur Bestimmung der Membranpermeanz bezüglich H_2 und O_2 die zuerst beschriebene Flachmembran verwendet. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse wurde über den Vergleich der bestimmten Membranpermeanz bezüglich H_2 bei Umgebungsdruck überprüft.

Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Membranpermeanzen bei Umgebungsdruck Die Membranpermeanzen der Flachmembran bei Umgebungsdruck wurden mit Hilfe des in Abbildung 3.4 dargestellten Aufbaus nach der sogenannten *variabler Druck - konstantes Volumen*-Methode bestimmt. Da der real auftretende Druckverlust in den Zuleitungen zum Gaschromatograph (GC) des für die Bestimmung der Mem-

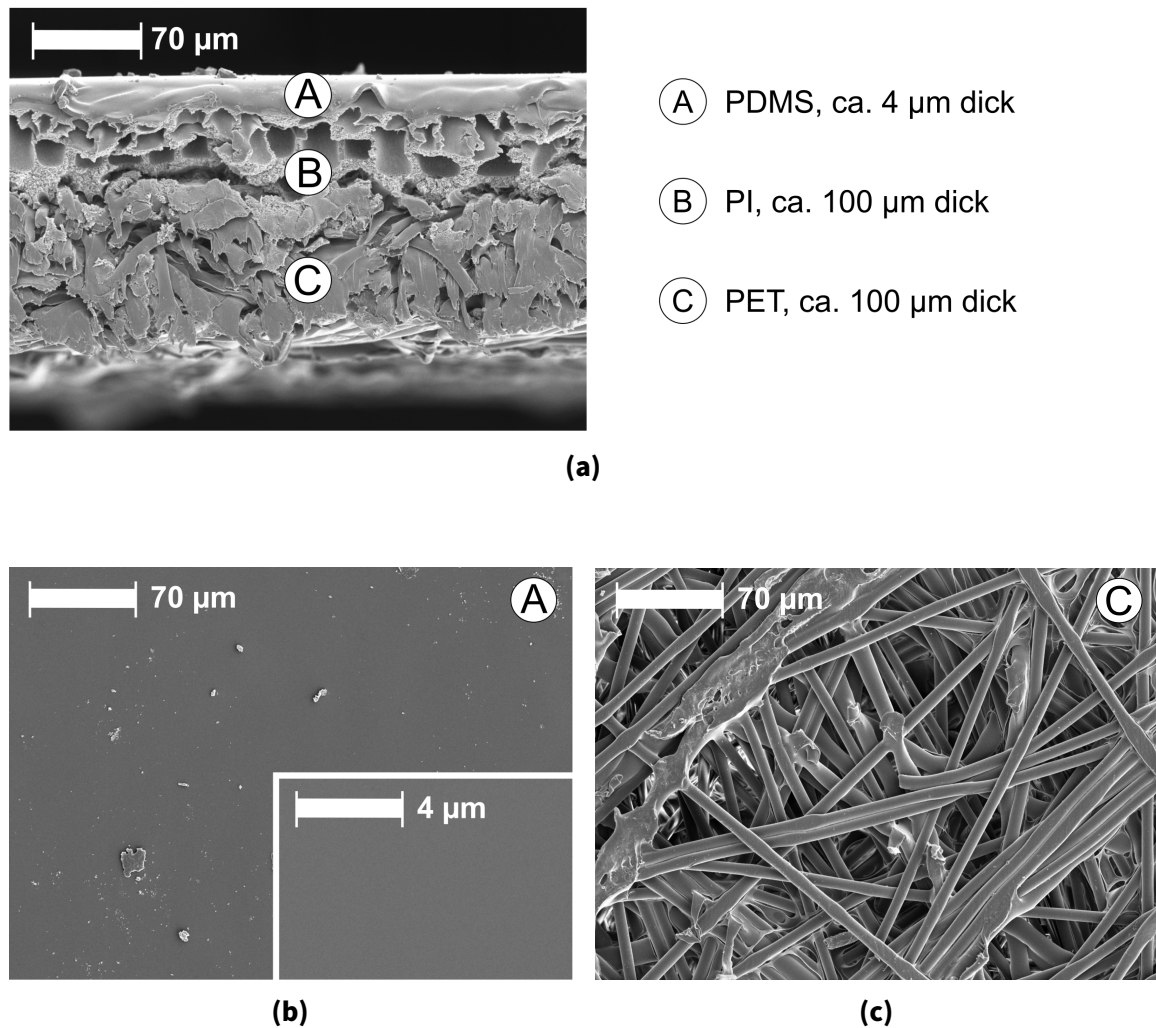


Abb. 3.3.: REM-Aufnahmen der untersuchten Kompositflachmembran: Membranquerschnitt (a), Draufsicht der oberen, selektiven PDMS-Schicht (A) (b) und Draufsicht der unteren PET-Trägerschicht (C) (c), angepasst aus [188].

branpermeanz bei erhöhtem Druck verwendeten Aufbaus (siehe Abbildung 3.5) zu groß war, um präzise Messungen durchzuführen, wurde der im Folgenden vorgestellte Aufbau für die Bestimmung der Membranpermeanzen bei Umgebungsdruck genutzt.

Die hierfür benutzte Permeabilitätstestzelle bestand aus zwei Metallrahmen. Eine 47 mm im Durchmesser messende Membranprobe wurde in den unteren Rahmen auf ein Metallgitter gelegt. Die Zelle wurde dann durch Auflegen eines O-Rings mit einem Innendurchmesser von 40 mm auf die Membran und Anbringen des oberen Rahmens abgedichtet.

Für die Versuche wurde der Aufbau mit Hilfe von Kugelhähnen in einen Hochdruck- und einen Niederdruckteil unterteilt. Während ersterer über einen Druckregler mit

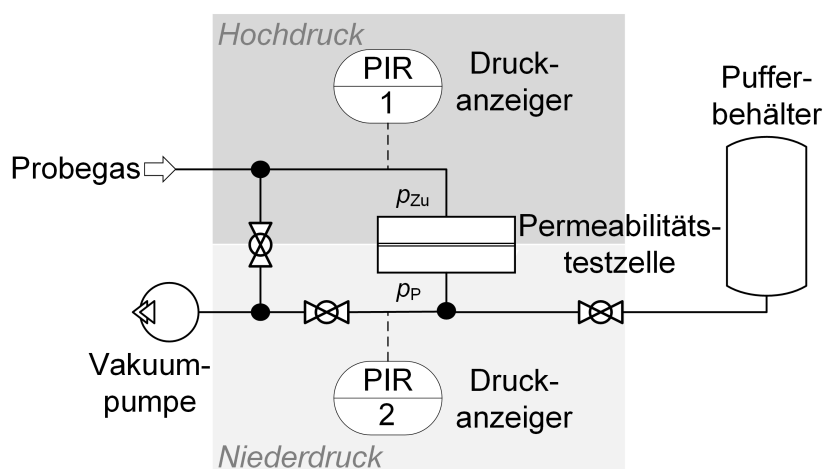


Abb. 3.4.: Prozessschema des experimentellen Aufbaus zur Bestimmung der Membranpermeanz bei Umgebungsdruck. Untersuchte Gase: H_2 und O_2 , angepasst aus [188].

der Messgasflasche verbunden war, wurde letzterer an einen Pufferbehälter mit einem Volumen von 250 mL angeschlossen. Über eine Vakuumpumpe (E2M0.7, EDWARDS, Burgess Hill, Großbritannien) konnte das System auf ca. 0,02 mbar evakuiert werden. Die absoluten Systemdrücke konnten über zwei Drucktransmitter (S-20, WIKA, Klingenberg am Main, Deutschland) vor und nach der Testzelle abgelesen werden.

Für jede Spezies wurde zuerst die vorgelagerte (Hochdruck-)Seite mit Probegas geflutet. Sobald die nachgelagerte (Niederdruck-) Seite vollständig evakuiert war, wurde die Vakuumpumpe abgeschaltet und die Entwicklung der absoluten Drücke wurde auf beiden Seiten der Membran gemessen und aufgezeichnet. Alle Experimente wurden bei einer Temperatur von 298,15 K und einem durchschnittlichen Eingangsdruck von 1,57 beziehungsweise 1,23 bar für die zu untersuchenden Gase H_2 und O_2 durchgeführt.

Die Permeanzwerte \mathcal{P} wurden aus der zeitlichen Entwicklung des negativen Logarithmus der Differenz zwischen dem Druck der Zulaufseite und der Permeatseite, p_{zu} beziehungsweise p_p , des Systems bestimmt. Wie sich aus einer Stoffbilanz über den stromabwärts gelegenen Abschnitt des Systems unter der Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes und des einfachen LDM ableiten lässt, folgt dieser Ausdruck einem linearen Zusammenhang gemäß Gleichung 3.1. In der Gleichung wurden die Zulauf- und Permeatdrücke mit p_{zu} beziehungsweise p_p bezeichnet. Außerdem steht A für die Membranfläche, R für die ideale Gaskonstante, T für die Systemtemperatur,

V für das Downstream-Volumen und t für die verstrichene Zeit.

$$-\ln\left(\frac{p_{Zu} - p_P}{p_{Zu}^{t=0} - p_P^{t=0}}\right) = \underbrace{\mathcal{P}A \frac{RT}{V}}_{\text{Steigung}} t \quad (3.1)$$

Für die tubuläre, im späteren Reaktor (siehe Kapitel 4.1.2) verwendete Kompositmembran wurden in einem vergleichbaren Aufbau ebenfalls Untersuchungen zur Permeanzbestimmung bezüglich H_2 unter Annahme einer $4 \mu\text{m}$ dicken PDMS-Schicht durchgeführt, um die Übertragbarkeit der Ergebnisse zu prüfen.

Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Membranpermeanzen bei erhöhtem Druck Um auch den Einfluss des absoluten Drucks auf die Membranpermeanz zu bestimmen, wurde ein Aufbau nach der Methode des *konstanten Drucks - variablen Volumens* verwendet. Dieser ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

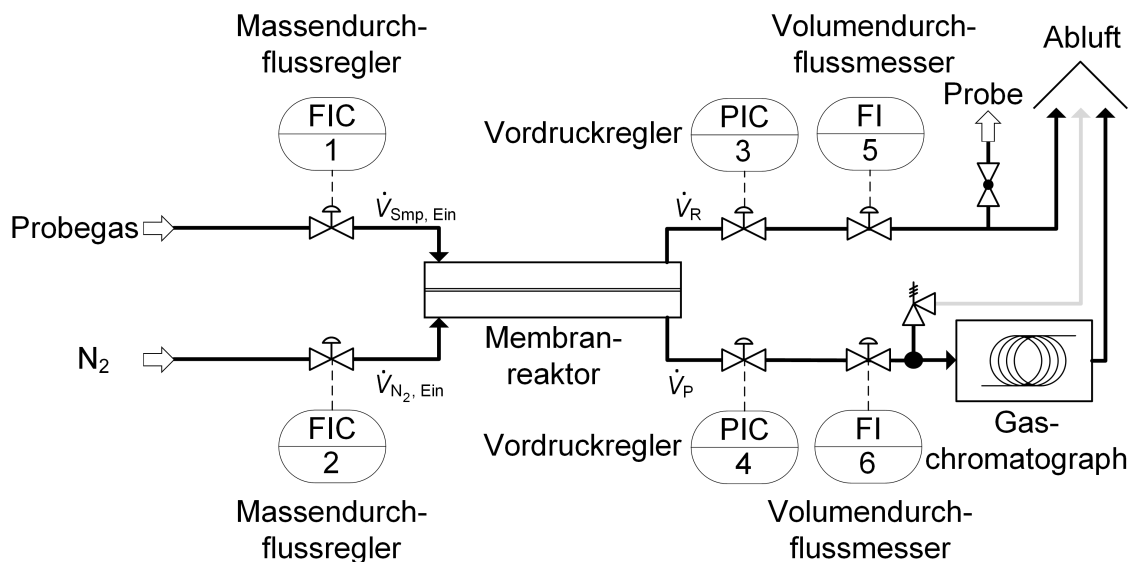


Abb. 3.5.: Prozessschema des experimentellen Aufbaus zur Bestimmung der Membranpermeanz bei erhöhtem Druck, angepasst aus [188]. Untersuchte Gase: H_2 und O_2 .

Um die Membrantransporteigenschaften ohne den Einfluss des Transportwiderstandes in der Flüssigkeitsgrenzschicht zu bestimmen, wird der Flüssigkeitskanal des in Abbildung 3.6 gezeigten Reaktors (nähere Beschreibung, siehe nachfolgender Abschnitt) mit einem Inertgas durchströmt, anstatt mit dem wässrigen Reaktionsmedium gespült zu werden.

Die beiden Probengase, gekennzeichnet mit dem Index Smp, H_2 und O_2 sowie das

Inertgas N_2 wurden dem in Abbildung 3.5 gezeigten Membranreaktor über zwei Massenstromdurchflussregler (englisch: mass flow controller) (MFC) (EL-FLOW Select, Bronkhorst B.V., Ruurlo, Niederlande) zugeführt. Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Permeatstroms bei erhöhtem Druck wurde der Permeatstrom über ein Überdruckventil (Abbildung 3.5, PIC-4), welches der Einstellung des maximalen Drucks am Geräteeingang diente, direkt in einen GC (8860 GC System, Agilent, Santa Clara, USA) geleitet. Die für den GC mit H_2 oder O_2 und N_2 als internem Standard ermittelten Kalibrierungskurven sind in Abbildung B.1 in Anhang B.1 zu finden. Der Systemdruck auf beiden Seiten der Membran wurde durch Druckregler (EL-PRESS, Bronkhorst B.V., Ruurlo, Niederlande) eingestellt.

Der Membranreaktor wurde vor jedem Experimentdurchlauf gründlich mit Probegas gespült und auf Leckagen überprüft. Hierfür wurde der Druckverlust des Systems über einen Zeitraum von etwa zehn Minuten ohne Zufuhr von Proben- oder Inertgas überwacht. Bei einer akzeptablen Leckrate wurde der Messgas-MFC auf einen Sollwert von 100 % seiner Flussrate und der Inertgasdurchsatz auf etwa $81,6 \text{ mL min}^{-1}$ eingestellt. Sobald die vom GC quasi-kontinuierlich überwachte Permeatzusammensetzung einen konstanten Wert erreichte, wurden mit einem separaten Gassammelrohr Retentatproben entnommen und diese einzeln in den GC injiziert. Die Permeat- und Retentatflussraten wurden außerdem mit Hilfe eines Gasflusskalibrators (Definer 220, DryCal) bestimmt.

Die Versuchsreihen wurden separat mit einzelnen Membranproben jeweils für die Probegase H_2 und O_2 bei einer Umgebungstemperatur von 298,15 K und Drücken von 15 bar, 20 bar und 25 bar auf beiden Seiten des Reaktors durchgeführt. Zusätzliche Experimente erfolgten bei Umgebungsdruck (1,01 bar), indem Permeat- und auch Retentatproben am Reaktorausgang mit Hilfe des Gassammelrohrs entnommen wurden. Die direkte Zuführung des Permeatstroms zum GC war bei einem so niedrigen Systemdruck wegen des hohen Druckabfalls in der Verbindungsleitung nicht realisierbar.

Experimenteller Aufbau und Vorgehen zur Bestimmung von Gegendiffusionsphänomenen im Membranreaktor Eine schematische Darstellung des Membranreaktors, der für die Untersuchung der (Ent-)sättigung des wässrigen Reaktionsmediums mit H_2 , beziehungsweise O_2 , verwendet wurde, ist in Abbildung 3.6 gegeben. Das Modul bestand aus einer Deckelplatte, in die ein langer, gerader Kanal mit 19 orthogonal abzweigenden Seitenarmen (10 mm x 4 mm x 0,8 mm) für die Gasdosierung eingelassen ist, sowie aus einer Bodenplatte mit einem 241 mm langen, geraden, flüssigkeitsfüh-

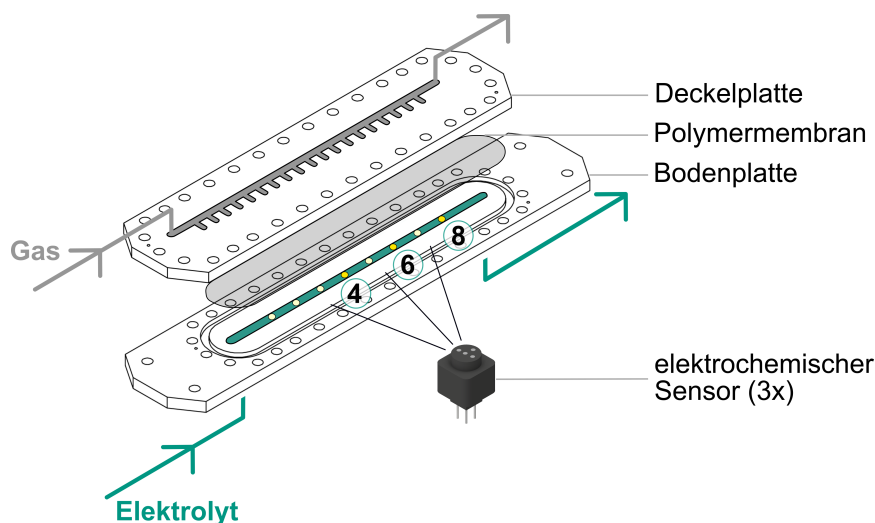


Abb. 3.6.: Schematische Darstellung des Membranreaktors zur Untersuchung des (Ent-)sättigungsverhaltens des wässrigen Reaktionsmediums mit H_2 beziehungsweise O_2 , angepasst aus [188].

renden Kanal mit einer Kanalbreite von 4 mm und einer Kanaltiefe von 0,5 mm. Als physikalische Barriere zwischen den beiden Phasen ist eine Kompositmembran zwischen den Metallplatten platziert, deren dichte Schicht dem flüssigen Medium zugewandt ist (genauere Beschreibung: siehe Abschnitt 3.2.1.1). Mehrere Aussparungen am Boden des Flüssigkeitskanals ermöglichen die Aufnahme der in Kapitel 2.5 beschriebenen elektrochemischen Sensoren an verschiedenen Positionen entlang des Kanals. Die Stecker werden von einem Metallrahmen gehalten, der auf die Rückseite der Bodenplatte geschraubt wird. Bei den im Folgenden vorgestellten Experimenten wurden drei Sensoren an den Positionen ④, ⑥ und ⑧, wie in Abbildung 3.6 dargestellt, montiert, während die anderen Öffnungen mit Epoxidstopfen verschlossen wurden. Die verwendeten Sensoren wurden vor den eigentlichen Messungen im Reaktor kalibriert. Das entsprechende Vorgehen ist detailliert in Anhang B.2 zu finden. Der beschriebene Reaktor wurde für die Experimente in dem in Abbildung 3.7 visualisiertem Aufbau betrieben.

Das durch einen Magnetrührer (VMS-C7 Advanced, VWR, Radnor, USA) stetig durchmischte, wässrige Reaktionsmedium ($H_2O + 0,15 \text{ mmol/l } H_2SO_4 + 4 \text{ mmol/l NaBr}$) in einem gerührten Vorlagebehälter wurde mit reinem Gas oder, je nach Versuchskonfiguration, dem entsprechenden Gasmisch vorgesättigt. Die Dosierung der Gase wurde mit Hilfe zweier Schwebekörperdurchflussmesser (DK800/N und DK800/PV, KROHNE GmbH, Duisburg, Deutschland) realisiert. Die gesättigte Flüssigkeit wurde im Anschluss mittels einer Mikro Zahnringpumpe (mzr-7205, HNP Mikrosysteme

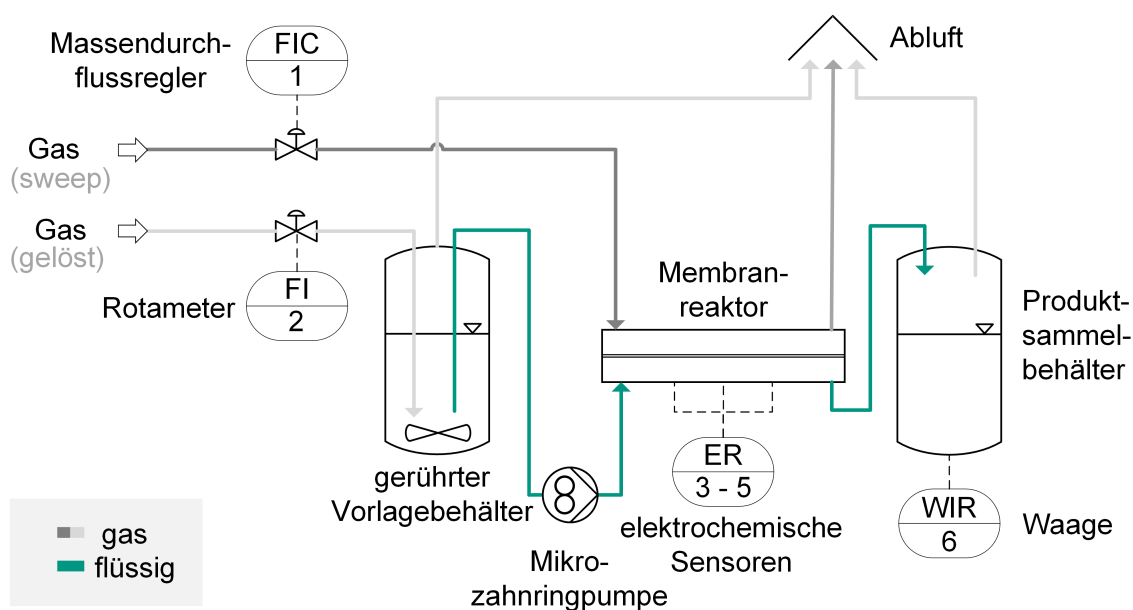


Abb. 3.7.: Prozessschaubild des experimentellen Aufbaus zur Bestimmung des (Ent-)sättigungsverhaltens des wässrigen Reaktionsmediums mit H_2 beziehungsweise O_2 im mikrostrukturierten Membranreaktor, angepasst aus [188].

GmbH, Schwerin, Deutschland) in den Reaktor eingespeist. Gleichzeitig wurde der Sweep-Gasfluss durch den gegenüberliegenden Reaktorkanal, der durch die Membran von der Flüssigkeitsseite getrennt ist, durch einen MFC (EL-FLOW Select, Bronkhorst B.V., Ruurlo, Niederlande) eingestellt. Nach Verlassen des Reaktors wurde die Flüssigkeit in einem Produktbehälter gesammelt, dessen Füllstand über eine Waage (CP 8201, Sartorius, Göttingen, Deutschland) überwacht werden konnte.

Alle Experimente zur Betrachtung der Kreuzkontamination wurden ohne Gegenwart eines Katalysators bei einem absoluten Druck von 1,01 bar mit vernachlässigbarem Differenzdruck über der Membran und einer Temperatur von 298,15 K durchgeführt. Die Flüssigkeitsflussrate wurde für die in diesem Kontext beschriebenen Experimente auf $1,2 \text{ mL min}^{-1}$ gesetzt. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die zur Untersuchung einer möglichen, auftretenden Kreuzkontamination durchgeführten Experimente, sowie die jeweils gemessenen Gas- und Flüssigkeitsflüsse \dot{V} .

Die Experimente sind in zwei Teile gegliedert: Zuerst wurden lokale Konzentrationsmessungen während der Sättigung der ungesättigten Flüssigkeit mit entweder H_2 oder O_2 über die Gasseite durchgeführt. Nachfolgend wurden Konzentrationsprofile während der Entsättigung des Reaktionsmediums bestimmt. Das Reaktionsmedium wurde hierbei zunächst mit H_2 oder O_2 vorgesättigt. Das vorgesättigte Medium wurde durch den Flüssigkeitskanal geleitet, während der Gaskanal mit N_2 durchströmt

wurde. Es sei an dieser Stelle anzumerken, dass in dieser Arbeit aus Sicherheitsgründen N_2 als Ersatz für H_2 beziehungsweise O_2 verwendet wurde, während im tatsächlichen Reaktorsystem ein binäres H_2/O_2 -Gasgemisch vorhanden wäre.

Tab. 3.1.: Überblick über die durchgeführten Experimente zur (Ent-)Sättigung des wässrigen Reaktionsmediums im Membranreaktor: Art des Gases, das zur Sättigung der Flüssigkeit vor dem Reaktoreinlass verwendet wurde, Art des Gases, das zum Spülen der gegenüberliegenden Reaktorseite verwendet wurde, sowie gemessene Flüssigkeitsdurchsätze \dot{V}_{F1} , entsprechende Verweilzeiten τ_{F1} und Spülgasvolumenflüsse $\dot{V}_{G, Sweep}$, angepasst aus [188].

Name	Gas _{gelöst}	Gas _{Sweep}	\dot{V}_{F1} mL min ⁻¹	τ_{F1} s	$\dot{V}_{G, Sweep}$ mL min ⁻¹
-	-	-			
SH	N ₂	H ₂	1,15	25,2	349
SO	N ₂	O ₂	1,24	23,3	266
EH	H ₂	N ₂	1,23	23,5	271
EO	O ₂	N ₂	1,18	24,5	327

3.2.1.2. Entwicklung eines Permeanzmodells zur mathematischen Darstellung des Stofftransports durch dichte Membranen

Um die Unabhängigkeit der in Abschnitt 3.2.1.1 mittels der *variabler Druck - konstantes Volumen*-Methode experimentell bestimmten Permeanzen der untersuchten Membran vom Druck zu bestätigen, wurde ein vereinfachtes, eindimensionales mathematisches Modell zur Abbildung des Reaktors entwickelt. Eine schematische Darstellung ist Abbildung 3.8 zu entnehmen. Eine Stofftransportlimitierung im Seitenarm ist hierbei nicht zu erwarten.

Stofftransport durch dichte Membranen ist ein rein diffusiver Prozess [182], kontrolliert durch die thermische Bewegung der Polymermoleküle, welche die Membranmatrix bilden [183]. Um dieses Phänomen mathematisch zu beschreiben, wird im Allgemeinen das so genannte LDM genutzt, siehe Abschnitt 2.7. Das vereinfachte eindimensionale Modell in dieser Arbeit wurde entwickelt, um den Stoffaustausch von bis zu vier Komponenten ($i=1,\dots,4$) zwischen einer gasförmigen und einer flüssigen Phase zu beschreiben. Die Phasen sind hierbei durch eine asymmetrische Membran getrennt, die aus einer porösen und einer dichten Membranschicht besteht. Das System wird als isobar und isotherm betrachtet, und das Gasverhalten wird als ideal angenommen. In dem in Matlab[®] ausgewerteten Modell wurden die 19 Membrankontakträume

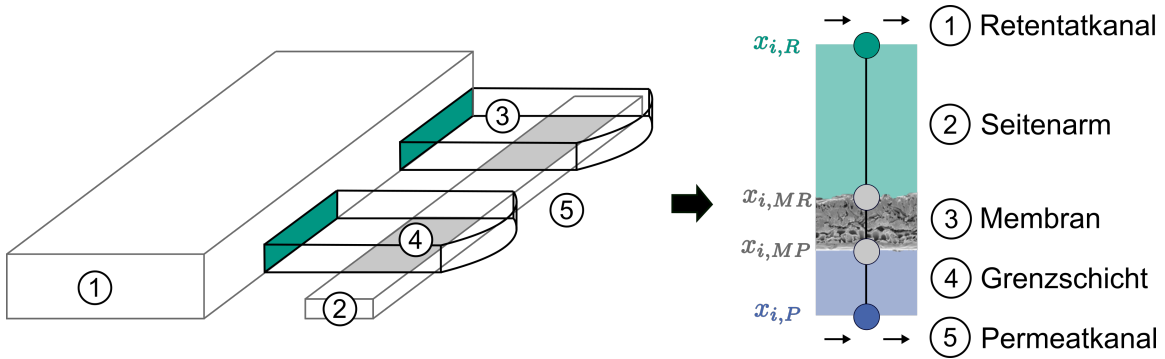


Abb. 3.8.: Schematische Visualisierung des vereinfachten Matlab[®]-Modells zur Evaluierung der experimentellen Ergebnisse der Permeanzuntersuchungen bei Umgebungsdruck, angepasst aus [188].

des in Abbildung 3.6 beschriebenen Reaktors nacheinander betrachtet. Ausgehend vom Einlass wurden die Transmembranströme des Probe- und des Inertgases iterativ auf der Grundlage der bekannten Gaszusammensetzungen in den beiden Gaskanälen bestimmt. Dabei werden die nicht-äquimolare Gegendiffusion im Seitenarm, die durch Gleichung 3.2 beschrieben wird, der Speziestransport durch die Membran, der durch Gleichung 3.3 beschrieben wird, und die Diffusion durch die Konzentrationsgrenzschicht auf der Permeatseite der Membran, die durch Gleichung 3.4 gegeben ist, berücksichtigt. Dies wird ausgedrückt mit dem Molfluss \dot{N}_i für die Spezies i , dem relativen Stoffstrom \dot{r} , den Flächen A des Kanals und der Membran, notiert durch den entsprechenden Index, dem Druck p , der idealen Gaskonstante R , der Betriebstemperatur T , den binären Diffusionskoeffizient D_i für das Gas i , die Dicke des Kanals δ_{Ch} , die Molenbrüche x_i von Retentat und Permeat, die Permeabilität P_i und dem Stoffübergangskoeffizienten β_i . Die Nomenklatur der Molenbrüche an dieser Stelle orientiert sich an der in Abbildung 3.8.

$$\dot{N}_i = A_{Ch} \frac{p}{RT} \dot{r}_i \frac{D_i}{\delta_{Ch}} \ln \left(\frac{\dot{r}_i - x_{i,R}}{\dot{r}_i - x_{i,MR}} \right) \quad \text{mit} \quad \dot{r}_i = \frac{\dot{N}_i}{\sum \dot{N}_i} \quad (3.2)$$

$$\dot{N}_i = A_{Mem} \mathcal{P}_i p (x_{i,MR} - x_{i,MP}) \quad \text{mit} \quad A_{Mem} \neq A_{Ch} \quad (3.3)$$

$$\dot{N}_i = A_{Mem} \frac{\beta_i}{RT} p (x_{i,MP} - x_{i,P}) \quad (3.4)$$

Die neuen Gaszusammensetzungen, die als bekannte Randwerte am folgenden Membranabschnitt dienen, wurden wiederum aus Speziesbilanzen bestimmt, die auf die Retentat- und Permeatgaskanäle angewendet wurden.

Die binären Diffusionskoeffizienten wurden mit der Fuller-Gleichung [190] nach Gleichung 3.5 unter Verwendung der Molmassen M und Diffusionsvolumina Δ_V geschätzt:

$$D_{1,2} = \frac{10^{-3} T^{1,75} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{0,5}}{p \left[\left(\sum_i \Delta_{V1} \right)^{\frac{1}{3}} + \left(\sum_i \Delta_{V2} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad (3.5)$$

3.2.2. Einfluss des Membranwiderstands auf den allgemeinen Stofftransport

3.2.2.1. Experimentelle Bestimmung der Membranpermeanz bei Umgebungsdruck

Die während des Druckausgleichs über der Zeit aufgezeichneten Drücke, die in Abbildung 3.9 (a) und Abbildung 3.9 (b) für H_2 beziehungsweise O_2 dargestellt sind, zeigen die erwartete logarithmische Zunahme des Drucks auf der der Messzelle nachgelagerten Permeat-Seite bis sich die Druckdifferenz zwischen den beiden Seiten der Permeationszelle nach dem in den Methoden beschriebenen Verfahren ausgleicht. Wie in Abbildung 3.9 (b) zu sehen, weist der Druckverlauf der (vorgelagerten) Hochdruckzulaufseite bei den O_2 -Betrachtungen starke Oszillationen auf. Diese sind sehr wahrscheinlich auf eine Fehlfunktion des in den Experimenten verwendeten O_2 -Druckreglers zurückzuführen. Eine lose Feder im Inneren des Druckreglers könnte die Schwingungen in Folge der strömenden Flüssigkeit verursacht haben. Um diesen Effekt zu korrigieren, wurde bei der späteren Auswertung ein gemittelter Vordruck herangezogen.

Die Permeanz der vorliegenden Membran für die untersuchten Probegase konnte anhand der Steigung der gefitteten Linie berechnet werden. Die Daten wurden bis zu dem Zeitpunkt miteinbezogen, an dem das Verhältnis zwischen permeatseitig und zulaufseitig bestimmtem Druck 90 % erreicht. Dieser Zeitpunkt ist in Abbildung 3.9 durch vertikale rote Linien gekennzeichnet. Da die Messwerte beider Druckmessungen mit Streufehlern behaftet sind, wird die ermittelbare Differenz bei zunehmender Annäherung an den Ausgleichspunkt ungenauer.

Wie aus Abbildung 3.10 (a) und Abbildung 3.10 (b) für die Probegase H_2 beziehungsweise O_2 zu entnehmen ist, stimmen die experimentellen Daten gut mit den getroffenen theoretischen Überlegung überein. Die Steigungen der gefitteten Linien zusammen mit dem entsprechenden Bestimmtheitsmaß R^2 als Maß für die Güte des Fits können Tabelle 3.2 entnommen werden. Außerdem sind die berechneten Permeanzen der unter-

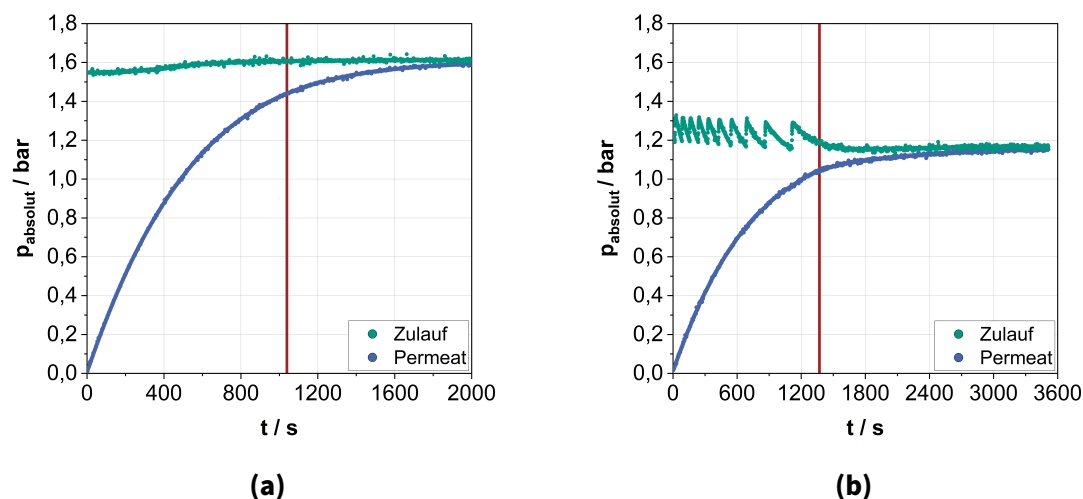


Abb. 3.9.: Zeitliche Entwicklung der auf Zulauf- und Permeatseite gemessenen Drücke zur Membranpermeanzbestimmung der Flachmembran bei Umgebungsdruck für die Probegase H_2 (a) und O_2 (b), angepasst aus [188]. Das Zeitintervall der in der Auswertung berücksichtigten Daten ist mit einer roten Linie markiert.

suchten Kompositmembran und die approximierten PDMS-Permeabilitäten aufgeführt. Diese wurden als Verhältnis zwischen der Gesamtmembranpermeanz und der Dicke der dichten PDMS-Schicht ($4 \mu\text{m}$) geschätzt. Die approximierten Permeabilitäten können dazu dienen, die Aussagekraft der experimentellen Daten zu bewerten.

Tab. 3.2.: Übersicht der Steigungen und R^2 der an die experimentellen Daten gefitteten Verläufe, sowie berechnete Membranpermeanz \mathcal{P}_{Mem} und abgeleitete, angenäherte PDMS-Permeabilität P_{PDMS} , angepasst aus [188].

Gas	Steigung	R^2	\mathcal{P}_{Mem}	P_{PDMS}
-	s^{-1}	-	$\text{mol m}^{-2} \text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\text{mol m}^{-1} \text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$
H_2	0,0022	0,998	$1,77 \cdot 10^{-7}$	$7,06 \cdot 10^{-13}$
O_2	0,0014	1,00	$1,12 \cdot 10^{-7}$	$4,49 \cdot 10^{-13}$

Die ermittelten PDMS-Permeabilitäten liegen im gleichen Bereich wie publizierte Daten [185, 186], wobei die ermittelten absoluten Werte die angegebenen Permeabilitäten leicht überschreiten. Dies ist höchstwahrscheinlich auf eine unterschiedliche Schichtstruktur zurückzuführen, da die Permeabilitäten stark vom spezifischen Vernetzungsgrad des Polymers und dem Aushärtungsverfahren abhängen [185]. Die Membran ist für H_2 geringfügig durchlässiger als für O_2 , was mit den Ergebnissen in der Litera-

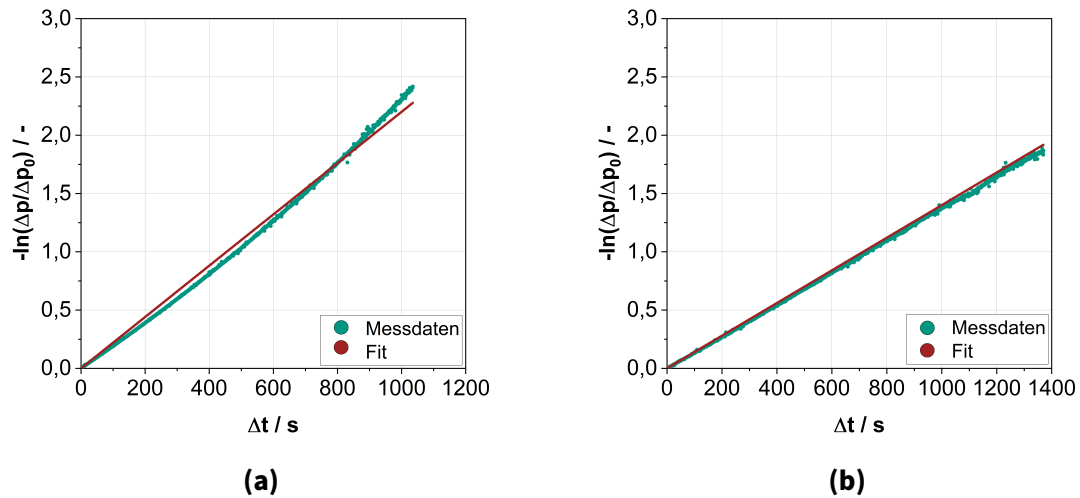


Abb. 3.10.: Zeitliche Entwicklung des negativen Logarithmus des Druckunterschieds relativ zur Ausgangsdruckdifferenz zur Membranpermeanzbestimmung bei Umgebungsdruck für die Probegase H_2 (a) und O_2 (b), angepasst aus [188]. Der an die experimentellen Daten (grün) nach Gleichung 3.1 gefittete Verlauf ist hier rot markiert.

tur übereinstimmt und auf die schnelle Diffusion von H_2 in PDMS aufgrund seiner geringen Molekülgröße zurückgeführt werden kann [186].

Die ermittelten Permeanzen für die tubuläre Kompositmembran, sowie die zum Vergleich angeführte tubuläre Al_2O_3 -Trägermembran sind in Tabelle 3.3 zusammen mit den abgeschätzten Permeabilitäten gegeben. Die Ergebnisse belegen, dass die PDMS-Permeanzen für die Flachmembran mit denen der tubulären Membran vergleichbar sind. Weiter ist deutlich zu erkennen, dass die Permeabilität der Gesamtmembran mit PDMS-Schicht deutlich unter der des „rohen“ Al_2O_3 -Trägers liegt und dem PDMS deshalb die eigentliche Membranfunktion zugeordnet werden kann.

Wie im realen Membranreaktor soll eine Membranseite mit einem reinen Gas durchströmt werden, während die andere Seite mit einer flüssigen Phase in Kontakt steht. Daher kann der Gesamtwiderstand für den Transport von H_2 - und O_2 -Spezies als Summe des experimentell ermittelten Membrantransportwiderstands und des von der flüssigen Phase erzeugten Widerstands beschrieben werden, wie in Abbildung 3.8 dargestellt und in Gleichung 3.6 formuliert, wobei \dot{N} der übertragene Molstrom, H die Henry-Konstante des entsprechenden Gases i und β der Stoffübergangskoeffizient sind.

Tab. 3.3.: Übersicht der berechneten Membranpermeanz \mathcal{P}_{Mem} und abgeleiteten, angenäherten (PDMS)-Permeabilität $P_{(\text{PDMS})}$ der tubulären Membran.

Membran	Gas	\mathcal{P}_{Mem}	$P_{(\text{PDMS})}$
-	-	mol m ⁻² Pa ⁻¹ s ⁻¹	mol m ⁻¹ Pa ⁻¹ s ⁻¹
Al ₂ O ₃	H ₂	2,27 · 10 ⁻⁵	4,44 · 10 ⁻⁸
PDMS auf Al ₂ O ₃	H ₂	5,34 · 10 ⁻⁸	2,14 · 10 ⁻¹³

$$\dot{N}_i = A \frac{1}{\underbrace{\frac{H_i}{\mathcal{P}_i}}_{\text{Membran}} + \underbrace{\frac{1}{\beta_i}}_{\text{Flüssigkeit}}} (p_{i,G} H_i - c_{i,Fl}) \quad (3.6)$$

Um die einzelnen Anteile zu vergleichen, wird der von der Grenzschicht der flüssigen Phase verursachte Transportwiderstand aus Stoffübergangskoeffizienten bestimmt, die mit Hilfe einer Sherwood-Korrelation grob abgeschätzt wurden [191], siehe Anhang E.2.2. Diese ergaben sich unter der Annahme einer entwickelten hydrodynamischen und Konzentrationsgrenzschicht zu $1,96 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ und $1,25 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ für die diffundierenden Spezies H₂ beziehungsweise O₂. Da der Membranwiderstand somit lediglich 0,09 % (H₂) beziehungsweise 0,13 % (O₂) des gesamten Transportwiderstands ausmacht, lässt sich daher darauf schließen, dass der Speziestransport im vorliegenden System durch die Diffusion in der flüssigen Phase dominiert wird. Dies belegt, dass der Stofftransport der Edukte in der Flüssigphase des Lösungsmittels zur Katalysatoroberfläche für eine erfolgreiche Verbesserung des Reaktorkonzepts für die dezentrale Direktsynthese von H₂O₂ über entsprechende Maßnahmen zu intensivieren ist.

3.2.2.2. Experimentelle Bestimmung der Membranpermeanz bei erhöhtem Druck

Alle zur Bestimmung der Membranpermeanz bei erhöhtem Druck durchgeführten Experimente sind in Tabelle 3.4 zusammen mit den Permeat- und Retentat-Volumenströmen aufgeführt, die am Einlass oder Auslass des Reaktors bei Standard-Umgebungstemperatur und -druck gemessen wurden. Die beobachteten Leckageraten sind in Tabelle C.1 im Anhang angegeben. Der Übersichtlichkeit halber sind die jeweiligen Gasströme in Abbildung 3.5 gekennzeichnet. Die entsprechende Permeat- und Retentatzusammensetzung in Bezug auf den Molenbruch x_i , die Transmembranflüsse sowie die absoluten und relativen Spezies-Ungleichgewichte, basierend auf dem Proben- und

Inertgas-Eingangsvolumenstrom $\Delta\dot{V}_i/\dot{V}_{i,\text{Ein}}$, sind in Tabelle C.2 im Anhang angegeben. Obwohl in allen Fällen eine gewisse Leckage beobachtet wurde, sind die entsprechenden Leckageraten verhältnismäßig gering, wie Tabelle C.1 entnommen werden kann. Daher wurde angenommen, dass der Einfluss der Leckageströme auf die Versuchsergebnisse vernachlässigbar ist.

Während die relativen Spezies-Ungleichgewichte, d.h. die relativen Fehler der auf das Gesamtsystem angewandten Spezies-Bilanzen, deutlich unter 5 % liegen, liegen die entsprechenden absoluten Werte bei den bei Umgebungsdruck durchgeführten Experimenten (Indizes O1 und H1) im gleichen Bereich wie die Transmembranflüsse. Es ist daher zu erwarten, dass die in diesen Experimenten gesammelten Daten eine geringere Genauigkeit aufweisen als die Werte aus Experimenten, bei denen die Transmembranflüsse wesentlich höher sind als der berechnete Fehler. Dies ist insbesondere bei Experimenten der Fall, die bei erhöhtem Druck mit H₂ als Probengas durchgeführt wurden (Indizes H2, H3 und H4).

Bei allen Druckniveaus liegen die H₂-Transmembranflüsse leicht über den entsprechenden O₂-Werten, was mit der Beobachtung übereinstimmt, dass die Membran für H₂ etwas durchlässiger ist, und auch auf die höhere Diffusivität des Gases in einem binären Gasgemisch mit N₂ zurückzuführen ist.

Tab. 3.4.: Methode des *konstanten Drucks – variablen Volumens*: Probengas, absoluter Systemdruck p , gemessene Auslassflussraten \dot{V}_i bei SATP, Molenbruch des Probengases im Permeatstrom $x_{\text{Smp, P}}$ und Molenbruch des Inertgases im Retentatstrom $x_{\text{N}_2, \text{R}}$, angepasst aus [188]. Die Einlassflüsse für O₂ und H₂ sowie N₂ wurden jeweils konstant bei 267 mL min⁻¹, 346 mL min⁻¹ beziehungsweise 82 mL min⁻¹ gehalten.

Index	Gas	p	\dot{V}_P	\dot{V}_R	$x_{\text{Smp, P}}$	$x_{\text{N}_2, \text{R}}$
-	-	bar	mL min ⁻¹	mL min ⁻¹	%	%
H1	H ₂	1,01	89,5	337,1	14,5	2,5
H2	H ₂	15,00	106,1	319,9	41,9	6,4
H3	H ₂	20,00	107,2	321,9	44,6	7,0
H4	H ₂	25,00	107,2	323,0	47,1	7,6
O1	O ₂	1,01	85,8	260,4	7,8	1,6
O2	O ₂	15,00	88,4	255,1	18,4	3,8
O3	O ₂	20,00	88,3	263,4	19,5	4,2
O4	O ₂	25,00	87,6	261,1	21,1	4,4

3.2.2.3. Vergleich der modellierten Ergebnisse der Stoffzusammensetzung von Permeat und Retentat mit experimentell bestimmten Ergebnissen

Die ermittelten Permeat- und Retentatzusammensetzungen am Reaktorausgang sind in Tabelle 3.5 aufgeführt und in Abbildung 3.11 im Vergleich zu den experimentell ermittelten Zusammensetzungen visualisiert. Die entsprechenden Abweichungen zwischen den mit dem vereinfachten Modell erhaltenen und den in den Experimenten ermittelten Werten können ebenfalls Tabelle 3.5 entnommen werden. Die berechneten transmembranen Speziesflüsse sind in Tabelle C.3 im Anhang angegeben.

Tab. 3.5.: Modellierte Auslasszusammensetzungen und Abweichungen der transmembranen Speziesflüsse zwischen Modell (Mod) und Experiment (Exp), angepasst aus [188].

Index	$x_{\text{Smp, P}}$	$x_{\text{N}_2, \text{R}}$	$\Delta\dot{V}(\text{Mod-Exp})_{\text{Smp, P}}$	$\Delta\dot{V}(\text{Mod-Exp})_{\text{N}_2, \text{P}}$
-	%	%	mL min ⁻¹	mL min ⁻¹
H1	8,4	1,0	5,7	5,1
H2	41,1	6,3	1,5	0,2
H3	44,2	6,9	1,0	0,4
H4	46,2	7,4	1,0	1,2
O1	4,9	1,1	2,6	1,2
O2	17,8	4,3	1,1	1,7
O3	18,6	4,5	1,3	0,9
O4	19,1	4,7	2,1	0,7

Während modellierte und experimentell ermittelte Werte für beide Gase bei erhöhten Drücken in akzeptabler Übereinstimmung liegen, werden bei Umgebungsdruck relativ hohe Abweichungen festgestellt. Dies kann auf die erhöhten experimentellen Ungenauigkeiten aufgrund der im gleichen Bereich wie die übertragenen Speziesflüsse liegenden Speziesbilanzfehler zurückgeführt werden.

Da die Abweichungen zwischen modellierten und experimentell ermittelten Transmembranflüssen bei allen vier untersuchten Druckstufen (H1-H4) für beide Probengase im gleichen Bereich wie die Speziesbilanzfehler liegen, lässt sich schlussfolgern, dass die Permeanz der Membran für H₂ und O₂ im Rahmen der experimentellen Genauigkeit bei Drücken bis zu 25 bar unabhängig vom absoluten Systemdruck ist. Dies ist konsistent

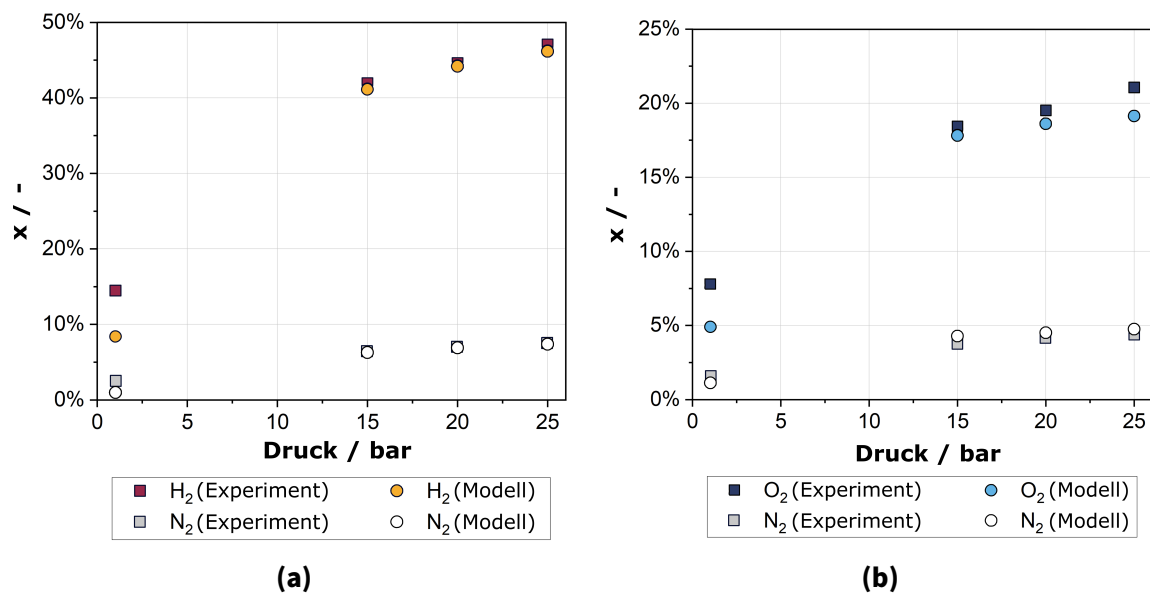


Abb. 3.11.: Vergleich zwischen experimentell und im Modell bestimmten Auslasszusammensetzungen des Permeat- und des Retentatstroms für die beiden Probengase als Molenbruch x . (a) H₂ und (b) O₂, angepasst aus [188].

mit den in der Literatur beschriebenen druckunabhängigen PDMS-Permeabilitäten, siehe beispielsweise [186] oder [192].

Hieraus lässt sich weiter schließen, dass die mit der *variabler Druck - konstantes Volumen*-Methode ermittelten Permeanzwerte die Transporteigenschaften der Membran auch bei erhöhten Drücken bis mindestens 25 bar korrekt beschreiben.

3.2.3. Untersuchung des Sättigungs- und Entsättigungsverhaltens des flüssigen Reaktionsmediums mit den gasförmigen Edukten in Gegenwart einer Membran

Durch das Einbringen einer semipermeablen Membran zwischen dem flüssigkeitsführenden Reaktionskanal und dem gasdosierenden Nachsättigungskanal soll das wässrige Reaktionsmedium mit den gasförmigen Reaktanden kontrolliert nachgesättigt werden können, um den Reaktionsverlauf zu optimieren [193]. Da die mit der Membran in Kontakt stehende Flüssigkeit größtenteils beide Reaktanden zur gleichen Zeit enthält, während der Gaskanal nur einen der beiden Reaktanden führt, ist von einer dem Hauptgaseintrag entgegengesetzten Triebkraft auszugehen, die das gelöste Gas

wieder aus der Flüssigkeit austreibt. Dieser Vorgang wurde von [80] bereits simulativ untersucht und ist schematisch in Abbildung 3.12 dargestellt. Die beschriebene,

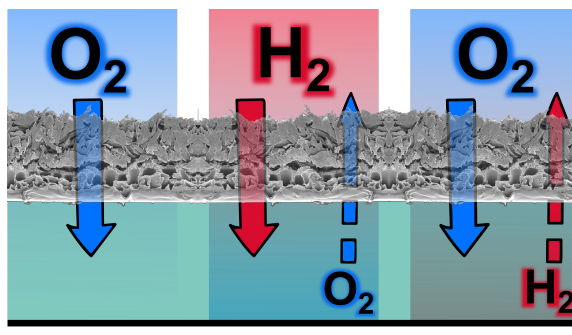


Abb. 3.12.: Schematische Darstellung der Kreuzkontamination, angepasst aus [188].

unbeabsichtigte Entsättigung der Flüssigphase des Membranreaktors, welche auch als Kreuzkontamination bezeichnet wird, ist aus diesem Grund Schwerpunkt der experimentellen Untersuchungen des folgenden Abschnitts.

Die mit Hilfe der elektrochemischen Sensoren ermittelten Konzentrationen an den Sensorpositionen ④, ⑥ und ⑧ entlang der Länge des Flüssigkeitskanals des Membranreaktors sind in Abbildung 3.13 für die Entsättigung und Sättigung des wässrigen Reaktionsmediums mit H_2 und O_2 dargestellt. Die an Position ④ gemessene Flüssigkeit hat acht, die an Position ⑥ zwölf und die an Position ⑧ sechzehn Nachsättigungsstellen durchlaufen. Alle erhaltenen Konzentrationsprofile folgen dem erwarteten Trend abnehmender Konzentrationen während der Entsättigung, beziehungsweise dem steigender Konzentrationen während der Sättigung mit zunehmender Entfernung vom Kanaleinlass. Die H_2 -Transmembranströme übersteigen die entsprechenden O_2 -Transmembranströme. Dies ist hauptsächlich auf die höhere Diffusivität der Komponente in der flüssigen Phase zurückzuführen, während die etwas höhere Permeanz der Membran für H_2 eine zusätzliche, aber untergeordnete Rolle spielen dürfte. Die Konzentration von gelöstem H_2 (O_2), die an dem Sensor gemessen wird, der dem Kanalauslass am nächsten liegt (Sensor ⑧, Abbildung 3.6), ist im Vergleich zur vollständig gesättigten Flüssigkeit, die während der Entsättigungsexperimente in das System eintritt, um 51 % (26 %) verringert, während die Sättigung im Vergleich zur ungesättigten Flüssigkeit während der Referenzsättigungsexperimente auf 57 % (18 %) erhöht ist. Daraus lässt sich schließen, dass die transmembranen H_2 - und O_2 -Ströme während der Sättigungs- und Entsättigungsprozesse in der gleichen Größenordnung liegen.

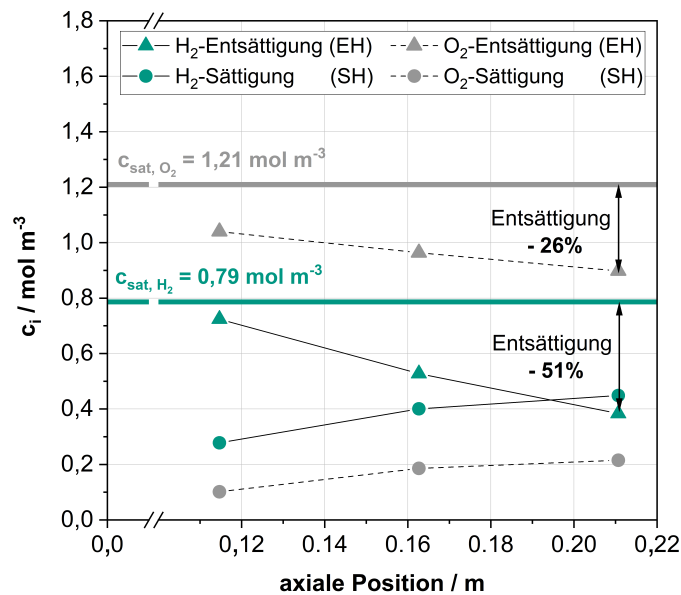


Abb. 3.13.: H₂ und O₂-Konzentrationen im Flüssigkeitskanal an Sensorpositionen ④, ⑥ und ⑧, bestimmt während (Ent-)Sättigungsversuchen unter den Tabelle 3.1 zu entnehmenden Versuchsbedingungen, angepasst aus [188]; die Sättigungskonzentrationen von H₂ und O₂, $c_{\text{sat},i}$, sind durch eine durchgezogene Linie markiert und wurden über das Henry Gesetz berechnet. Linien zwischen den Messpunkten dienen der optischen Orientierung und repräsentieren keine gemessenen Datenpunkte.

Als Konsequenz ergibt sich hieraus, dass – in Übereinstimmung mit vergleichbaren Untersuchungen in [78] – eine kontinuierliche Spülung der Gasseite der Membran mit dem entsprechenden Gas unabdingbar ist, um eine Akkumulation der jeweils anderen Gasspezies im Gaszufuhrkanal zu vermeiden. Für den Gesamtprozess bedeutet dies einen hohen Bedarf an O₂. Dieser Bedarf könnte durch eine zyklische Rückführung des aufbereiteten Abgases gesenkt werden.

3.3. Prozessüberwachung: Untersuchungen zur stabilen Anwendung elektrochemischer Sensoren in verfahrenstechnischen Anlagen

Für die Umsetzung des in Abschnitt 3.1 vorgestellten Prozesses sind elektrochemische Sensoren für die *in situ* Detektion der Edukte H₂ und O₂, sowie des Produktes H₂O₂ vorgesehen. Die in Abschnitt 2.5 nach ihrem Funktionsprinzip theoretisch vorgestellten

elektrochemischen Sensoren wurden in Abschnitt 3.2.3 für die separate Messung von H_2 und O_2 genutzt. Für die Überwachung des Gesamtprozesses der Direktsynthese von H_2O_2 ist es jedoch notwendig auch die Konzentration an H_2O_2 präzise und verlässlich bestimmen zu können. Wie in der Beschreibung des anvisierten Prozesses in Abschnitt 3.1 außerdem beschrieben, sollen die elektrochemischen Sensoren für die automatisierte Prozessüberwachung verwendet werden. Aus diesem Grund beschäftigt sich das nachfolgende Kapitel mit der Untersuchung der stabilen Nutzung elektrochemischer Sensoren in verfahrenstechnischen Anlagen. Der Vergleich wiederholter *in situ* Kalibrierungen der elektrochemischen Sensoren bezüglich H_2O_2 diene hierbei als Maß für die stabile Integrierbarkeit der Sensoren auf dem aktuellen Entwicklungsstand in den entworfenen Prozess.

3.3.1. Methode zur Untersuchung der stabilen Anwendung elektrochemischer Sensoren in verfahrenstechnischen Anlagen

Zur parallelen Bestimmung von H_2 -, O_2 - und H_2O_2 -Konzentrationen über chronoamperometrische Messverfahren werden, wie in Abschnitt 2.5 bereits beschrieben, elektrische Potentiale unterschiedlicher Höhen genutzt. Da die Stromantworten der parallel untersuchten Analyten bei den genutzten Potentialen nicht selektiv für jeweils einen Analyten sind, ist für die Anwendung des von Urban *et al.* entwickelten Verfahrens eine Kalibrierung der einzelnen Analyten bei allen angelegten Messpotentialen notwendig [79].

Für die Untersuchung der Kalibrierwiederholbarkeit wurden vier elektrochemische Sensoren, A bis D, gleichzeitig jeweils zwei Mal in dem in Abbildung 3.14 zu sehenden Prüfstand für den Nachweis von H_2O_2 kalibriert. Der Aufbau des Teststandes ist an den in [194] vorgestellten Aufbau angepasst, wobei die mikrostrukturierte Reaktorzelle durch spezielle, intern gefertigte und in Reihe geschaltete Messzellen ersetzt wurde. Die vier untersuchten Sensoren A bis D wurden der Reihe nach in die in Abbildung 3.14 markierten Messzellen 1 bis 4 eingebaut. Der in Abbildung 3.14 gezeigte Aufbau ermöglicht die Dosierung einer blasenfreien Reaktionsmischung. Mit Hilfe von Schwebekörperdurchflussmessern (DK800/N und DK800/PV, KROHNE GmbH, Duisburg, Deutschland) können zwei mit Lösungsmittel gefüllte Vorlagebehälter mit N_2 vorgesättigt werden. Die Flüsse des Lösungsmittels durch die Sensorzellen wurden über zwei Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (englisch: high performance liquid

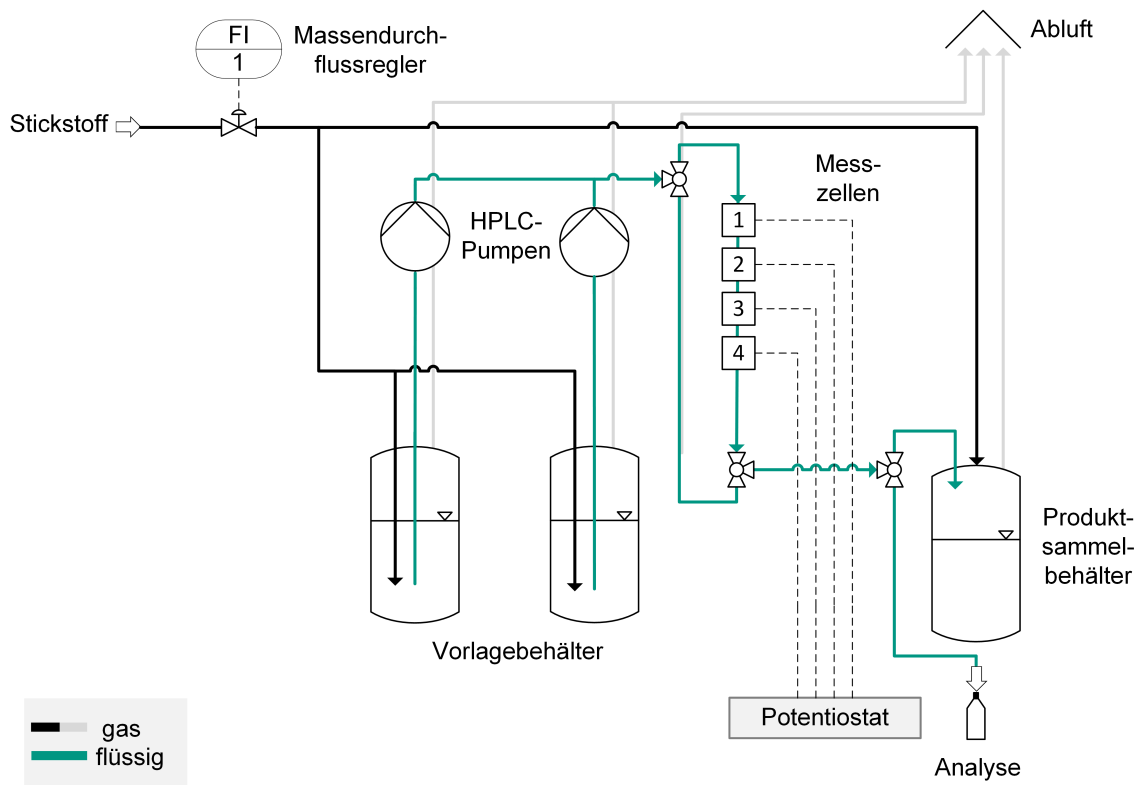


Abb. 3.14.: Prozessschema des Aufbaus zur Testung der Kalibrierung der elektrochemischen Sensoren.

chromatography) (HPLC)-Pumpen (BlueShadow 40P, KNAUER Wissenschaftliche Geräte GmbH, Berlin, Deutschland) gesteuert. Vor Eintritt in die erste Sensorzelle werden die beiden Flüssigkeitsströme in einem T-Stück zusammengeführt. Die Verrohrung der Anlage bestand aus rostfreiem Stahl. Vor der Verwendung wurden die mit dem Lösungsmittel in Kontakt stehenden Metallteile des Aufbaus nach dem in [195] beschriebenen Verfahren mit Salpetersäure passiviert.

Abbildung 3.15 zeigt die für die *in situ* Kalibrierungen der elektrochemischen Sensoren verwendeten Messzellen. Diese bestanden aus einem flüssigkeitsführenden Kanal, sowie einem Aufnehmer für die Sensoren. Die verwendeten elektrochemischen Sensoren glichen den in [79] vorgestellten. Bei höheren H_2O_2 -Konzentrationen empfiehlt sich die Verwendung einer Diffusionsbarriere auf den Elektroden, da so das Sensorsignal über einen größeren Konzentrationsbereich linear abhängig von der jeweiligen Analytkonzentration ist. Da bei vorliegenden Messungen niedrigere H_2O_2 -Konzentrationen in einem engen Bereich betrachtet wurden, wurde auf die als Diffusionsbarriere dienende Poly-(methacrylsäure-2-hydroxyethylester) (pHEMA)-Schicht verzichtet.

Für die Kalibrierung wurden jeweils nacheinander 0,15, 0,35, 0,5 und 1 mM H_2O_2 -

3. Prozessentwicklung

Lösungen im wässrigen Reaktionsmedium (H_2O (DI, MilliQ) + $0,15 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (95-98 %, Sigma Aldrich) + $4 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaBr}$ (Merck)) in einem der Vorlagebehälter für mindestens eine Stunde mit Stickstoff gespült und danach mit einem Volumenstrom von $\dot{V}_L = 5 \text{ mL min}^{-1}$ durch die Messzellen geleitet. Für die Bestimmung des Nullpunktes wurde wässriges Reaktionsmedium ohne die Zugabe von H_2O_2 verwendet. Alle Messungen fanden bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck statt. Nach dem ersten Kalibrierdurchgang wurden die Sensoren aus den Messzellen ausgebaut, mit DI-Wasser gereinigt und über Nacht an der Luft getrocknet.

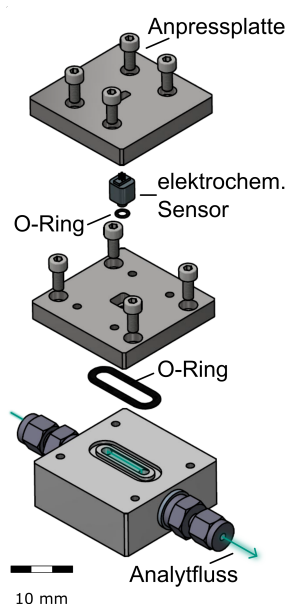


Abb. 3.15.: Darstellung der Messzelle für die Testung der Kalibrierung der elektrochemischen Sensoren als beschriftete Explosionszeichnung.

Zur Ansteuerung der elektrochemischen Sensoren wurde ein vierkanaliger MultiEm-Stat3 Potentiostat (Palmsens B.V., GA Houten, Niederlande) genutzt. Die Potentiale wurden hierbei jeweils gegenüber der Ag/AgBr-Referenzelektrode angelegt. Der Messzyklus bestand aus vier Phasen: In der ersten Phase wurde für 5 s ein Potential von 1 000 mV angelegt, um vor jeder eigentlichen Messung einen definierten, reproduzierbaren Zustand der Elektrode sicherzustellen, vergleiche Vorgehen in [79]. Für jeweils weitere 5 s wurden anschließend Potentiale von 950 mV, beziehungsweise 400 mV angelegt. Im letzten Schritt wurde die Elektrode für 10 s mit einem Potential von -300 mV beaufschlagt. Die gewählten Potentiale orientierten sich hierbei an den in [79] als besonders geeignet für die Detektion der vorliegenden Analyten beschriebenen Potentialen. Eine detaillierte Beschreibung der Wahl der Potentiale ist ebenfalls [79] zu entnehmen. Die Auswertung der Messdaten über mindestens zehn Messzyklen wurde

mit Hilfe eines speziell an der Universität Freiburg entwickelten Python-Protokolls durchgeführt.

3.3.2. Ergebnisse zur Untersuchung der stabilen Anwendung elektrochemischer Sensoren in verfahrenstechnischen Anlagen

In den Graphen in Abbildung 3.16 sind die gemessenen Stromstärken für je zwei Messungen bei den interessierenden, fest angelegten Potentialen 950 mV, 400 mV und -300 mV von vier unterschiedlichen Sensoren (Sensoren A bis D) in Abhängigkeit der H_2O_2 -Konzentration aufgetragen. Die auch als Kalibrierkurven bezeichneten Daten in Abbildung 3.16 (a) zeigen deutlich den für den Nachweis von H_2O_2 genutzten, linearen und sensitiven Zusammenhang zwischen gemessener Stromantwort und im Reaktionsmedium vorhandener H_2O_2 -Konzentration. Die bei einer Konzentration von $0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ gemessenen Stromantworten bei einem angelegten Potential von 950 mV liegen wider erster Erwartungen nicht bei $0 \mu\text{A}$. Grund hierfür ist ein abweichendes Hintergrundsignal bei diesen Messungen, welches auf die Oxidation des Bromids bei diesem Potential zurückzuführen ist [170]. Durch eine individuelle Subtraktion dieses abweichenden Nullpunktsignals und einer entsprechenden Parallelverschiebung der erhaltenen Kalibriergeraden ließen sich diese Abweichungen ausgleichen. Im verwendeten Messprotokoll wird ein Potential von 400 mV angelegt, um über Oxidationsvorgänge H_2 nachweisen zu können. Wie zu erwarten ist in Abwesenheit von H_2 bei diesem Potential keine relevante Stromantwort in Gegenwart von H_2O_2 zu detektieren, siehe Abbildung 3.16 (b). Im späteren chronoamperometrischen Messprotokoll soll O_2 bei einem Potential von -300 mV über den resultierenden Reduktionsstrom nachgewiesen werden. Analog wird auch H_2O_2 bei diesem Potential reduziert. Die bei den verschiedenen H_2O_2 -Konzentrationen entstehenden Stromantworten sind in Abbildung 3.16 (c) aufgetragen. Vergleicht man auch hier wiederum die Kalibrierkurven der unterschiedlichen Messdurchläufe miteinander, ist der lineare und sensitive Zusammenhang zwischen im Reaktionsmedium vorhandener H_2O_2 -Menge und gemessener Stromantwort zu erkennen. Die starke Verschiebung der für eine Konzentration von $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ gemessenen Stromantwort des Sensors B im zweiten Messdurchlauf (siehe Abbildung 3.16 (c)) könnte durch die Störung der Messung durch eine N_2 -Blase verursacht worden sein.

Ein weiterer möglicher Grund für die einzelnen Abweichungen könnte die Geometrie

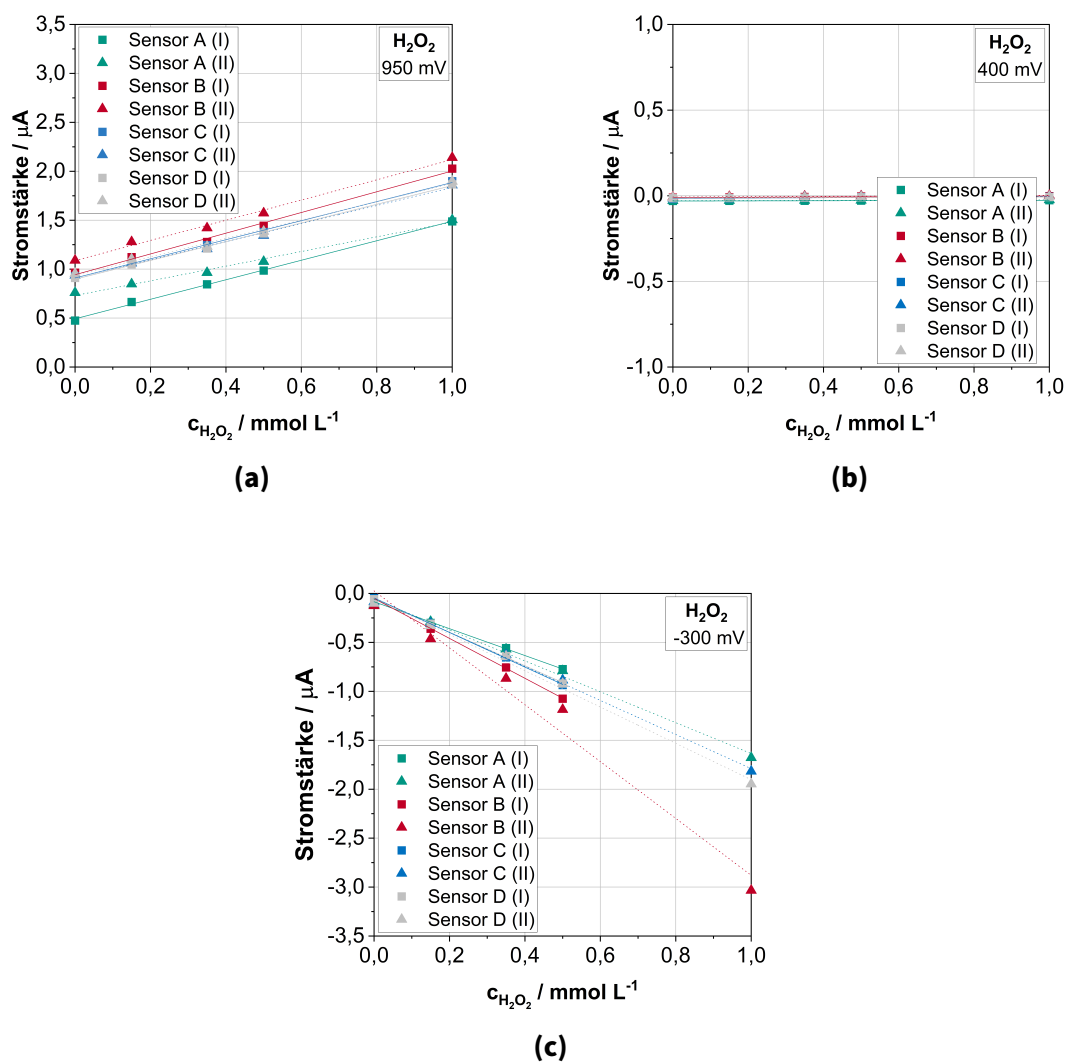


Abb. 3.16.: Wiederholt bestimmte Kalibrierkurven (I und II, rechteckige und dreieckige Markierungen) der elektrochemischen Sensoren A (grüne Markierungen), B (rote Markierungen), C (blaue Markierungen) und D (graue Markierungen) für H_2O_2 bei entsprechenden Potentialen: 950 mV (a), 400 mV (b) und -300 mV (c).

der genutzten Sensorzellen sein. Zwar wurde der das zu analysierende Medium führende Flüssigkeitskanal möglichst ähnlich dem für die Stofftransportuntersuchungen genutzten Reaktionskanal gestaltet, jedoch sind fertigungsbedingte Abweichungen nicht auszuschließen. Hierdurch könnte es zu größeren stehenden Flüssigkeitsvolumina oberhalb der Sensorelektroden gekommen sein, die wiederum zu einer Verzerrung der tatsächlich an der Elektrodenoberfläche vorherrschenden Analytkonzentration geführt haben könnten.

Die reaktionsseitig bedingte, elektrochemisch jedoch komplexe Elektrolytzusammensetzung führen zu einer herausfordernden Messumgebung für die verwendeten Sensoren. Das Vorhandensein mehrerer Gelöstgase bedingt zusätzlich eine vermehrte Blasenbildung im Reaktionsmedium, welche wiederum zu einem Ausfall der Sensoren führen kann, jedoch zum aktuellen Stand weder vorhersagbar noch vermeidbar ist. Aus den vorliegenden Ergebnissen folgt somit, dass eine präzise, reproduzierbare Montage und Justage der Sensoren im Reaktionskanal eine nicht zu unterschätzende Auswirkung auf die Präzision der Messergebnisse hat und die Stabilität der Sensordaten ebenfalls vom Anlagenverhalten abhängig ist. Der Einfluss der die Anlage betreibenden Person, sowie der einzelnen Anlagenkomponenten selbst, zeigen, dass eine automatisierte Überwachung aller drei Analyten über die verwendeten elektrochemischen Sensoren im aktuellen Entwicklungsstadium von Sensoren, Reaktor und Prozessperipherie noch nicht stabil realisierbar ist.

3.4. Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der anvisierte Prozess für die dezentrale Herstellung von H_2O_2 theoretisch vorgestellt und diskutiert.

Für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses ist eine optimale Nutzung der zugeführten Einsatzstoffe wichtig. Außerdem muss der Prozess möglichst sicher gestaltet sein. Um diese beiden Punkte weiter zu verbessern, wurde der Stofftransport an Membranen im vorerst vorgesehenen planaren, mikrostrukturierten Membranreaktor näher untersucht. In einem herkömmlichen *variabler Druck - konstantes Volumen*-Aufbau wurde die Permeanz der Komposit-Polymermembran mit PDMS als aktiver Komponente bezüglich H_2 und O_2 bestimmt. Die abgeleiteten Permeabilitäten bezüglich H_2 von $7,06 \cdot 10^{-13} \text{ mol m}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ beziehungsweise O_2 von $4,49 \cdot 10^{-13} \text{ mol m}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ lagen hierbei in guter Übereinstimmung mit aus der Literatur bekannten Werten für entsprechende Permeabilitäten von PDMS. Über die Methode des *konstanten Drucks - variablen Volumens* konnten Werte für die Permeanz der Membran für Betriebsdrücke von bis zu 25 bar untersucht werden. Weiter wurde ein vereinfachtes, eindimensionales Modell zur mathematischen Darstellung des Stofftransports durch dichte Membranen in Matlab[®] entwickelt und implementiert. Anhand der übereinstimmenden experimentellen Ergebnisse und dem Vergleich mit den modellierten Spezieszusammensetzungen der Permeatströme ließ sich dadurch unterstreichen, dass die Permeanz im untersuchten Bereich unabhängig vom herrschenden Betriebsdruck ist. Zusätzlich wurden Experimente zur qualitativen Bestimmung möglicher Kreuzkontaminationsprozesse

durch die Gegendiffusion der Edukte aus dem Reaktionskanal in die Gaszufuhrkanäle durchgeführt. Anhand der messbaren Abnahmen der Eduktkonzentrationen im im Reaktionskanal geführten, vorgesättigten Fluid von bis zu 51 % konnte gezeigt werden, dass die in der Simulation von Selinsek *et al.* beschriebene Diffusion der Edukte in den gegensätzlichen Gaszufuhrkanal auftritt. Da dies in Anbetracht der eingesetzten Eduktstoffe ein potentiell Sicherheitsrisiko kreiert, wurde eine kontinuierliche Spülung der Gaszufuhrkanäle mit ausreichenden Volumenströmen als Präventionsmaßnahme vorgeschlagen, um die Sicherheit des Prozesses weiter zu erhöhen. Es konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von Membranen den Gesamtstofftransportwiderstand der Gaszufuhr nicht signifikant beeinflusst, weshalb davon auszugehen ist, dass die in Abschnitt 4.1.2 vorgestellte Anordnung geeignet ist, um O₂ in den Reaktionskanal zu dosieren.

Die vorliegenden Ergebnisse bestätigten zusätzlich die Eignung der verwendeten elektrochemischen Sensoren für die *in situ*-Bestimmung von H₂, O₂ und H₂O₂ in wässrigen Reaktionsmedien. Wiederholte Kalibriermessungen mit vier unterschiedlichen Sensor-exemplaren in adaptierten Messzellen bezüglich H₂O₂ deuteten außerdem darauf hin, dass die Stabilität der erzielten Sensordaten zum aktuellen Entwicklungsstand der verschiedenen Komponenten noch stark vom Anlagenverhalten, sowie der Fertigungs- und Justagepräzision der Einheiten, und somit der den Prozess betreibenden Person abhängt. Die Betrachtung der mehrfach durchgeführten Kalibriermessungen legte weiteres Entwicklungspotential an dieser Stelle offen, sodass deutlich wurde, dass die vorherrschenden fluidischen Prozessparameter inklusive Gelöstgase und die Komplexität des Anlagenaufbaus zum aktuellen Stand eine manuelle Prozessüberwachung erfordern.

Da die elektrochemischen Sensoren zur Bestimmung der Reaktionskinetik im wässrigen Medium genutzt werden sollten, wurde Forschungsfrage ③ im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt und der Fokus der weiteren Arbeiten auf die Weiterentwicklung des mikrostrukturierten Membranreaktors gelegt.

Reaktorentwicklung

4

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein Reaktor für die sicher durchführbare Direktsynthese von H_2O_2 in wässrigem Medium bei Umgebungstemperatur und -druck entwickelt werden, der die Reaktion am Katalysator in einer Form ermöglicht, die zu einer hohen Ausbeute und Selektivität führt. Der folgende Abschnitt beschäftigt sich aus diesem Grund zuerst mit der Identifizierung der Rahmenbedingungen für die Geometrie basierend auf den Anforderungen, die sich aus der Reaktionsführung, dem Prozessaufbau und der Fertigungsmethode selbst ergeben. Das sich an diesen Rahmenbedingungen orientierende, entwickelte Design wird anschließend vorgestellt und dient folglich als Ausgangspunkt für den Entwurf der in Abschnitt 4.2 diskutierten strukturierten Katalysatorträger. Zum Abschluss des Kapitels wird die Umsetzbarkeit des in Abschnitt 4.1 entwickelten Reaktorkonzepts in einer Machbarkeitsstudie untersucht und die Ergebnisse werden in den Literaturkontext eingeordnet. Die Einordnung der Betrachtungen aus folgendem Kapitel in die Arbeit ist in Abbildung 4.1 visualisiert.

4.1. Reaktordesign: Ableitung eines additiv fertigbaren Reaktors für die Direktsynthese von H_2O_2

Teile der im Folgenden beschriebenen Anforderungen und Ergebnisse wurden bereits in Döring und Trinkies *et al.* [196] veröffentlicht.

4.1.1. Anforderungen an einen additiv fertigbaren Reaktor für die dezentrale Direktsynthese von H_2O_2

Zur Entwicklung eines additiv fertigbaren Reaktordesigns existieren Anforderungen seitens der Reaktion, der Prozessperipherie und der Fertigung. Da der zu entwickelnde Reaktor adaptiv und modular gestaltet werden sollte, um zum einen individuell an den späteren Einsatzort angepasst werden zu können, zum anderen aber auch geeignet für die Adaption an variable Prozessbedingungen im Entwicklungsstadium sein sollte, wurde die additive Fertigung als Herstellungsmethode festgelegt.

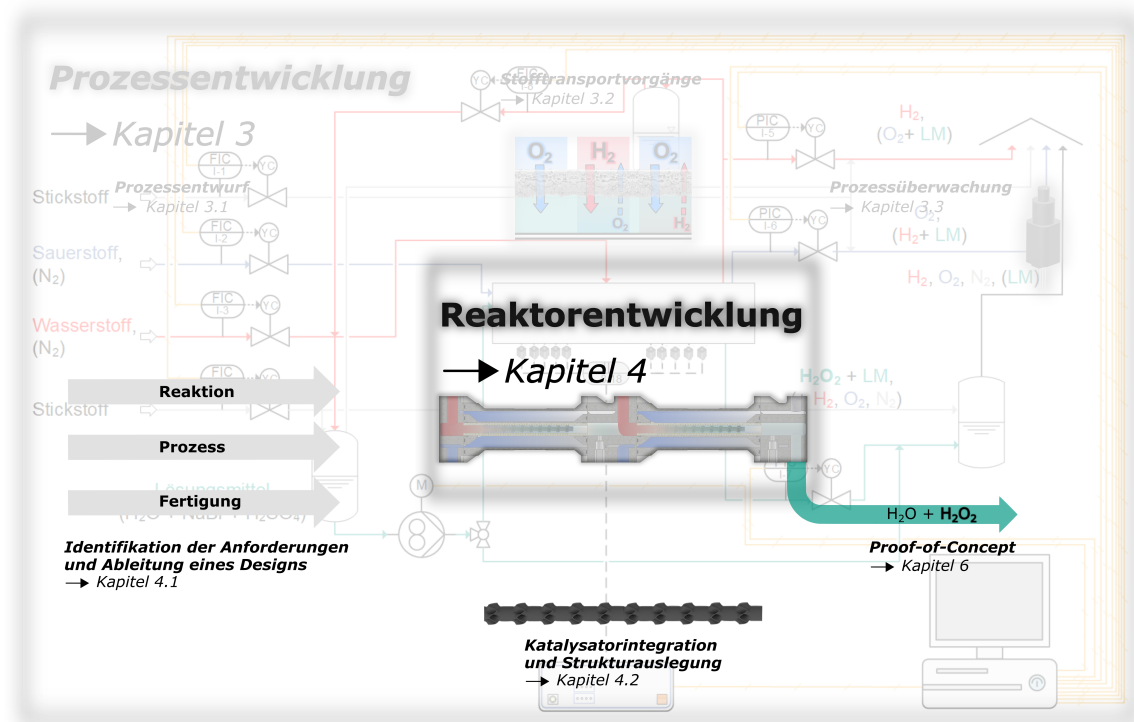


Abb. 4.1.: Schematische Darstellung der in Kapitel 4 bearbeiteten Herausforderungen im Gesamtkontext der vorliegenden Arbeit.

Die Herstellung von Bauteilen über additive Fertigung bietet nicht nur den Vorteil einer hohen Designflexibilität und einer weitestgehenden Unabhängigkeit der anfallenden Fertigungskosten hiervon, sondern auch das Potential der weitreichenden Kosten- und Zeitersparnis im Vergleich zu konventionellen Fertigungsverfahren für komplexe Bauteilgeometrien [123]. In additiven Fertigungsverfahren kann das fertige Design direkt gefertigt werden, ohne den oft zeitintensiven Zwischenschritt der Werkzeugherstellung, wie er in klassischen Herstellungsverfahren oft erforderlich ist [123, 197]. Die wiederkehrenden, anfallenden Material- und Energiekosten, sowie die einmaligen Investitionskosten zur Anschaffung des Druckers, machen bei der additiven Fertigung den Großteil der Kosten aus [197]. Auch entfallen häufig die nachfolgenden Montagekosten und -zeiten, da durch die Freiheit im Design mehrere Komponenten kombiniert und in einem Bauteil integriert werden können [197]. Für die Fertigung von kleineren Losgrößen ist die additive Fertigung aus diesen Gründen besonders gut geeignet [123].

Da kontinuierliche Durchflussverfahren eine einfache Automatisierbarkeit, sowie gute Reproduzierbarkeit und Prozesszuverlässigkeit ermöglichen [198], soll das zu entwickelnde Reaktor-Konzept an diese Art der Prozessführung angepasst werden. Für

die Prozessüberwachung sollen Aufnehmer für entsprechende Sensoren, wie in Abschnitt 2.5 vorgestellt, integriert werden.

Reaktionsseitig müssen die Edukte H_2 und O_2 sicher an einem Edelmetallkatalysator in Kontakt gebracht werden. Um die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre zu verhindern, ist bei der Entwicklung des Designs die räumliche Trennung der Zufuhr von H_2 und O_2 zu beachten. Eine Abdichtung des mit flüssigem Reaktionsmedium gefüllten Reaktionsraums und des gaszuführenden Volumens muss ebenso gewährleistet werden wie eine Abdichtung nach außen, um den Austritt der Edukte in die Umgebung zu verhindern. Das zur Herstellung des Reaktors verwendete Material und vor allem das der mit den Medien in Kontakt stehenden Komponenten, muss chemisch inert sein, um die Reaktion nicht unerwünscht zu beeinflussen. Gleichzeitig muss das Material eine ausreichende Druckbeständigkeit aufweisen, um eine gegebenenfalls eintretende Anpassung an erhöhte Betriebsdrücke und somit höhere Eduktmenge in der Reaktionslösung zu ermöglichen. Für die Anbindung des Reaktordesigns an die Anlagenperipherie müssen entsprechende Verbindungsstücke und Auflageflächen der verbindenden Schraubenköpfe berücksichtigt werden. Hierbei ist wiederum auf die Modularität der einzelnen Komponenten zu achten.

Die Herstellung von Bauteilen mittels additiver Fertigung erlaubt zwar, wie eingangs erwähnt, eine hohe Flexibilität im Design und ermöglicht so in vielen Fällen auch die Kombination von Komponenten in einem Bauteil, die über klassische, subtraktive Fertigungsverfahren separat hergestellt werden müssten [197], gleichzeitig sind aber auch hier, je nach Druckmethode, einige Konstruktionsrichtlinien zu beachten. Die im folgenden angeführten Einschränkungen ergeben sich aus dem gewählten PBF-LB/M-Verfahren und -Drucker. Der genutzte Drucker Realizer 125 (DMG Mori, Bielefeld, Deutschland) besitzt einen nominalen Bauraum von $125 \times 125 \times 200 \text{ mm}^3$, wodurch sich auf Erfahrungswerten basierend eine maximale Bauhöhe von 190 mm für den Reaktor ergibt, da die Höhe der Bauplattform im Entwurf ebenfalls mit berücksichtigt werden muss. Überhänge in der Bauteilgeometrie sind bei mit dem PBF-LB/M-Verfahren additiv zu fertigenden Werkstücken zu vermeiden. Da es an diesen Stellen keinen Kontakt zwischen erstarrtem Material und Bauplatte gibt, kann die Schmelzwärme nicht hinreichend abgeführt werden, wodurch es zu einer Überhitzung der Schmelze kommt, die wiederum unter anderem zu Defekten und Schlackebildung führt, z.B. [199]. Durch diesen limitierten Wärmetransport vom Bauteil zur Bauplatte weisen Überhänge häufig eine mangelhafte Oberflächenqualität und unerwünschte mechanische Eigenschaften auf [200]. Zwar können Überhänge in additiv gefertigten

Bauteilen durch den Einsatz sogenannter Stützstrukturen realisiert werden [201], jedoch müssen diese im Nachhinein meist mechanisch entfernt werden, wodurch ein zusätzlicher Nachbearbeitungsschritt entsteht. Zusätzlich ist eine Entfernung auch an vielen (innenliegenden) Positionen häufig nicht möglich. Außerdem kommt es durch diese Stützstrukturen zu zusätzlichem Materialverbrauch. Eine weitere Möglichkeit zur additiven Fertigung von Strukturen mit Überhängen ist die Reorientierung des Bauteils im Raum über der Bauplatte des Druckers [202]. Hierdurch kann an vielen Stellen das Ausmaß des Überhangs gemindert werden, jedoch ist auch wieder die Größe des maximal zur Verfügung stehenden Bauraums zu beachten. Aus diesen Gründen sind Überhänge mit mehr als 45° im Design zu vermeiden [118]. Auch muss durch das Design des Bauteils gewährleistet werden, dass überschüssiges Pulver vollständig über Öffnungen aus dem Inneren des Bauteils entfernt werden kann [124]. Aufgrund der thermischen Effekte sind große, planare, dünne Wände im Geometrieentwurf zu umgehen [203, 204], um die Deformation aufgrund von Eigenspannungen zu verhindern [124]. Weiter ist auf ein möglichst kleines Bauteilvolumen zu achten, da die anfallenden Fertigungskosten bei der additiven Fertigung mittels PBF-LB/M-Verfahren direkt proportional zu diesem und vor allem der Bauteilhöhe sind. Da nicht alle verfügbaren Werkstoffe für PBF-LB/M-Verfahren geeignet sind, wird die Werkstoffauswahl nicht nur durch die chemische Inertheit, sondern auch durch die Einsetzbarkeit im gewählten Fertigungsprozess bestimmt [124].

4.1.2. Beschreibung des abgeleiteten, additiv fertigmaren Membranreaktor-konzepts

Um die Sicherheit der Kontaktierung der Edukte zu gewährleisten, kommen Membranreaktoren in Distributorkonfiguration in Betracht, die die gezielte Zufuhr gasförmiger Stoffe ermöglichen [205].

Die Reaktion findet in der flüssigen Phase statt, während der Katalysator aber als Feststoff vorliegt. Aus diesem Grund muss ein Weg gefunden werden, den Katalysator in den Reaktor zu integrieren, ohne eine konsekutive, filtrative Abtrennung zu benötigen. Klassischerweise können hierfür Wandbeschichtungen genutzt werden. Da sich hierbei der Katalysator jedoch nur schwer individuell ohne Austausch des gesamten Reaktormoduls auswechseln lässt, beispielsweise nach einer Deaktivierung des Katalysators, wurden strukturierte Katalysatoren als Alternative gewählt. Eine ausführliche Übersicht über diese Form der Katalysatoren wurde bereits in Abschnitt 2.2 gegeben.

Bei der Fertigung metallischer Strukturen mittels PBF-LB/M-Verfahren sind, wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, gewisse Geometrierestriktionen, wie die Umgehung großer planarer Wände, einzuhalten. Deshalb wurde das ursprünglich planare Reaktorkonzept nach Selinsek *et al.* [80] in ein tubuläres Design überführt. Tubuläre Membrandistributoren können in einfachen Aufbauten beispielsweise über adaptierte Schlauch-in-Schlauch-Reaktoren mit bereits bei Umgebungsbedingungen O_2 -durchlässigen [206] Polytetrafluorethylen (PTFE)-Schläuchen realisiert werden [207, 208]. Da ein zerstörungsfreier Austausch der metallischen Katalysatorträger in den Schläuchen ermöglicht werden sollte, ebenso wie die Möglichkeit der Adaption an höhere Betriebsdrücke, wurde dieser Lösungsansatz nicht weiter verfolgt. Die Membran aus einer hydrophoben PDMS-Schicht auf einem tubulären Keramikträger wurde aus diesem Grund in ein an herkömmlichen katalytischen Membranreaktoren, z.B. [209, 210], orientiertes, additiv fertigmares Design integriert. Über kleine Abmaße des Reaktionsraums kann nicht nur sichergestellt werden, dass nur kleine Reaktionsvolumina im System vorhanden sind, sondern auch, dass die kritische Länge, die für das Voranschreiten einer Explosion im Falle eines Unfalls nötig wäre, unterschritten wird [72]. Weiter ermöglichen kleine Abmaße einen kompakten Reaktor und damit einen kleinen physikalischen Fußabdruck. Wie auch in anderen additiv gefertigten Reaktoren [211], wurden Überhänge durch entsprechende Schrägen, beispielsweise an den Flanschen zur Verbindung der einzelnen Module, vermieden.

Abbildung 4.2 zeigt eine schematische Darstellung des entwickelten Reaktorkonzeptes. Das mit H_2 vorgesättigte, flüssige Reaktionsmedium wird über einen Zulaufkanal im *Zulauf*-Modul von oben in den inneren Kanal des *Reaktionskörper*-Moduls geleitet. In diesem befinden sich die Membran und die entwickelten tubulären, katalysatorbeschichteten Strömungselemente. Über die den Rohrkanal umschließende, tubuläre keramische Membran mit aktiver PDMS-Beschichtung kann der im äußeren Gaszufuhrkanal geführte O_2 dem Reaktionsmedium kontrolliert und blasenfrei zugeführt werden.

Die Synthesereaktion findet an der Oberfläche der katalytischen Einsätze statt. Die Konzentration der Edukte und des Produktes im Reaktionsmedium kann über integrierbare elektrochemischen Sensoren jeweils direkt nach dem Reaktionsraum überwacht werden. Im späteren Betrieb besteht die Möglichkeit der Nachsättigung über das *Nachsättigungsmodul*, sollte eine Notwendigkeit über die Sensoren detektiert werden. Über Nachsättigungsstellen können sowohl O_2 (von unten), als auch H_2 (von oben) bei Bedarf dem System zugeführt werden. Die Anordnung der Zu- und Abfuhrstellen für

4. Reaktorentwicklung

Flüssigkeit und Gase sind jeweils so gewählt, dass die Flüssigkeit durch die Schwerkraft unterstützt in das Reaktionsvolumen ein- und auslaufen kann und gleichzeitig ein Eindringen des flüssigen Reaktionsmediums in den H_2 -Nachsättigungszufuhrkanal vermieden wird. Die Sensormessstellen sind jeweils entlang der Flussrichtung vor den Nachsättigungsstellen integriert, um eine Abdeckung einer oder mehrerer Sensorelektroden durch einzelne Gasblasen und somit den Ausfall eines Sensors zu verhindern. Das Produkt verlässt den Reaktor als im Reaktionsmedium gelöste Komponente über einen Auslass an der Unterseite des *Ablauf*-Moduls. Durch den modularen Aufbau lässt sich über das Aneinanderfügen mehrere Reaktormodule eine Membranreaktorkaskade ableiten. Ein seitliches Austreten der Gase aus der Membran an den Kopfstücken

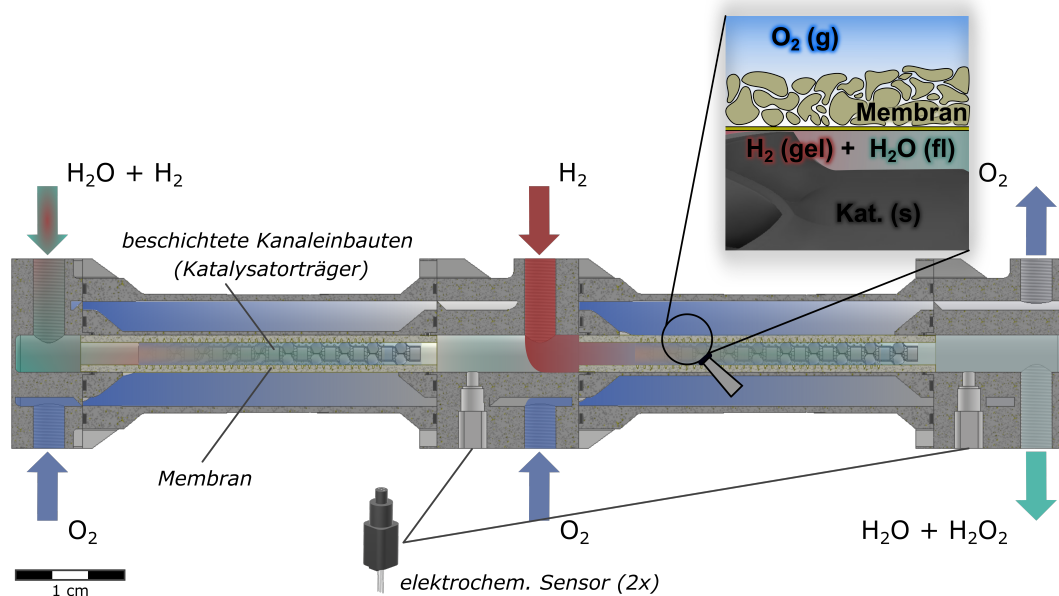


Abb. 4.2.: Schematische Darstellung des abgeleiteten Reaktorkonzeptes, angepasst aus [212]. Über Pfeile sind die Zufuhrstellen der Edukte und des Reaktionsmediums, sowie die Ablaufstelle des Produktes und des überschüssigen Eduktes markiert. Die Farbverläufe verdeutlichen qualitativ die angestrebten, lokalen Stoffzusammensetzungen. Der vergrößerte Ausschnitt dient der Verdeutlichung der vorhandenen Phasen, in denen die Edukte, das Lösungsmittel und der Katalysator vorliegen.

wurde über eine Glasversiegelung der Enden seitens des Herstellers verhindert. Über umschließende O-Ringe wurde dieser Teil vom außenliegenden Gaszufuhrkanal radial abgetrennt. Die Abdichtung zwischen Reaktionskanal und Eduktzufuhrkanal, sowie die Abdichtung des Eduktzufuhrkanals zur Umwelt, wurde über stirnseitige O-Ring-Nut-Paarungen realisiert. Um die Nachbearbeitungsschritte nach der additiven Fertigung

minimal zu halten, wurden nötige Gewinde für den späteren Zusammenbau bereits mitgedruckt. Einzig die notwendigen Dichtflächen und zugehörigen O-Ring-Nuten und -Passungen sind im Nachhinein nachzubearbeiten, um die notwendige Oberflächengüte zu realisieren. Die für die zukünftige Prozessüberwachung integrierten Sensorpassungen wurden analog vorbereitet und spanend nachbearbeitet, um die Wahrscheinlichkeit des Austritts von Gas oder Flüssigkeit durch entsprechend hohe Oberflächenqualitäten weiter zu verringern und sogar auszuschließen. Über eine separate Anpressplatte kann der Sensor im Modul fixiert werden.

4.2. Katalysatorintegration: Optimierte, 3D-gedruckte Freiformkanaleinbauten als Katalysatorträger

Strukturierte Katalysatoren können einen Beitrag zur nachhaltigeren, ressourcenorientierteren Chemie leisten [93], da sie durch die in Abschnitt 2.2 angeführten Eigenschaften die ablaufenden Prozesse verbessern. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit Pd/TiO₂-Beschichtungen auf Freiformkanaleinbauten aus Edelstahl entwickelt.

In einem ersten Schritt wurde die Geometrie dieser Einbauten mit Hilfe von CFD-Simulationen untersucht. Anhand einer Variation der Anzahl an Elementsegmenten wurde die als geeignet identifizierte Geometrie im nächsten Schritt für das vorliegende System bezüglich einer möglichst hohen H₂O₂-Konzentration optimiert. Die optimierten Geometrien wurden mittels additiver Methoden gefertigt und anschließend beschichtet. Zur Herstellung der Pd/TiO₂-Beschichtungen wurden aufbauend auf einer Literaturrecherche ein- und zweistufige Beschichtungsprozesse zur Aufbringung des geträgerten Katalysators entwickelt und untersucht.

Im einstufigen Verfahren wird eine geträgerte Pd-Vorstufe direkt auf das Substrat (hier: SLE) aufgebracht, während bei den zweistufigen Beschichtungsprozessen TiO₂ und die aktive Edelmetallkomponente konsekutiv aufgebracht werden. Beide Verfahren bringen Vor- und Nachteile mit sich, die in Abschnitt 2.2 bereits kurz diskutiert wurden. Zuerst wurde ein einstufiges Tauchbeschichtungsverfahren näher bezüglich Stabilität der erzielten Beschichtungen und Aktivität untersucht. Aufgrund der Ergebnisse dieser Untersuchung und des Vergleichs dieser mit Simulations- und Literaturergebnissen wurde trotz der Nachteile ein zweistufiges Beschichtungsverfahren betrachtet. Auf Basis einer fundierten Literaturrecherche wurden in einem ersten Schritt Methoden zur Aufbringung von TiO₂ betrachtet. Nach Auswahl eines geeigneten Prozesses wurde

die Methode zur Abscheidung der Aktivkomponente weiter untersucht. Hierbei wurde der Fokus auf die erzielbare Produktivität gelegt. Die nach diesen Betrachtungen am besten geeignet erscheinende Beschichtung wurde dann mit Werten aus der Literatur und eigenen Simulationen verglichen. Teile der Ergebnisse dieses Kapitels begründen sich auf den Abschlussarbeiten Düll 2020, Köseoglu 2020, Urbina Puch 2021, Schulz 2021 und Dobratz 2021 und wurden bereits in Trinkies *et al.* [196, 213, 214] veröffentlicht.

4.2.1. Methoden zur Betrachtung und Herstellung der katalytischen Beschichtungen auf additiv gefertigten Kanaleinbauten

4.2.1.1. Aufbau von SLE als Beispiel 3D-gedruckter Freiformkanaleinbauten

Ein tubuläres SLE besteht aus mehreren radial und axial ausgerichteten Strömungsleitschaufeln (SLS) und ebenen Zwischenstück (ZS), die zusammen als Strömungseinheit (U, englisch: unit) (SLU) zusammengefasst werden können. Mehrere SLU sind hierbei in radialer und axialer Richtung angeordnet und bilden das endgültige SLE. Das allgemeine Funktionsprinzip der Geometrien wurde erstmals von Hansjosten *et al.* in [90] für eine Anwendung in Wärmeübertragern vorgestellt, siehe Abschnitt 2.2. Der Aufbau einer SLU aus SLS und ZS ist Abbildung 4.3a und 4.3b zu entnehmen. Abbildung 4.3c stellt exemplarisch ein SLE aus fünf axial und radial angeordneten SLU dar, die Anströmrichtung der Struktur ist hierbei mit einem Pfeil markiert. Bei planaren SLE werden die beschriebenen SLU in alle drei Raumrichtungen eben aneinandergereiht, wie beispielhaft in Abbildung E.1 in Anhang E.1 dargestellt.

4.2.1.2. Numerisches OpenFOAM®-Modell zur Abbildung katalytisch beschichteter Kanaleinbauten in CFD-Simulationen

Der Einfluss der katalytisch beschichteten Kanaleinbauten auf das Strömungsprofil und die Produktkonzentration wurde mit Hilfe des im Folgenden beschriebenen CFD-Modells untersucht. Das beschriebene numerische Modell wurde hierfür in OpenFOAM® implementiert. Der grundlegende Aufbau dieses Modells wurde in Teilen bereits in Trinkies *et al.* [213] veröffentlicht.

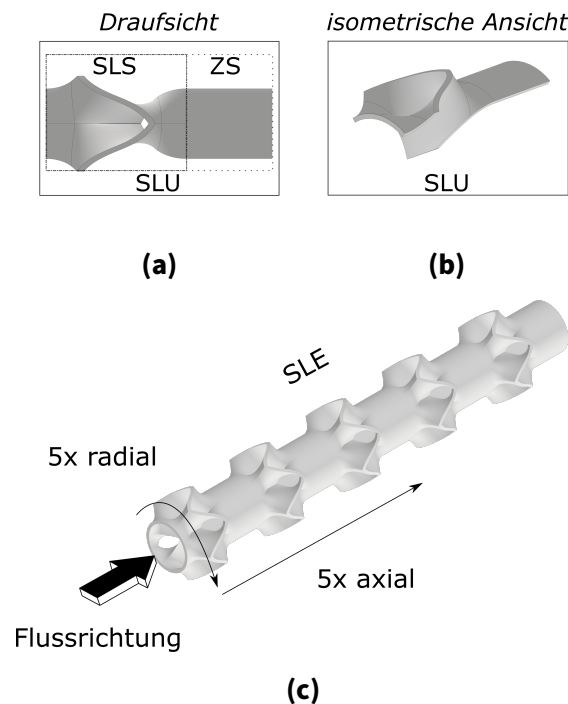


Abb. 4.3.: Schematische Darstellung einer tubulären SLU, bestehend aus SLS und ZS als Draufsicht (a) und in isometrischer Ansicht (b), sowie eines gesamten tubulären SLE aus fünf radial und fünf axial angeordneten SLS mit entsprechenden ZS (c), angepasst aus [196] Die spätere Anströmrichtung ist durch einen Pfeil gegeben.

Aufbau des numerischen Modells Während im realen System drei Phasen, nämlich durch die separaten Reaktionskanäle strömendes gasförmiges O_2 (und je nach Konfiguration H_2), eine feste Membran und der feste Katalysator – aufgebracht auf SLE –, sowie das flüssige Reaktionsmedium vorhanden sind, wurde für die numerische Simulation ein Einphasenmodell verwendet. In diesem sollten lediglich die flüssige Phase mit den gelösten Reaktionspartnern (H_2 , O_2) und dem Produkt (H_2O_2) aufgelöst werden. Die Membran und die Katalysatorbeschichtung wurden somit als Systemgrenzen betrachtet. Dies verringerte die Komplexität und die benötigte Laufzeit der Simulation, da die Auflösung dieser dünnen Strukturen mit Dicken im Mikrometerbereich im Vergleich zu den Abmessungen des Flüssigkeitskanals im Millimeterbereich vermieden wurde. Weiter wurde angenommen, dass die zugeführten Gasphasen in ihrer Zusammensetzung konstant bleiben, auch bei einer möglichen Kreuzkontamination des H_2 -Gaskanals mit O_2 durch entsättigendes Gas und umgekehrt. Dies wurde als erfüllt angesehen, solange die Gaszufuhrkanäle ausreichend und permanent mit dem entsprechenden Reingas gespült werden.

Simulationsbedingungen OpenFOAM® bietet einen Finite-Volumen-basierten Rahmen für die Erstellung von benutzerdefinierten numerischen Lösern für kontinuumsmechanische Probleme auf Basis der FVM (siehe Abschnitt 2.6.2) [215].

In der Simulation wurde das Strömungsregime im Fluidkanal als laminar angenommen, da geringe Flüssigkeitsdurchsätze im Bereich von wenigen Millilitern pro Minute sowie Kanalgeometrien im Millimeterbereich verwendet wurden. Eine Überprüfung der Rechtfertigung dieser Annahme fand durch die Berechnung der Reynoldszahl für die betrachteten Simulationsumgebungen statt. Eine detaillierte Aufstellung des Vorgehens ist Abschnitt E.2.1 im Anhang zu entnehmen. Die berechneten Reynoldszahlen lagen mit Werten zwischen 19 für ein leeres Rohr und 75 für einen rechteckigen Kanal bei den interessierenden Bedingungen weit unter der häufig als Obergrenze gesetzten kritischen Re von 2300, weshalb diese Annahme als gerechtfertigt betrachtet wurde. Das untersuchte System wurde als isotherm bei einer konstanten Temperatur von 298,15 K angesehen. Da der Hauptbestandteil des Reaktionsmediums aus flüssigem Wasser besteht, wurde die Strömung als inkompressibel angenommen.

Die Konzentrationen an gelöstem H_2 und O_2 sind durch die Sättigungskonzentrationen der Edukte bei dem entsprechenden Systemdruck limitiert. Dadurch war zu erwarten, dass die Größenordnung der Produktkonzentration, dem H_2O_2 , in einer ähnlichen Dimension vorzufinden ist. Aufgrund dieser niedrigen Konzentrationen der gelösten Stoffe wurde das Reaktionsmedium als stark verdünnt betrachtet. Auf diesen Annahmen basierend wurde darauf geschlossen, dass weder das sich ausbildende Strömungsprofil, noch die Diffusionswege der einzelnen gelösten Reaktionspartner durch das Vorhandensein der Edukte und des Produktes beeinflusst werden. Die einzelnen Edukt- und Produktkonzentrationen wurden in der Simulation deshalb als passive Skalare behandelt. Als passive Skalare werden Größen bezeichnet, die aufgrund des konvektiven und diffusiven Flusses durch das betrachtete Gebiet transportiert werden, ohne dabei andere Größen wie Geschwindigkeit und Druck zu beeinflussen. Hierzu gehören somit auch die Enthalpie und die Konzentration [216].

Material- und Transporteigenschaften Die der in der Simulation angenommenen Umgebungstemperatur von 298,15 K entsprechenden Transport- und Materialeigenschaften sind in Tabelle 4.1 gelistet.

Während das Hinzufügen der Additive H_2SO_4 und $NaBr$ die H_2O_2 -Produktionsrate deutlich verändert, wurde ihr Einfluss auf die Fließeigenschaften des wässrigen Reaktionsmediums vernachlässigt, weshalb diese Spezies in der Simulation nicht weiter berücksichtigt wurden. In ähnlicher Weise wurde aufgrund der niedrigen Konzen-

Tab. 4.1.: In der Simulation angenommene Materialeigenschaften bei 298,15 K: Fick'sche Diffusionskoeffizienten $D_{\text{Fick}, i, \text{H}_2\text{O}}$, kinematische Viskositäten ν , Henry-Konstanten H und Membranpermeanzen \mathcal{P}_i .

Eigenschaft	Einheit	H ₂	O ₂	H ₂ O ₂	H ₂ O	Referenz
$D_{\text{Fick}, i, \text{H}_2\text{O}}$	$10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	3,89	2,49	2,30	-	[80]
ν	$10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	-	-	-	8,93	[191]
$H_{i, \text{H}_2\text{O}}$	$10^{-6} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$	7,80	12,00	-	-	[217]
\mathcal{P}_i	$10^{-7} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$	1,77	1,12	0	0	vorliegende Arbeit

trationen an gelösten Stoffen, wie zuvor begründet, angenommen, dass die gelösten Spezies H₂, O₂ und H₂O₂ die Fluideigenschaften nicht verändern, weshalb nur die binäre Diffusion der einzelnen gelösten Stoffe in dem flüssigen Reaktionsmedium, wie sie durch das Fick'sche Diffusionsmodell beschrieben wird, betrachtet wurde. Das Henry Gesetz, formuliert in Gleichung A.1, wurde verwendet, um die Partialdrücke der Gase mit den entsprechenden Sättigungskonzentrationen in der flüssigen Phase in Beziehung zu setzen. Das einfache LDM wurde zur Modellierung des transmembranen Speziestransports genutzt. Die experimentell bestimmten Membranpermeanzen für H₂ und O₂ (vorgestellt in Abschnitt 3.2.2.1) wurden an entsprechender Stelle im Modell implementiert. Die Permeanz der hydrophoben Membran wurde für H₂O und H₂O₂ auf Null gesetzt.

Die charakteristischen Eigenschaften der Katalysatorschicht wurden Literaturquellen entnommen. Die Katalysatorschicht wurde mit einer Dicke von 4 μm angenommen und typische Werte von 0,4 und 6 für die Porosität ε beziehungsweise Tortuosität der Schicht angesetzt [218]. Die Dichte der Beschichtung wurde zu $1\,320 \text{ kg m}^{-3}$ berechnet. Diese wurde mit Hilfe der Porosität der Katalysatorschicht und der Dichte des Substrats nach Gleichung A.2 abgeleitet.

Adaptiertes reaktionskinetisches Modell Da die Gesamtkinetik der Direktsynthese von H₂O₂ an einem 1 wt.-% Pd/TiO₂-Katalysator in einem rein wässrigen Reaktionsmedium, das $0,15 \text{ mol m}^{-3}$ H₂SO₄ und 4 mol m^{-3} NaBr enthält, bei atmosphärischen Bedingungen noch nicht bestimmt ist, stützte sich die numerische Simulation auf die Verwendung eines kinetischen Modells für ein System, das der spezifischen Kombination von Katalysator und Reaktionsmedium stark ähnelt. Verschiedene Gruppen haben sich mit den einzelnen Reaktionsschritten befasst, die das Gesamtreaktionsnetzwerk der Direktsynthese von H₂O₂ beschreiben und die an Pd-Katalysatoren

in wässrigen Reaktionsmedien ablaufen. Eine Übersicht ist in Tabelle D.2 im Anhang gegeben. Diese Arbeit stützt sich auf das kinetische Geschwindigkeitsmodell, das von Voloshin *et al.* entwickelt wurde [219–222]. Die Autoren bestimmten die Kinetik der direkten Bildung sowie der Zersetzung und Hydrierung von H_2O_2 an einem 2 wt.-% Pd/SiO₂-Katalysator, während die direkte Bildung von H_2O nicht isoliert werden konnte, aber mit 10 ppm (0,097 mol m⁻³) NaBr im flüssigen Reaktionsmedium insbesondere bei niedrigen Umsätzen der Edukte als vernachlässigbar eingestuft wurde. Außerdem wurde herausgefunden, dass die Zersetzungsreaktion in Gegenwart von 10 ppm NaBr und 1 wt.-% (102 mol m⁻³) H_2SO_4 vollständig unterdrückt wurde. H_2 -Partialdrücke bis zu 2 bar und O_2 -Partialdrücke bis zu 4 bar, Eduktkonzentrationen von 1,56 mol m⁻³ (H_2) und 4,8 mol m⁻³ (O_2) entsprechend, wurden untersucht. Da eine Extrapolation auf höhere H_2 - und O_2 -Gehalte weder experimentell verifiziert werden konnte, noch dieses Vorgehen ratsam wäre (wie das kinetische Ratenmodell mit beispielhafter Extrapolation in Abbildung D.3 im Anhang veranschaulicht), wurden in den vorliegenden Simulationen Partialdrücke der Edukte von maximal 2 bar berücksichtigt. Die verwendeten Ausdrücke der kinetischen Raten r der Bildungs- und Hydrierungsreaktion, basierend auf Voloshin *et al.* [219–222], sind in Gleichungen 4.1 und 4.2 dargestellt. Die zugehörigen kinetischen Parameter können Abschnitt D.3.3 im Anhang entnommen werden. Die Gleichungen geben den Zusammenhang der molaren Spezieskonzentrationen c des Stoffes i , sowie der auf kinetischen Geschwindigkeitskonstanten und Sorptionsgleichgewichtskonstanten basierenden Variablen wieder. Die mit * gekennzeichneten Variablen entsprechen der an die Anforderungen der Simulationsumgebung angepassten Form. Hierfür wurden Einheiten entsprechend umgeformt und die in den Originalausdrücken verwendeten Partialdrücke durch die der Flüssigphase entsprechenden Konzentrationen über das Henry Gesetz ersetzt.

$$r_{\text{hydrogenation}} = \frac{k_{\text{h}}^* c_{\text{H}_2} c_{\text{H}_2\text{O}_2}}{[1 + (K_{\text{H}_2,\text{h}}^* c_{\text{H}_2})^{1/2} + (K_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{h}}^* c_{\text{H}_2\text{O}_2})^{1/2}]^4} \quad (4.1)$$

$$r_{\text{formation}} = \frac{k_{\text{f}}^* c_{\text{H}_2} c_{\text{O}_2}}{\left[1 + K_{\text{H}_2,\text{f}}^* c_{\text{H}_2} + K_{\text{O}_2,\text{f}}^* c_{\text{O}_2}\right]^2} \quad (4.2)$$

Abgebildete Geometrien und Konfigurationen Bei der simulativen Betrachtung der Reaktoreinbauten wurden folgende unterschiedliche Schwerpunkte gesetzt:

- **[SMvsSLE]**: Vergleich herkömmlicher statischer Mischer (SM) mit Freiformkanaleinbauten (hier: SLE)

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde sowohl der Druckverlust entlang des Strömungskanals näher betrachtet, als auch der Einfluss der Geometrie auf die erzielbaren Produktkonzentrationen in einer definierten Konfiguration mit einer Eduktzufuhr über eine Membran beleuchtet.

- **[GeoMem]**: Ableitung einer idealen Geometrie für den Einsatz in einem tubulären, additiv fertigen Membranreaktor

Zur Herleitung einer durch Parametervariation optimierten Geometrie der SLE an das adaptierte, tubuläre Membranreaktordesign wurden Simulationen mit katalytisch beschichteten Einbauten durchgeführt. Der eigens entwickelte Solver wurde in diesem Kontext in einem reaktionsfreien System validiert.

- **[ModCoat]**: Entwicklung eines Modells zur Beurteilung der in einem Rohrreaktor untersuchten Beschichtungen auf Freiformkanaleinbauten (hier: SLE)

Zur gesonderten Betrachtung der hergestellten Beschichtungen wurden Simulationen mit katalytisch beschichteten Einbauten in einem der Testumgebung entsprechenden Rohr durchgeführt.

Zur besseren Wiedererkennung der Betrachtungen im weiteren Verlauf wurden die einzelnen Fälle mit Kurzformen als Nomenklatur versehen.

Das zu vernetzende Gebiet wurde je nach Fokus der Betrachtung für die unterschiedlichen Simulationsfälle angepasst. Zusätzlich zu den abzubildenden geometrischen Abmaßen wurden in den Simulationen die hydrodynamischen Entwicklungslängen an Ein- und Auslass berücksichtigt. Die Entwicklungslänge einer laminaren Strömung gibt die Distanz vom Einlass des Strömungsgebietes bis zu der axialen Position an, an der die Mittelliniengeschwindigkeit 99 % der vollentwickelten Geschwindigkeit erreicht hat [223].

Berechnungsdomäne zur Betrachtung des Einfluss der Einbaugeometrie von SLE und herkömmlichen statischen Mixern

Die Simulationsdomäne zur Untersuchung des Geometrieinflusses von SLE und herkömmlicher statischer Mischer bestand aus einem rechteckigen Kanal, der die mikrostrukturierten Einsätze enthielt. Der für die Betrachtungen verwendete Kanal hatte eine Breite von 6 mm, eine Höhe von 1,97 mm und eine Länge von 44,5 mm. Zusätzliche Einlass- und Auslasszonen von jeweils 11 mm Länge wurden integriert, um eine vollständig entwickelte Strömung am Anfang des Berechnungsraumes zu gewährleisten. Diese Zonen entsprachen der

maximal zu erwartenden hydrodynamischen Entwicklungslänge. Eine detaillierte Beschreibung zum Vorgehen für die Berechnung der hydrodynamischen Entwicklungslänge ist Abschnitt E.2.3 im Anhang zu entnehmen. Als Membrankonfiguration wurde eine alternierende Anordnung von je 2 mm breiten Membranpatches zum Eintrag von H_2 und O_2 in das vorgesättigte Reaktionsmedium mit einem jeweiligen Abstand von 1,27 mm gewählt.

Berechnungsdomäne zur Entwicklung eines Modells zur Beurteilung der in einem Rohrreaktor experimentell untersuchten Beschichtungen auf Freiformkanaleinbauten

Weiter wurde ein Modell für die spätere Bewertung der über Experimente bestimmten Produktivitäten der Beschichtungen adaptiert. Da die physischen Experimente in einem klassischen Rohrreaktor stattfanden (vgl. Abschnitt 4.2.3), wurde die Membran im Rahmen dieser simulativen Untersuchungen nicht abgebildet. Der Stoffeintrag der Edukte wurde hierbei über die Einlassströmung sichergestellt, die als mit H_2 und O_2 vorgesättigtes Reaktionsmedium definiert wurde. Das die SLE umgebende Volumen wurde, den später realen Abmaßen entsprechend, über ein Rohr der Länge 50 mm mit einem Innendurchmesser von 7 mm definiert. Die benötigte und in Abschnitt E.2.3 berechnete Entwicklungslänge wurde hierbei schon berücksichtigt. Die analytische Lösung der Berechnung der Entwicklungslänge wurde für diesen Fall außerdem mit einer einfachen Strömungsbetrachtung abgeglichen. Die Ergebnisse hierzu finden sich ebenfalls in Abschnitt E.2.3. Das betrachtete SLE bestand aus fünf axial angeordneten und fünf radial angeordneten SLU. Hierdurch ergab sich eine ZS-Länge von 3 mm. Der resultierende ZS-Außendurchmesser betrug dabei 4,25 mm, der SLS-Außendurchmesser 6,2 mm.

Berechnungsdomäne zur Ableitung einer optimierten Geometrie eines tubulären SLE

Um eine für den entwickelten Membranreaktor adaptierte Geometrie eines SLE abzuleiten, wurde in ersten Untersuchungen als betrachteter Raum ein Rohr des Durchmessers 6,9 mm und der Länge 50 mm gewählt. Zusätzlich zur eigentlichen Länge der Struktur wurde hier ebenfalls die hydrodynamische Entwicklungslänge von je 15 mm berücksichtigt. Die analoge Berechnung ist ebenfalls Abschnitt E.2.3 im Anhang zu entnehmen.

Der O_2 -Eintrag in das vorgesättigte Reaktionsmedium fand hierbei über die Membranabschnitte statt. Zu Beginn der Einlauflänge wurde in allen Konfigurationen eine dem Druck entsprechende Vorsättigung des Reaktionsmediums angenommen, um die mathematische Implementierung weiterhin zu ermöglichen. H_2 wurde dem Reaktions-

system über das vorgesättigte Reaktionsmedium über den Einlass zugeführt. An den Nachsättigungsstellen wurde das Reaktionsmedium mit dem Edukt nachgesättigt.

Solverbeschreibung: DSFoam Für die vorliegenden CFD-Simulationen der Strömung in einem mikrostrukturierten Membranreaktor für die Anwendung der Direktsynthese von H_2O_2 wurde ein speziell angepasster Löser, **DSFoam**, in die existierende OpenFOAM®-Umgebung implementiert. Abbildung 4.4 illustriert das Löser-Vorgehen in einem vereinfachten Flussdiagramm. Der Löser wurde aufbauend auf den beiden Standard-Lösern **simpleFoam**, einem stationären Löser für inkompressible, turbulente Strömungen, und **scalarTransportFoam**, einem stationären oder transienten Löser für passiven skalaren Transport, entwickelt. Zur Verbesserung der Löser-Leistung, wurden unter der Annahme, dass die Konzentrationen als passive Skalare abgebildet werden können, sogenannte „Flags“ implementiert. Diese ermöglichen einen gesteuerten Wechsel von Strömungs- zu Konzentrationsfeldberechnungen, sobald die Residuen des Drucks und der Geschwindigkeit unter eine nutzerdefinierte Schwelle, das Konvergenzkriterium, gefallen sind.

Als Konvergenzkriterium wurde ein Residuum von $1 \cdot 10^{-6}$ für die Geschwindigkeit und von $1 \cdot 10^{-8}$ für den Druck gesetzt. In Abbildung E.4 im Anhang ist der Residuenverlauf einer Simulation über die Anzahl an Iterationen beispielhaft gegeben. Der „Umschaltzeitpunkt“ zwischen den genannten Lösern ist hier deutlich zu sehen.

Vor der Lösung der Speziestransportgleichungen der Reaktionsparameter H_2 , O_2 und H_2O_2 erfolgt die Berechnung des Quell- und Senkenterms auf der katalytischen Oberfläche der jeweiligen Reaktoreinbauten. Hierfür wurde eine Neumann Randbedingung mit dem Namen **catWall**, abgeleitet aus der OpenFOAM®-Klasse **fixedGradientFvPatchFields**, in Anlehnung an die OpenFOAM®-Standardrandbedingung **gradientEnergy** implementiert.

Bei jedem iterativen Lösungsschritt wurden zunächst die Quellen der Reaktion an jeder **catWall**-Grenzfläche in Bezug auf die entsprechende Oberfläche gemäß der vorgegebenen Reaktionskinetik, den Beschichtungseigenschaften und den Reaktionsbedingungen berechnet. Im Falle einer relativ langsamen Diffusion von Edukten und Produkten innerhalb der Katalysatorbeschichtung unterliegt die chemische Umsetzung den Beschränkungen des Stofftransports. Eine rechnerische Abschätzung hierzu findet sich in Anhang D.1. Um diese mögliche Diffusionsbeschränkung zu berücksichtigen und gleichzeitig den Fall zu vermeiden, ein Randwertproblem an jeder katalytischen Fläche direkt in OpenFOAM® lösen zu müssen, wurden zweidimensionale Nachschlagetabellen genutzt. Diese wurden von der OpenFOAM®-Klasse **interpolation2Dtable** bereitgestellt.

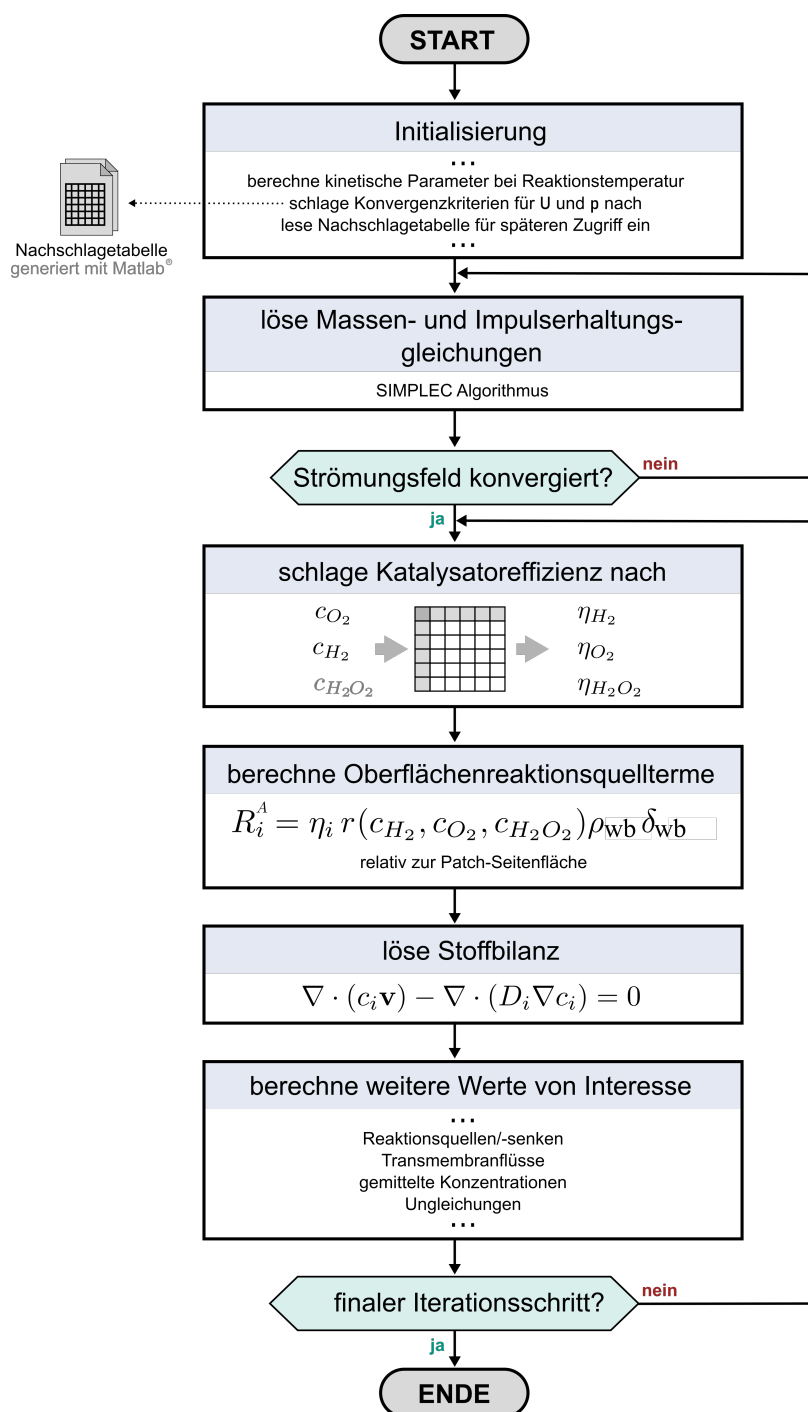


Abb. 4.4.: Vereinfachtes Ablaufdiagramm des angepassten OpenFOAM®-Lösers.

Hierbei dienen die Produktkonzentrationen der Auswahl der geeigneten Nachschlagetablenseite aus einem Satz Dateien, während die H₂- und O₂-Konzentrationen als Eingabeparameter für die Tabelle verwendet wurden, um die Katalysatorwirkungsgrade η_{H_2} , η_{O_2} und $\eta_{H_2O_2}$ stückweise über lineare Interpolation auf der Grundlage

des bereitgestellten Datensatzes zu bestimmen. Die Tabellen wurden während der Initialisierung aus speziell formatierten Dateien geladen. Diese wurden automatisiert über eine Matlab[®]-Routine kreiert. Die Routine iteriert in Schleifen über eine Konzentrationsliste benutzerdefinierter Größe und löst das in Abschnitt D.2 im Anhang beschriebene Randwertproblem mit Hilfe des Matlab[®]-eigenen Löser `bvp4c` für definierte Reaktionsbedingungen sowie Katalysator- und Beschichtungseigenschaften gemäß des angegebenen reaktionskinetischen Modells. Bei der Auswertung der Erhaltungsgleichung für die Spezies wurden so die `catWall`-Grenzflächenkonzentrationen aus den entsprechenden Werten am Zellschwerpunkt und den zuvor berechneten effektiven Reaktionsraten gemäß Gleichung 4.3 berechnet, vergleiche auch [213].

$$c_{i, \text{gf}} = c_{i, \text{Zent}} + \underbrace{\delta_{\text{gf-Zent}} \left(\frac{R_i^A}{D_i} \right)}_{\nabla(c_{i, \text{ref}})} \quad \text{mit} \quad R_i^A = r_i(c_{\text{H}_2}, c_{\text{O}_2}, c_{\text{H}_2\text{O}_2}) \eta_i(c_{\text{H}_2}, c_{\text{O}_2}, c_{\text{H}_2\text{O}_2}) \rho_{\text{wb}} \delta_{\text{wb}} \quad (4.3)$$

Mit R_i^A ist hierbei die effektive Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit pro Flächeneinheit angegeben. Mit ρ_{wb} und δ_{wb} sind Schüttdichte beziehungsweise Dicke der katalytischen Beschichtung beschrieben. Die Suffixe `Zent` und `gf` stehen für den Schwerpunkt und die Grenzfläche der betrachteten Zelle. Der Abstand zwischen Schwerpunkt und Randfläche der Zelle ist mit $\delta_{\text{gf-Zent}}$ definiert.

Schlussendlich wurde die sich ergebende Stoffbilanz in der in Gleichung 4.4 gegebenen Form gelöst.

$$\nabla \cdot (c_i \mathbf{v}) - \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) = 0 \quad (4.4)$$

Durchführung einer Simulation Im Folgenden werden die benötigten Präprozessingschritte zur Durchführung der Simulation exemplarisch beschrieben. Die allgemeine Ordnerstruktur einer entsprechenden OpenFOAM[®]-Berechnung kann Abbildung E.3 im Anhang in einer detaillierteren grafischen Darstellung entnommen werden.

Gittererzeugung Das in Autodesk[®] Inventor[®] erstellte CAD-Modell der SLE wurde hierfür über den Import im STL-Dateiformat als Geometrie zur Erstellung des numerischen Gitters mit OpenFOAM[®]-Vernetzungswerkzeugen verwendet. Das hexaedrische Hintergrundgitter wurde mit dem OpenFOAM[®]-Vernetzer `blockMesh` erstellt. Zur Übertragung der zu simulierenden Geometrie wurde die `snappyHexMesh`-Anwendung genutzt, um die geometrischen Details entsprechend abzubilden und Gebiete mit erwarteten hohen Gradienten über ein besonders feines Gitter zu beschreiben. Da Massendifusionsprozesse in der Regel weitaus höhere Anforderungen an die Gitterauf-

lösung stellen als klassische, strömungsmechanische Vorgänge, gilt die Empfehlung mindestens drei Zellschichten in der Konzentrationsgrenzschicht zu berücksichtigen, um die Konzentrationsgradienten und verbundenen Stofftransportvorgänge korrekt aufzulösen [224]. Um dieses Kriterium zu erfüllen, wurden im letzten Schritt der Gittergenerierung drei zusätzliche 0,03 mm von den Kanalwänden entfernte Gitterschichten hinzugefügt. Die Dicke der so erzeugten Gitterschicht war geringer als die abgeschätzte Dicke der Konzentrationsgrenzschicht, siehe Abschnitt E.2.2 im Anhang.

Für alle untersuchten Simulationsgebiete wurden nach der Vernetzung ausführliche Gitterunabhängigkeitsstudien durchgeführt. Das entsprechende Vorgehen und die Resultate sind in Abschnitt F.1 im Anhang nachzulesen.

Im nächsten Schritt wurden die sogenannten Patches, Bereiche des Simulationsgebietes, die die semipermeable Membran darstellen, mit den OpenFOAM[®]-Anwendungen `topoSet` und `createPatch` erstellt. Die notwendigen Einträge in das entsprechende Verzeichnis `topoSetDict` wurden hierfür entweder manuell gesetzt oder automatisch mit Hilfe eines python[™]-Skripts erstellt. Ein Ausschnitt des resultierenden numerischen Gitters ist in Abbildung 4.5 beispielhaft zu sehen.

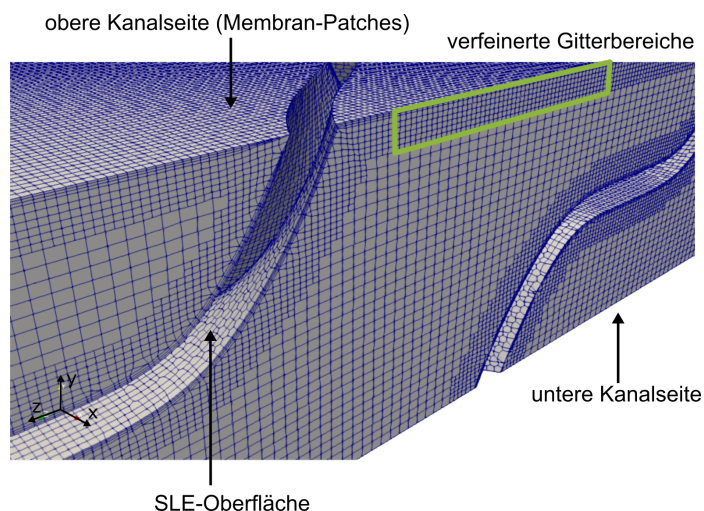


Abb. 4.5.: Beschriftetes Beispiel eines Gitters einer OpenFOAM[®]-Simulationsumgebung. Grün gekennzeichnet ist ein zur korrekten Abbildung der Massendifusionsprozesse verfeinerter Bereich. Über die Pfeile sind weitere Bereiche von besonderem Interesse zur Orientierung markiert.

Randbedingungen Wie einführend erläutert, wurden im Rahmen der Arbeit unterschiedliche simulative Betrachtungen mit Hilfe des beschriebenen Grundmodells durchgeführt. Diese unterscheiden sich in ihrer Implementierung hauptsächlich – neben der im vorherigen Abschnitt beschriebenen, betrachteten räumlichen Struktur der

Einbauten – durch die Definition der Patches und der entsprechenden Zuordnung der Randbedingungen. Tabelle 4.2 gibt eine Übersicht über die Definitionen der Randbedingungen der Geschwindigkeits-, Druck- und Konzentrationsfelder an den definierten Patches.

Tab. 4.2.: Übersicht der Zuordnung der Randbedingungen der Geschwindigkeits- (\mathbf{u}), Druck- (\mathbf{p}) und Konzentrationsfelder (\mathbf{c}) zu den verwendeten Patches. Der * dient hierbei als Platzhalter für die ergänzende Beschreibung *obere, untere, linke, rechte, innere, äußere* beziehungsweise *Einsatz*.

Patch Name	Randbedingungen		
	\mathbf{u}	\mathbf{p}	\mathbf{c}
Einlass	fixedValue	zeroGradient	fixedValue
Auslass	zeroGradient	fixedValue	zeroGradient
*Wand	noSlip	zeroGradient	zeroGradient
Membran	noSlip	zeroGradient	membraneWall
Wandkatalysator	noSlip	zeroGradient	catWall

Bei `fixedValue` und `noSlip` handelt es sich um Dirichlet-Randbedingungen. Hierbei setzt die `noSlip`-Randbedingung die Geschwindigkeit an der Randfläche zu Null. Die `zeroGradient`-Randbedingung definiert den Gradienten zugeordnete Größen mit Null. `catWall` ist die in Abschnitt 4.2.1.2 bereits eingeführte Neumann-Randbedingung zur Beschreibung der Beschichtung aus Katalysatormaterial. Zur Beschreibung der (Nach-)sättigung des Reaktionsmediums mit den Edukten wurde die Robin-Randbedingung `membraneWall` implementiert. Diese wurde aus der OpenFOAM®-Klasse `mixedFvPatchScalarField` abgeleitet und ähnlich zur bereits vorformulierten Randbedingung `wallHeatTransfer` beschrieben. An jeder über `membraneWall` beschriebenen Fläche wird der Wert der Konzentration an der Grenzfläche aus dem Wert am Zellmittelpunkt in Abhängigkeit des Speziespartialdrucks in der Gasphase nach Gleichung 4.5 berechnet.

$$c_{i, \text{gf}} = \frac{\frac{\mathcal{P}_i}{H_i}}{\frac{D_i}{\delta_{\text{gf-Zent}}} + \frac{\mathcal{P}_i}{H_i}} \underbrace{p_{i, \text{G}} H_i}_{c_{i, \text{ref}}} + \frac{\frac{D_i}{\delta_{\text{gf-Zent}}}}{\frac{D_i}{\delta_{\text{gf-Zent}}} + \frac{\mathcal{P}_i}{H_i}} c_{i, \text{c}} \quad (4.5)$$

Bei den Simulationen zum Vergleich klassischer, statischer Mischer und SLE wurde auf die Patches „Einlass“, „Auslass“, „obere/ untere/ linke/ rechteWand“, „Membran“ und „Wandkatalysator“ zurückgegriffen. Abbildung 4.6 zeigt die Anwendung der beschriebenen Randbedingungen auf die in Abschnitt 4.2.1.2 eingeführten und unterschiedenen Simulationsfälle [SMvs.SLE], [GeoMem], [ModCoat].

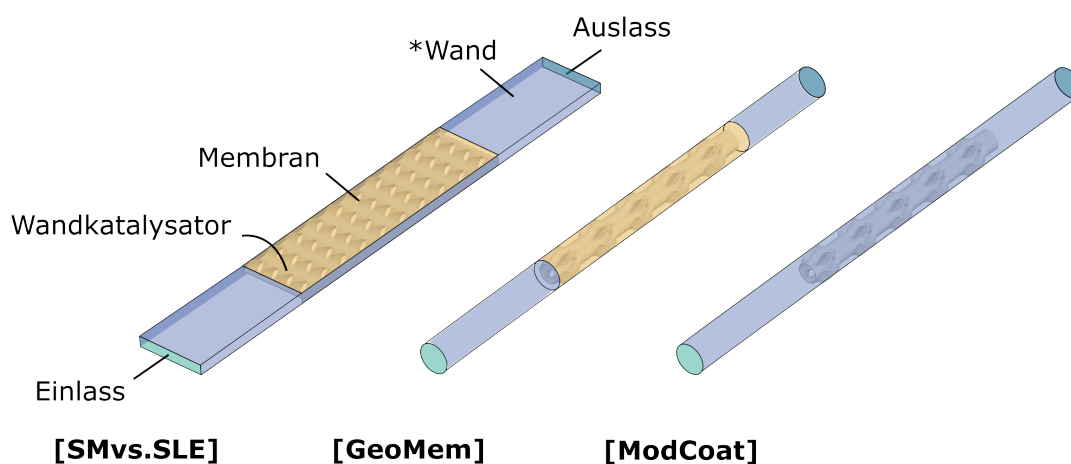


Abb. 4.6.: Illustration der Zuordnung der verwendeten Randbedingungen in den unterschiedlichen Simulationsfällen [SMvs.SLE], [GeoMem], [ModCoat].

Durch die abgeänderte Geometrie des simulierten Raumes zu einer tubulären Form wurden bei den Simulationen zur Ableitung einer optimierten Geometrie der tubulären SLE für den Einsatz in einem Membranreaktor die Patches zur Beschreibung der unbeschichteten, dichten Wand durch „innere/ äußereWand“ ersetzt. Dies war notwendig, um die im Inneren der SLE eingefügten Hilfsstrukturen (eine detaillierte Beschreibung ist in Abschnitt E.5 im Anhang zu finden) korrekt mit Randbedingungen zu versehen. Die Hilfsstrukturen mussten konstruktiv bedingt eingefügt werden, um in der STL-Geometrie auftretende Wandstärken der Dicke Null zu überbrücken und die Struktur somit vernetzbar zu gestalten. Für die im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen durchgeführten Validierungsrechnungen wurde die Zuordnung der Patches übernommen, nur wurde auf die Implementierung einer Membran über das Patch „Membran“ und die Berücksichtigung der katalytischen Beschichtung („Wandkatalysa-

tor“) verzichtet. Außerdem wurden die Konzentrationsfelder bei diesen Simulationen nicht mit einbezogen. Zur Abbildung der Direktsynthese an beschichteten SLE in einem vorgesättigten Rohrreaktor genügte es, die Patches „Einlass“, „Auslass“, „Wand“ und „Wandkatalysator“ zu definieren. Vor Durchführung der eigentlichen Simulationen wurden die erzeugten Gitter jeweils in entsprechenden Gitterunabhängigkeitsstudien auf ihre Eignung untersucht. Die detaillierten Ergebnisse sind Abschnitt F.1 im Anhang zu entnehmen.

4.2.1.3. Prozesse zur Beschichtung von 3D-gedruckten Freiformkanaleinbauten mit Katalysator

Teile der im Folgenden beschriebenen Prozesse wurden bereits in Trinkies *et al.* [196] und [214] veröffentlicht.

Herstellung und Vorbehandlung der 3D-gedruckten Freiformkanaleinbauten SLE sind geometrisch komplexe Freiformkanaleinbauten mit innenliegenden Strukturen. Aus diesem Grund können sie nicht mit klassischen Fertigungsmethoden hergestellt werden. Deshalb wurden sie aus Metallpulver über PBF-LB/M gefertigt. Das Design der Strukturen wird in Autodesk® Inventor® erstellt und über den internen Export in das IGS-Dateiformat exportiert. Die IGS-Dateien werden anschließend mit PTC Creo® in STL-Dateien umgewandelt. Dieser Zwischenschritt ermöglichte eine feinere Abbildung der Geometrie über das STL-Gitter. Die Teile wurden auf einem Realizer SLM 125 (DMG Mori, Bielefeld, Deutschland) hergestellt. Die Anlage ist mit einem 400-W-Yttrium-Faserlaser und einem F- Θ -Linsensystem ausgestattet. Die verfügbare quadratische Bauplatte hat eine Größe von 125 x 125 mm² und bot damit die Möglichkeit, mehrere Proben auf einmal zu drucken. Zum Drucken der Strukturen wurde eine Spotgröße von etwa 25 μ m gewählt, um das Edelpulver (1.4404, Carpenter Additive, Philadelphia, U.S.A.) zu schmelzen.

Zur Vorbereitung der hergestellten Freiformkanaleinbauten für die nachfolgenden Beschichtungsprozesse wurden die Substrate von überschüssigen Pulverresten und eventuellen Metallspänen, die durch das Abfräsen der Bauteile von der Druckplatte auf das Bauteil gelangt sein könnten, erst mit Druckluft befreit und dann mit Wasser im Ultraschallbad gereinigt.

H₂O₂ wird an Edelstahl zersetzt. Aus diesem Grund wurden die gereinigten SLE vor der Beschichtung über Nacht in einem Salpetersäurebad nach dem in [195] beschriebenen Verfahren passiviert. Anschließend wurden die SLE gründlich mit deionisiertem Wasser gespült und an der Luft getrocknet.

Einstufiger Beschichtungsprozess: Tauchbeschichtung

Katalysatorherstellung Ein 1 wt.-% beziehungsweise 5 wt.-% Pd/TiO₂ Katalysator wurde als Vorstufe für die spätere Applikation über eine Tauchbeschichtung nach einem adaptierten Syntheseverfahren nach [189, 225] über eine Nassimprägnierung, wie in [226] bereits beschrieben, hergestellt.

Hierbei wurden Palladium(II)Nitrat-hydrat (Pd(NO₃)₂ · x H₂O, ACROS Organics, Geel, Belgien) und Titandioxid (AEROXIDE® TiO₂ P25, Evonik Industries, Essen, Deutschland) unter kontinuierlichem Rühren jeweils in deionisiertem Wasser (DI, MilliQ) bei 80 °C dispergiert. Die Palladiumnitratdispersion wurde dann langsam mit Hilfe einer Spritze in die homogene Titandioxiddispersion getropft. Die Titandioxiddispersion wurde hierbei weiter bei 80 °C kontinuierlich gerührt. Die so entstehende Dispersion wurde bei 80 °C gehalten und so lange offen gerührt, bis eine pastenartige Textur zu beobachten war. Die Paste wurde im Anschluss bei 110 °C (Rampe von 5 °C min⁻¹) für elf Stunden in einem Muffelofen (M110, Thermo Scientific, Waltham, U.S.A.) getrocknet, um Wasserreste zu entfernen. Bei der darauffolgenden Kalzinierung wurde der getrocknete Katalysator bei einer Set-Temperatur von 400 °C (Rampe von 9,7 °C min⁻¹ startend von 110 °C für 5 Stunden) im selben Ofen temperiert. Um mögliche Agglomerate zu öffnen, wurde die Vorstufe gemörsert und in Partikelfractionen unter 200 µm (Analysette 3 PRO sieving machine, Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Deutschland) eingesiebt. Das Palladium wurde in einem letzten Reduktionsschritt aktiviert. Hierfür wurde der Katalysator in einem Röhrenofen (RO 4/25, Heraeus GmbH, Hanau, Deutschland) auf 200 °C unter einem kontinuierlichem 5 % H₂/Ar-Strom (Arcal15, AirLiquide, Paris, Frankreich) für drei Stunden erhitzt. Das erhaltene Pulver wurde in Fractionen von <50 µm eingesiebt. Die erzielten Partikelgrößen der Fractionen wurden über Messungen mittels statischer Lichtstreuung (HORIBA LA-950, Retsch GmbH, Haan, Deutschland) über 1 g des in EtOH dispergierten Katalysators geprüft und bestätigt.

Für die vergleichenden Studien zur Untersuchung des Einflusses des Katalysatorträgermaterials wurde ein kommerzieller 5 wt.-% Pd/Al₂O₃-Katalysator verwendet (Palladium auf Aluminium, 5 wt.-%, Sigma-Aldrich, St. Louis, U.S.A.).

Tauchbeschichtungsverfahren Die Katalysatorabscheidung über ein einfaches Tauchbeschichtungsverfahren wurde nach einem Prozedere nach Kundra *et al.* realisiert [87]. Zunächst wurde eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von typischerweise 15 wt.-% hergestellt. Hierfür wurde von dem zu betrachtenden Katalysatorpulver (Partikelfraction: <50 µm) eine entsprechende Menge in deionisiertes Wasser gegeben

und mehrere Stunden lang gerührt, um eine homogene Suspension zu erlangen. Die nach dem in Abschnitt 4.2.1.3 beschriebenen Prozedere vorbehandelten SLE aus rostfreiem Stahl wurden im Ofen bei 110 °C für 2 Stunden getrocknet und dann durch Eintauchen in die Katalysatoraufschlämmung über einige Sekunden waschbeschichtet. Im Anschluss wurde überschüssiges Material mit Druckluft entfernt, um eine Verstopfung der inneren Öffnungen der SLE zu verhindern. Die so waschbeschichteten SLE wurden über 16 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend bei 120 °C für weitere 4 Stunden in einem Umluftofen getrocknet. Die Tauchbeschichtungs- und Trocknungsschritte wurden so oft wiederholt, bis der gewünschte Katalysatorbeladungswert (typischerweise 9,2-9,8 wt.-% 1 wt.-% Pd/TiO₂-Katalysator) erreicht war. Die Menge der Katalysatorbeladung wurde durch Wiegen der SLE-Proben vor dem ersten Beschichtungszyklus (Blindprobe) und nach dem gesamten Beschichtungsprozess bestimmt.

Zweistufige Beschichtungsprozesse

Methoden zur Aufbringung von TiO₂

Elektrophoretische Abscheidung Zur Herstellung der Dispersion zur elektrophoretischen Abscheidung des TiO₂ wurden 2 g TiO₂ (AEROXIDE® TiO₂ P25, Evonik Industries, Essen, Deutschland) in 200 mL Ethanol (AnalaR NORMAPUR 99,88 %, VWR CHEMICALS, Radnor, U.S.A.) eingewogen und für eine Stunde gerührt. Vor der eigentlichen Abscheidung wurde die Dispersion kurz per Hand aufgeschüttelt, um etwaige Sedimentationen erneut zu dispergieren. Abbildung 4.7 zeigt den schematischen Aufbau zur elektrophoretischen Abscheidung des TiO₂. Eine gerollte Stahlfolie mit der Höhe des verwendeten, mit der Dispersion gefüllten Becherglases wurde über eine Krokodilklemme mit einer externen Spannungsquelle (SM300-5, Delta Elektronik) verbunden. Das SLE wurde über eine Abgreifklemme mit dieser kontaktiert und mittig im Becherglas so positioniert, dass das SLE vollständig mit Flüssigkeit bedeckt war. Da es sich bei der EPD von TiO₂ in Ethanol unter den gegebenen Bedingungen aufgrund der Ladung der Partikel um eine kathodische EPD handelt, wurde die Metallfolie als Anode und das SLE als Kathode geschaltet. Zur Abscheidung aus der während des Vorgangs gerührten Flüssigkeit wurde für 5 Minuten eine Spannung von 50 V angelegt. Nach einer kurzen Abtropfphase unter atmosphärischen Bedingungen wurden die Beschichtungen für 1 Stunde bei 350 °C in einem Muffelofen kalziniert. Über eine spezielle Vorrichtung wurde hierbei sichergestellt, dass das SLE frei im Ofen positioniert werden konnte.

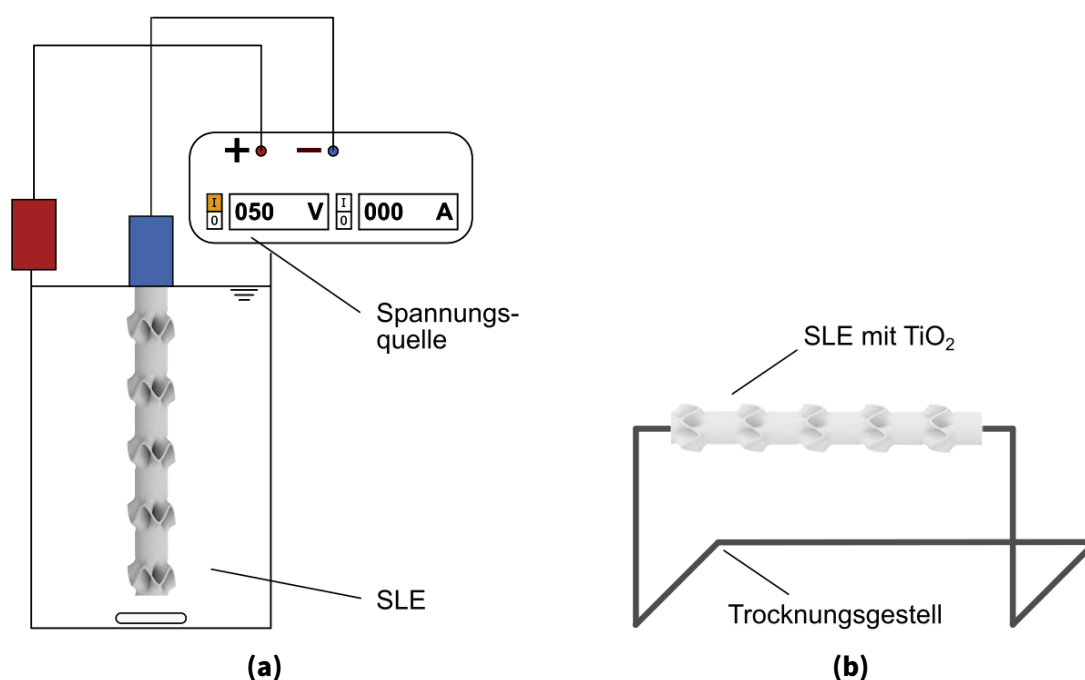


Abb. 4.7.: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Abscheidung von TiO₂ via Elektrophorese (a) und nachfolgende Trocknungshalterung zur berührungsm minimierten Lagerung im Ofen (b) mit jeweiliger Positionierung des SLE.

Sol-Gel Das zur Herstellung des Sol-Präkursors verwendete Rezept orientierte sich an den Vorgaben in [136] und [227]. Das genaue Vorgehen zur Herstellung des Präkursors und des Hydrogels ist Anhang H.1 zu entnehmen.

Mit Hilfe einer Pipette wurde das zuvor rechnerisch bestimmte Hydrogelvolumen auf das SLE aufgebracht. Ausgehend von einer Zielschichtdicke von 4,75 μm wurde ein benötigtes Hydrogelvolumen von 473,97 μL errechnet. Durch die poröse Struktur der Oberfläche des SLE wurde das aufgetragene Hydrogel über Kapillarkräfte gleichmäßig an der Oberfläche verteilt. Um dennoch eine Tropfenbildung des Hydrogels an der Unterseite des SLE – und somit Verluste durch herabfallende Hydrogeltropfen – zu vermeiden, wurden zonenweise fünf Beträufungs- und Kalzinierzyklen durchgeführt. Über ein spezielles Drahtgestell konnte ein berührungsfreies Auftragen des Hydrogels gewährleistet werden.

Um einer möglichen Rissbildung weiter entgegenzuwirken, wurde das Substrat zwischen jedem Auftragungsschritt einer RTA-Behandlung ausgesetzt. Hierfür wurde das SLE jeweils für 30 min bei 450 °C im Ofen (LH 216/12, Nabertherm) erhitzt.

Methoden zur Abscheidung von Pd

Abscheidung von Pd via adaptiertem CVD-Verfahren Zur Abscheidung von Pd auf den wie in Abschnitten 4.2.1.3 und 4.2.1.3 mit TiO₂ beschichteten Trägersubstraten wurde das in [153] patentierte Vorgehen verwendet. Das zu beschichtende Substrat wurde hierfür mit Vaseline (Vaseline weiß - PH-Quality, Sigma Aldrich, St. Louis, U.S.A.) eingerieben. Diese diente im späteren Prozess als Lösungsvermittler. Überschüssige Reste wurden oberflächlich abgenommen. Teilweise wurden die beschichteten Trägersubstrate vor dem Aufbringen der Vaseline auf circa 80 °C vorgewärmt und die (ebenfalls erwärmte und dadurch verflüssigte) Vaseline mit Hilfe von Einmalpipetten aufgetragen, um eine höhere Homogenität der Vaselineschicht zu erreichen. Überschüssige Reste wurden ebenfalls manuell und über Verdampfung bei moderaten Temperaturen im Vakuumofen entfernt.

Anhand der abzuscheidenden Menge an Pd wurde eine Pd-Präkursor Masse (Pd(II)Hexafluoracetylacetonat, Sigma Aldrich, St. Louis, U.S.A.) von 5,99 mg errechnet und in ein offenes Keramikbehältnis eingewogen. Das Behältnis wurde gemeinsam mit dem zu beschichtenden Substrat im in Abbildung 4.8 schematisch dargestellten Reaktionsrohr aus Glas positioniert und mit dem Vakuumierungsaufbau über einen Glashahn verbunden. Über Kühlfallen wurde während der Vakuumierung sichergestellt, dass keine Pulverspuren während des Prozesses in die Vakuumapparatur gelangten. Nachdem mit Hilfe einer Vakuumpumpe ein Vakuum von circa 20 mbar erzeugt wurde, wurde das vakuumierte Reaktionsrohr über Schließen des Glashahns vom Vakuumsystem getrennt, im vakuumierten Zustand in einem auf 150 °C vorgeheizten Ofen (LH 216/12, Nabertherm) auf 250 °C erwärmt (Rampe von 3,3 °C min⁻¹) und für 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Hierbei verteilte sich der organische Lösungsvermittler zuerst homogen auf der Oberfläche. Mit zunehmender Temperatur sublimierte der metallorganische Präkursor und löste sich bevorzugterweise in der Vaseline. Diese verdampfte schließlich mit weiter steigender Temperatur. Der Präkursor zerfällt hierbei in Pd und den organischen Rest. Das heiße Reaktionsgefäß wurde zur Entnahme des Substrats im Abzug geöffnet, um die gasförmigen organischen Präkursorreste und die verdampfte Vaseline sicher entweichen lassen zu können. Das Substrat wurde im Anschluss bei Umgebungsdruck für weitere 4 Stunden bei 400 °C (Rampe von 3,3 °C min⁻¹ ab Raumtemperatur) temperiert, um mögliche organische Präkursorreste zu entfernen. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde das durch die Kalzinierung oxidierte Pd für 2 Stunden in

einer H_2 -Atmosphäre bei 150°C in seine metallische Form überführt (Rampe von $3,3^\circ\text{C min}^{-1}$ ab Raumtemperatur).

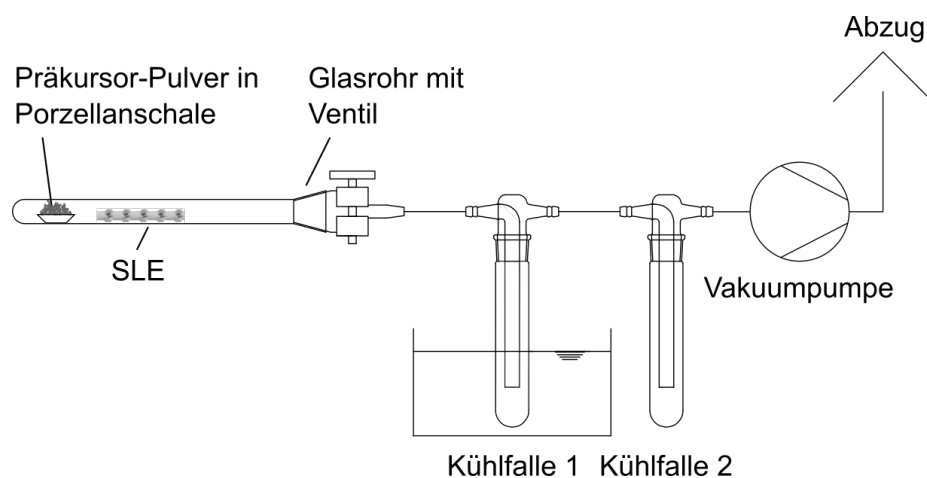


Abb. 4.8.: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Abscheidung von Pd via des nach [153] adaptierten CVD-Verfahrens.

SFRD Das Substrat (in diesem Kontext: über elektrophoretische Abscheidung mit TiO_2 nach Abschnitt 4.2.1.3 beschichtetes SLE) wurde für die Beschichtung mit dem Edelmetall über das SFRD-Verfahren mit Hilfe einer speziellen Halterung in einem Edelstahl-Hochdruckbehältnis ($V = 49 \text{ m}^3$) so platziert, dass die gesamte Oberfläche zur Abscheidung zugänglich war. Das Hochdruckbehältnis war mit PTFE-O-Ringen, Thermoelementen, einem Druckmessumformer und einer Berstscheibe ausgestattet. Über eine gefilterte Belüftungsleitung wurde sichergestellt, dass keine festen organischen Metallkomplexe den Prozess verlassen. Der metallorganische Präkursor wurde in zwei separaten, offenen Gefäßen ebenfalls in das Hochdruckbehältnis gebracht. Um die zur Verfügung stehende Oberfläche zu vergrößern, wurde der Präkursor auf zwei Gefäße aufgeteilt. Für spätere Analysen der entstehenden Partikel wurde ein weiteres Behältnis mit einer kleinen Menge TiO_2 als Referenz im Reaktor platziert. Abbildung 4.9 zeigt exemplarisch den Substrathalter mit montiertem Substrat – das mit TiO_2 beschichtete SLE – sowie den beiden Behältnissen für den Präkursor. Für die verbesserte Durchmischung während des Prozesses wurde ein magnetischer Rührer mittig im Hochdruckbehältnis positioniert. Nach Erhöhung der Temperatur über knapp 2 Stunden und Einleitung des CO_2 wurde das System für 20 Stunden bei 156 bar und 80°C gehalten. Wie bereits in Abschnitt 2.4.5 näher beschrieben, löst sich der Präkursor in dieser Zeit im scCO_2 und adsorbiert auf dem Substrat. Zur Überführung des Präkursors in seine metallische Form wurde im nächsten Schritt

überschüssiger H_2 (12 Mol-%) bei konstantem Druck und konstanter Temperatur zugeführt und der Reaktor wurde für weitere 2 Stunden bei diesen Prozessbedingungen gehalten. Zum Abschluss wurde der Druck des Systems langsam wieder an Umgebungsbedingungen angepasst und die Temperatur des Systems auf die Umgebungstemperatur herabgesenkt. Als metallorganischer Präkursor wurde im

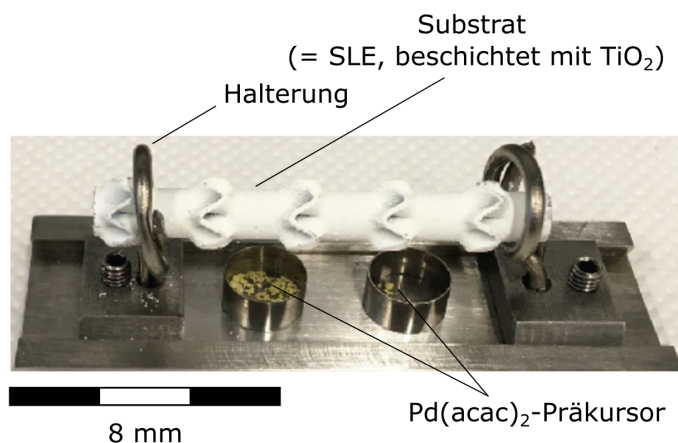


Abb. 4.9.: Foto der Halterungskonstruktion zur Einbringung des Substrates in den SFRD-Reaktor, angepasst aus [214]. Das mit TiO_2 beschichtete SLE liegt gut zugänglich in der Halterung. In zwei separaten Behältern wird das $Pd(acac)_2$ -Präkursor-Pulver hinzugefügt.

Rahmen der SFRD-Untersuchungen in dieser Arbeit $Pd(acac)_2$ (Palladium(II)-acetylacetonat, 98%, aber GmbH, Karlsruhe, Deutschland) verwendet. Obwohl in der Literatur häufig auf eine verbesserte Löslichkeit der metallorganischen Präkursor mit fluorinierten Alkylgruppen verwiesen wird, wurde im Rahmen der vorliegenden Untersuchung auf die unfluorinierte Variante, das $Pd(acac)_2$, zurückgegriffen, da diese bei den im vorliegenden Prozess herrschenden Temperaturen rein molekular dispergiert vorliegt. Im Gegensatz hierzu wurde beobachtet, dass es bei $Pd(hfac)_2$, der fluorinierten Variante, zum Schmelzen des Präkursors kam. Hierdurch wäre eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse nicht sichergestellt, da sich die entstehenden Partikelgrößen bei der Abscheidung aus geschmolzenem Präkursor nicht kontrollieren lassen und es somit häufig sogar zu trimodalen Partikelgrößenverteilungen kommt [228]. Aus diesem Grund wurde zur Abscheidung des Pd vor allem der $Pd(acac)_2$ -Präkursor genutzt. Zur Herstellung der Beschichtungen mit doppelter Pd-Beladung wurde der Pd-Abscheidungsprozess im Anschluss an den ersten Abscheidungszyklus wiederholt.

4.2.1.4. Experimenteller Aufbau und Vorgehen zur Untersuchung katalytischer Beschichtungen

Abbildung 4.10 zeigt eine schematische Darstellung des Prüfstands, der zur Untersuchung des reaktiven Verhaltens der strukturierten Katalysatoren verwendet wurde. Der Aufbau wurde an den aus [194] angepasst, wobei die mikrostrukturierte Reaktorzelle durch einen Rohrreaktor mit Innendurchmesser 7 mm ersetzt wurde. Der Aufbau ermöglicht die Dosierung einer blasenfreien Reaktionsmischung, die es erlaubt, äquimolare H_2/O_2 -Verhältnisse zu untersuchen, ohne die Reaktionsgase mit einem Inertgas verdünnen zu müssen. Obwohl diese Konfiguration aufgrund der Sättigungsgrenze der flüssigen Phase zu einer Begrenzung der gasförmigen Reaktanten führt, wurde dieser Aufbau als geeignet für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen erachtet. Zwei mit dem Lösungsmittel gefüllte Vorlagebehälter können über Schwebekörperdurchflussmesser (DK800/N und DK800/PV, KROHNE GmbH, Duisburg, Deutschland) mit H_2 und O_2 vorgesättigt werden. Beide Behälter, sowie der Produktbehälter, können aus Sicherheitsgründen auch zusätzlich mit Stickstoff gespült werden. Zwei HPLC-Pumpen (BlueShadow 40P, KNAUER Wissenschaftliche Geräte GmbH, Berlin, Deutschland) steuerten den Fluss des vorgesättigten Lösungsmittels. Vor dem Eintritt in die Reaktionseinheit wurden die beiden einphasigen Flüssigkeitsströme in einem T-Stück gemischt. Der abgebildete Bypass konnte genutzt werden, um die Strömung auf Blasenfreiheit hin zu prüfen. Dies ist aus Sicherheitsgründen erforderlich. Über einen Probenahmehahn direkt nach dem Reaktor konnten Proben für die externe UV-vis-Analyse (siehe Abschnitt 4.2.1.5) der produkthaltigen Lösung entnommen werden. Die Schläuche zwischen den Zufuhrbehältern und dem Probenahmehahn waren alle aus rostfreiem Stahl. Zur Untersuchung der beschichteten SLE wurde die Probe in ein 10 mm-Edelstahlrohr eingeführt, wobei die Seite des freien ZS stromabwärts gerichtet war. Vor jedem Versuch wurde die korrekte Ausrichtung der Probe im Rohr sichergestellt. Das Rohr wurde dann an der Position der Reaktoreinheit montiert, wie in Abbildung 4.10 angegeben.

Alle Metallteile des Aufbaus wurden vor der Verwendung nach dem Passivierungsverfahren aus [195] mit Salpetersäure passiviert.

Für die Syntheseveruche wurde vor jedem Versuchsdurchlauf für zwei Stunden gasförmiges H_2 und O_2 in das wässrige Reaktionsmedium (H_2O (DI, MilliQ) + $0,15 \text{ mmol L}^{-1} H_2SO_4$ (95-98 %, Sigma Aldrich) + $4 \text{ mmol L}^{-1} NaBr$ (Merck)) eingeblasen. Das Reaktionsmedium wurde hierfür in zwei separaten Vorlagebehältern aufbewahrt. Durch dieses Vorgehen wurde sichergestellt, dass beide späteren Zulaufströme vollständig

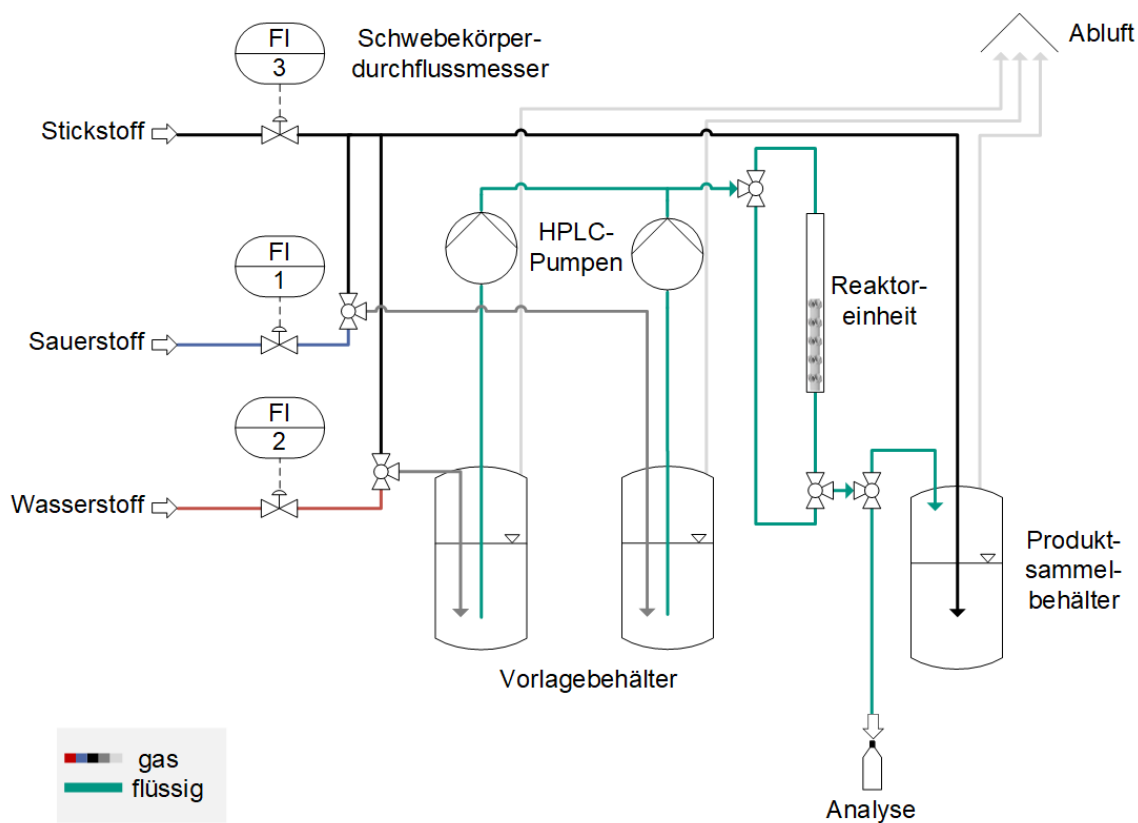


Abb. 4.10.: Darstellung des Versuchsaufbaus für die durchgeführten Messungen zur Untersuchung der Aktivität der Beschichtungen, angepasst aus [214].

mit dem jeweiligen Gas gesättigt sind. Anschließend wurde wasserstoffgesättigtes Lösungsmittel (Flussrate: $\dot{V}_L = 5 \text{ mL min}^{-1}$) 30 Minuten lang über den untersuchten Katalysator geleitet. So sollten einheitliche Metalloxidationszustände des Katalysators hergestellt werden. Nach diesem auch als Hydrierung bezeichneten Schritt wurde der Zulauf auf eine Kombination aus H_2 - und O_2 -gesättigtem Lösungsmittel (Gesamtflussrate: $\dot{V}_L = 5 \text{ mL min}^{-1}$) umgestellt und durch die Reaktionseinheit geleitet. Alle Stunde wurden 50 mL der resultierenden produktthaltigen Lösung in sauberen Glasflaschen gesammelt und bis zur Analyse mittels UV-vis-Spektroskopie kühl und dunkel gelagert. Die Stabilität der Proben wurde stellvertretend für zufällig ausgewählte Proben durch wiederholte Analyse derselben Probe zu zufälligen Zeitpunkten über einen Zeitraum von bis zu acht Wochen verifiziert. Die Nettoproduktivität des Katalysators für die Synthese von H_2O_2 diente als Maß für die Bewertung der Eignung der vorgeschlagenen Beschichtungen.

Die katalytische Effektivität wird durch die Wasserstoffperoxidbildungsrate – ausgedrückt als Produkt aus Mol Wasserstoffperoxid und Flüssigkeitsvolumenstrom pro

Masseneinheit Metallkatalysator – bewertet, wie in Gleichung 4.6 formuliert [36]. Um betriebliche Instabilitäten und Messabweichungen auszugleichen, wurde die mittlere Produktivität abgeleitet. Dazu wurden die Produktivitäten der einzelnen Probenahmezeitpunkte zu ihrem gewichteten Mittelwert summiert, wobei die Standardabweichung als Gewichtungsfaktor verwendet wurde.

$$\text{Produktivität}_{\text{Synthese}} = \frac{c_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \dot{V}_{\text{fl}}}{m_{\text{Pd}}} \quad (4.6)$$

Zur Untersuchung des Hydrierverhaltens der Beschichtungen wurde eine 1 mM H₂O₂-Lösung in wässrigem Reaktionsmedium in einem der Vorlagebehälter zwei Stunden lang mit Stickstoff gespült. So sollte eine sauerstofffreie Lösung eingestellt werden. Gleichzeitig wurde gasförmiges H₂ im zweiten Vorlagebehälter in das wässrige Reaktionsmedium eingespült. Auch bei diesen Versuchen wurde der untersuchte Katalysator vor dem eigentlichen Experimentbeginn in einen definierten Hydrierzustand gebracht. Danach wurde die Zufuhr umgestellt und wasserstoffgesättigtes Reaktionsmedium sowie mit H₂O₂ versetztes Lösungsmittel wurden mit einer Gesamtflussrate von $\dot{V}_L = 5 \text{ mL min}^{-1}$ durch den Reaktor geleitet, wobei ein äquimolares Mischungsverhältnis von 1:1 gewährleistet wurde. Vor jedem Hydrierversuch wurde das mit H₂O₂ versetzte Reaktionsmedium hinsichtlich seiner genauen H₂O₂-Konzentration analysiert. Die Hydrieraktivität wurde in Anlehnung an [62] nach Gleichung 4.7 berechnet.

$$\text{Produktivität}_{\text{Hydrierung}} = \frac{(c_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{Ein}} - c_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{Aus}}) \cdot \dot{V}_{\text{fl}}}{m_{\text{Pd}}} \quad (4.7)$$

Die Zersetzungsaktivität des Katalysators wurde untersucht, indem mit 1 mM H₂O₂ versetztes Lösungsmittel durch die Reaktionseinheit geleitet wurde. Auch hier wurde das mit H₂O₂ versetzte Lösungsmittel vor den Versuchen mit Stickstoff gespült. Die untersuchten metallhaltigen Beschichtungen wurden hier ebenfalls aktiviert, indem vor jedem Versuch 30 Minuten lang wasserstoffgesättigtes, reines Lösungsmittel über die Katalysatoroberfläche geleitet wurde. Die H₂O₂-Konzentration der zugeführten Reaktionslösung vor der Reaktion wurde ebenfalls überwacht. Nach der Aktivierung des Katalysators, wurde der Zulauf auf den mit H₂O₂ versetzten Lösungsmittelstrom umgestellt (Durchflussrate: $\dot{V}_L = 5 \text{ mL min}^{-1}$).

Alle Experimente wurden unter Umgebungsdruck und bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Träger zur Untersuchung der Schichten in dem beschriebenen Rohrreaktor-Aufbau wurden SLE mit je fünf radial und fünf axial angeordneten SLU (R5A5) verwendet. Um die Stabilität der katalytischen Beschichtung nach jedem Durchlauf

zu beurteilen wird dieselbe waschbeschichtete Probe mehrmals unter Reaktionsbedingungen getestet. Die Probe wird nach 7 Stunden Laufzeit aus dem Reaktorrohr entnommen und über Nacht unter Umgebungsbedingungen an der Luft getrocknet. Anschließend werden die gemittelten Produktivitäten über den Verlauf von je 7 Stunden verglichen.

Um mögliche Auswaschungen qualitativ zu identifizieren und die Haftung des Katalysators zu bewerten, werden die untersuchten Proben vor und nach jedem Versuchsdurchlauf mit einer Hochpräzisionswaage (ABJ-M/ABS-N, Kern) gewogen.

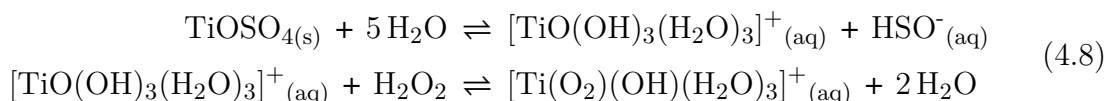
Die Zusammensetzung der Beschichtung nach der Reaktion kann als Indikator für mögliche Korrosionsprozesse dienen. Hierfür werden ICP-OES-Analysen durchgeführt. Für die Präparation werden etwa 100 mg der Beschichtung von der Oberfläche der Trägerstruktur abgekratzt und mit Hilfe von Säure unter Einsatz von Temperatur und Druck zersetzt.

Die Reproduzierbarkeit der Beschichtungsmethode wird ermittelt, indem zwei Trägerstrukturen nach demselben Verfahren beschichtet werden. Bei beiden Durchläufen wird die Menge des abgeschiedenen Katalysators durch Wiegen der Proben bestimmt angegeben. Die Proben werden anschließend nacheinander den Reaktionsbedingungen ausgesetzt und die über sieben Stunden gemessenen und gemittelten Produktivitäten werden verglichen.

4.2.1.5. UV-vis-Spektroskopie zur optischen Detektion von H₂O₂

UV-vis-Spektroskopie ist eine häufig verwendete photometrische Methode zur Bestimmung der Konzentration von H₂O₂ in Lösungen. Aktuelle Studien belegen die Stabilität der Ergebnisse des Messverfahrens gegenüber Einflussfaktoren wie der verwendeten Bromidkonzentration, einem Promotor der Direktsynthesereaktion. Gleichzeitig ergibt sich eine streng lineare Messantwort über einen weiten Konzentrationsbereich an Analyt, der auch kleinste Konzentrationen abdeckt [229]. Aus diesen Gründen eignet sich das Verfahren besonders für die vorliegenden Untersuchungen.

Die Konzentration an H₂O₂ lässt sich aus der Absorption des gelb gefärbten Komplexes ableiten, den H₂O₂ mit Titan(IV)-Oxysulfat bildet [230]. Die Bildung des nachweisbaren Komplexes ist in Gleichung 4.8 gegeben. Die gemessene Absorption kann durch eine Kalibrierung mit bekannten H₂O₂-Konzentrationen direkt in die Konzentration von H₂O₂ umgerechnet werden.



Das wässrige Titanreagenz wurde nach der in [231] beschriebenen Methode hergestellt: 25 g TiOSO_4 (pro Analysis, Riedel-de Haen[®]) wurden unter ständigem Rühren zu 1 L 2 mol L^{-1} Schwefelsäure (95-97% zur Analyse, Sigma Aldrich) gegeben.

Für die Messungen und Kalibrierungen wurde die H_2O_2 -haltige (Produkt)probe im Volumenverhältnis 9:1 mit der Titanyl-sulfatlösung gemischt. Das Probengemisch wurde in einer optischen Quarzglas-Küvette (QS, Hellma Analytics) mit einem Agilent 8453 UV-vis-Spektrometer analysiert. Jede Produktprobenmischung wurde fünfmal vermessen, um die Messunsicherheiten zu minimieren. Es wurden pro Messung drei Spektren aufgenommen. Um systematische Messfehler zu vermeiden, wurden die untersuchten Proben in randomisierter Reihenfolge analysiert.

4.2.2. Einfluss der Geometrie von Freiformkanaleinbauten auf den allgemeinen Strömungszustand und die Auslasskonzentration von H_2O_2 in einem Reaktor

Zur Betrachtung der geometrischen Konfiguration der gewählten SLE-Freiformkanaleinbauten wurden in einem ersten Schritt simulative Untersuchungen mit Hilfe des in Abschnitt 4.2.1.2 beschriebenen OpenFOAM[®]-Modells durchgeführt. Der implementierte Solver `DSFoam`, beschrieben in Abschnitt 4.2.1.2, wurde hierfür vorab mit Hilfe des etablierten `SimpleFoam`-Lösers validiert. Die detaillierten Ergebnisse der Validierung sind Anhang F.2 zu entnehmen.

4.2.2.1. Simulativer Vergleich zwischen herkömmlichen Mischerstrukturen und Strömungselementen

Es ist davon auszugehen, dass die Geometrie der Kanaleinbauten einen erheblichen Einfluss auf die Produktivität des Reaktorsystems hat. Aus diesem Grund wurden in einem ersten Schritt herkömmliche Mischerstrukturen mit den am IMVT entwickelten SLE in CFD-Simulationen verglichen (Fall: [SMvs.SLE]).

Zur Repräsentation eines Mixers wurde hierfür ein kommerziell erhältlicher statischer Mischer (SMX[®], Sulzer AG, Winterthur, Schweiz) mit der Geometrie aus [232] nachgebildet. Die absolute Breite, Höhe und Länge des Elements wurde hierbei dem in Abschnitt 4.2.1.2 beschriebenen planaren SLE nachempfunden. Aufgrund der Struktur ergibt sich für den betrachteten Mischer jedoch eine größere für die spätere Beschichtung in Frage kommende Oberfläche. Das Verhältnis der Elementoberflächen $A_{\text{Misch}}/A_{\text{SLE}}$ ergibt sich zu 2,27. Damit einhergehend ergibt sich eine Volumenreduktion

des Flüssigkeitskanals. Das Verhältnis der Elementvolumina $V_{\text{Misch}}/V_{\text{SLE}}$ beträgt 0,94. In den nachfolgend beschriebenen Simulationsergebnissen wurde zur Betrachtung des Einflusses des Einlassvolumenstroms dieser zwischen $0,7$ und $15,9 \text{ mL min}^{-1}$ variiert. Systemdruck und -temperatur wurden in Anlehnung an die implementierte Literaturkinetik auf 2 bar und 298 K gesetzt.

Betrachtung des Druckverlusts entlang der Kanaleinbaugemetrie Ein Vergleich des Druckabfalls über die Länge des Strömungskanals ist in Abbildung 4.11 in Abhängigkeit des Volumenstroms für verschiedene Einbaukonfigurationen dargestellt. Bei niedrigeren Verweilzeiten – und entsprechend höheren Strömungsgeschwindigkeiten – ist der Druckabfall für die betrachteten Mischereinbauten deutlich höher als für SLE-Einsätze. Bei höheren Verweilzeiten ist der Unterschied zwischen den Druckabfällen bei Mischer und SLE-Struktur geringer.

Dies könnte sich damit erklären lassen, dass die SLE-Struktur keine abrupten Geometrieänderungen aufweist, wodurch sich ein niedrigerer Druckwiderstand ergibt. Dieser Effekt ist besonders bei höheren Volumenströmen und niedrigeren Verweilzeiten dominant.

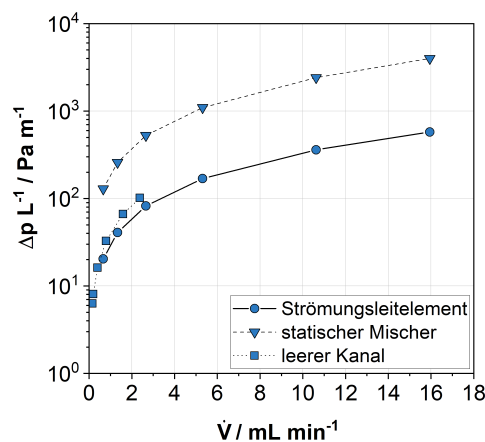


Abb. 4.11.: Druckabfall über der Reaktorlänge als Funktion des Einlassvolumenstroms für ein planares SLE, einen statischen Mischer und einen leeren Kanal, angepasst aus [213].

Betrachtung des Einflusses der Kanaleinbaugemetrie auf die erzielbare Auslassproduktkonzentration Die berechneten H_2O_2 -Austrittskonzentrationen $c_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{Aus}}$, die mit den beiden unterschiedlichen Typen von mikrostrukturierten Kanaleinsätzen erreicht wurden, werden in Abbildung 4.12 (a) miteinander verglichen. Als Referenz sind zusätzlich die entsprechenden Werte für einen Leerkanal ohne Einsätze, aber mit

katalysatorbeschichtetem Boden und Seitenwänden angegeben. Abbildung 4.12 (b) zeigt den Vergleich der Austrittskonzentrationen des Produktes $c_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{Aus}}$ bezogen auf die Fläche der jeweiligen Einbauten „Element“.

Bei Betrachtung der Produktauslasskonzentration $c_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{Aus}}$ scheint der Reaktor mit statischen Mixern als Einsätzen demjenigen mit SLE-Einsätzen für die untersuchten modifizierten Verweilzeiten überlegen zu sein (Abbildung 4.12 (a)). Dies ist auf die größere Oberfläche der statischen Mixer und die entsprechend größere Menge an Katalysator im System zurückzuführen. Eine weitere Ursache für das beobachtete Verhalten könnten die verbesserten Mischeigenschaften statischer Mixer bei höheren Flüssigkeitgeschwindigkeiten im laminaren Bereich sein. Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen von Rahmani *et al.* [233].

Aus Abbildung 4.12 (b) ist jedoch auch ersichtlich, dass die erreichte Austrittskonzentration des Produktes bezogen auf die Einsatzfläche des SLE (d. h. die Produktivität pro Katalysatormasse) bei allen Verweilzeiten sogar deutlich höher ist als die der Konfiguration mit statischem Mischer. Da sich vor allem in Anbetracht der konsekutiven H_2O_2 -Hydrierung im Reaktionsnetzwerk vergleichsweise niedrige Flussraten (hohe t_{mod}) als vorteilhaft erwiesen haben [65], kann auf einen begünstigenden Einfluss des Einsatzes von katalysatorbeschichteten SLE auf den Prozess geschlossen werden.

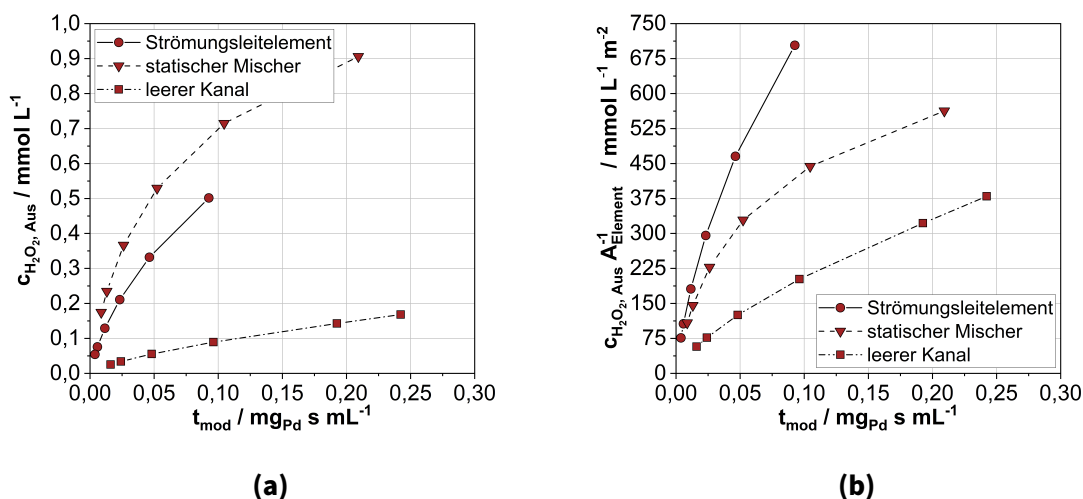


Abb. 4.12.: Gemittelte Auslassproduktkonzentration in Abhängigkeit der modifizierten Verweilzeit (a) und gemittelte Auslassproduktkonzentration bezogen auf die Elementfläche in Abhängigkeit der modifizierten Verweilzeit (b) für ein planares SLE, einen statischen Mischer und einen leeren Kanal, angepasst aus [213].

4.2.2.2. Ableitung der idealen SLE-Geometrie aus der Simulation mittels Parametervariation

Die Geometrie der zu beschichtenden tubulären SLE sollte an das in Kapitel 4.1 entwickelte Reaktorkonzept angepasst werden. Hierfür wurden CFD-Studien durchgeführt, um den Einfluss der Anordnung und Anzahl an SLU auf den Druckverlust und die erzielbare Auslasskonzentration in einem Membranreaktor zu untersuchen und eine erste adaptierte Konfiguration zu identifizieren. Hierfür wurden zuerst für eine feste Verweilzeit von 100 s die Anzahl an radial und axial angeordneten SLU permutiert. Weiter wurde der Einfluss der Verweilzeit selbst untersucht. Die folgenden Betrachtungen entsprechen dem am Anfang des Kapitels vorgestellten Fall [GeoMem].

Variation der SLU Die in den Simulationen betrachteten Geometrien unterschieden sich in der Anzahl ihrer radial und axial angeordneten SLU. Zur eindeutigen Identifikation der betrachteten SLE-Geometrien wird folgende Nomenklatur eingeführt:

$$[\text{RrAa}] \quad r \in [4,7], a \in [3,5]$$

R := radiale Anordnung der SLU, A := axiale Anordnung der SLU

Die entsprechenden Gitter wurden gemäß dem in Abschnitt 4.2.1.2 beschriebenen Vorgehen erzeugt. Es sei angemerkt, dass ab einer Anzahl von sechs SLU in radialer Richtung das in Anhang F.1.2 mit G4 bezeichnete Gitter verwendet wurde. Der Volumenstrom am Einlass wurde auf 1 mL min^{-1} festgesetzt. Die hierfür nach Gleichung E.1 errechnete Reynoldszahl von 3,4 bestätigte die Annahme einer laminaren Strömung.

In Tabelle 4.3 sind die untersuchten SLE-Konfigurationen mit den sich ergebenden Volumina und Oberflächen der einzelnen Elemente, sowie der resultierenden Verweilzeit zusammengefasst. Die Verweilzeit wurde dabei durch über das verbleibende Hohlraumvolumen des Reaktors nach Gleichung 4.9 berechnet. Dieses leitete sich aus der Differenz des Rohrrinnenvolumens von 1924 mm^3 und dem Volumen des eingesetzten Elements ab.

$$\tau = \frac{V_{\text{Hohlraum}}}{v A_{\text{Ein}}} \quad (4.9)$$

In den Simulationen wurde zuerst jeweils ein einzelnes Element betrachtet. Die gewählten Randbedingungen entsprachen den in Abschnitt 4.2.1.2 beschriebenen zur Abbildung des Membranreaktors.

Ein erhöhter Druckverlust über die Reaktorlänge bedeutet im späteren realen Prozess einen erhöhten Energieaufwand, bedingt, beispielsweise, durch eine erhöhte Pump-

Tab. 4.3.: Übersicht der untersuchten Konfigurationen radialer und axialer SLU-Anordnungen mit Zuordnung der sich ergebenden Elementvolumina V_{SLE} und -oberflächen A_{SLE} sowie der errechneten Verweilzeiten τ .

Konfiguration	V_{SLE}	A_{SLE}	τ
-	mm^3	mm^2	s
R4A3	127	1 696	108
R4A4	129	1 807	108
R4A5	133	1 944	107
R5A3	133	1 838	107
R5A4	137	1 997	107
R5A5	143	2 181	107
R6A3	139	1 984	107
R6A4	145	2 192	107
R6A5	153	2 425	106
R7A3	146	2 134	107
R7A4	153	2 391	106
R7A5	163	2 674	106

leistung. Aus diesem Grund wurde der Druckverlust über die Länge der betrachteten SLE-Geometrien für die verschiedenen Konfigurationen als eines der Bewertungskriterien für eine geeignete SLE-Konfiguration gewählt.

Die Einzelvergleiche des Druckverlustes für Geometrien gleicher axialer Anzahl a und variiertes Anzahl r an SLU bei einer konstanten Verweilzeit τ von 100 s ergaben, dass der Druckverlust mit der Anzahl an radial angeordneten SLU zunimmt. Beispielhaft sei hierfür der Druckverlust einer festen Anordnung von radialen SLU und axialen SLU in Abbildung 4.13 (a) angeführt. Bei Variation der Anzahl der axial angeordneten SLU bei einer konstanten Anzahl an radial angeordneten SLU ist ebenfalls eine Zunahme des Druckverlustes zu beobachten. Es fällt auf, dass sich dieser Effekt mit gleichzeitig zunehmender Anzahl an radialen Elementen weiter verstärkt.

Ein Grund für die Zunahme der Druckverlustes könnte die Zunahme der Oberfläche der Reaktoreinbauten durch die zunehmende Anzahl an SLU sein. Durch eine Erhöhung der Anzahl an axialen SLU bei gleichbleibender Gesamtelementlänge wird die Länge der planaren Zwischenstücke verkürzt. Hierdurch kommt es zu weiteren Umlenkungen

der Strömung, sowie einer Erhöhung der Oberfläche. Bei einem SLE mit fünf axial (A5) und fünf radial angeordneten SLU (R5) ist die Oberfläche einer SLS-Anordnung mit $256,8 \text{ mm}^2$ dreimal so groß wie die des planaren ZS mit $82,64 \text{ mm}^2$. Im Vergleich hierzu ergibt sich bei einer Anordnung mit sieben radial (R7) angeordneten SLU eine Oberfläche von $322,00 \text{ mm}^2$ der SLS-Einheit aus dem CAD-Modell. Dies entspricht knapp der vierfachen Oberflächengröße des ZS. Die Oberfläche des Gesamtelements erhöht sich somit bei einer höheren Anzahl an radialen Elementen r stärker durch die Erhöhung der Anzahl der axialen Elemente a als bei einer niedrigeren Anzahl an radialen Elementen r . Eine höhere Oberfläche führt zu erhöhten Reibungsverlusten und somit Druckverlusten in der Strömung, wodurch sich die beschriebene Beobachtung erklären lässt. Abbildung 4.13 (b) zeigt exemplarisch das Druckfeld der Konfiguration R5A5 in der für CFD-Simulationen typischen Einheit des dichtenormierten Drucks $\text{mm}^2 \text{ s}^{-2}$.

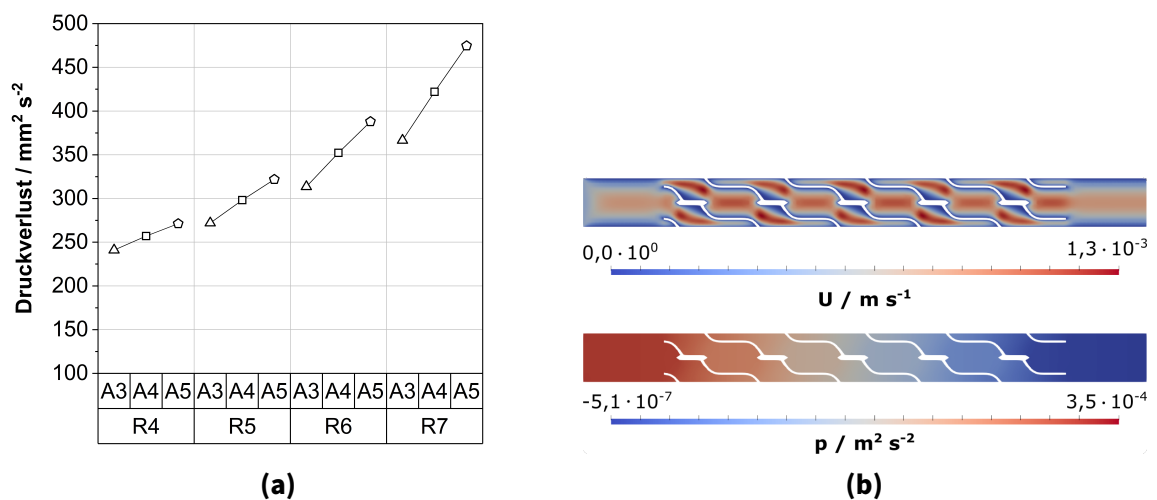


Abb. 4.13.: Simulierter Druckverlust über die Elementlänge für verschiedene SLE-Konfigurationen (a) und exemplarisches Geschwindigkeits- und Druckfeld eines SLE der Konfiguration R5A5 aus der Simulation (b). Linien zwischen den Datenpunkten dienen der optischen Orientierung und repräsentieren keine errechneten Datenpunkte.

Als weitere Kriterien für die Auswahl einer geeigneten SLE-Konfiguration wurden die mittlere H_2O_2 -Konzentration am Auslass, sowie die sich hieraus ergebende Produktivität der Schicht in Bezug auf den Pd-Gehalt von 5 wt.-% gewählt. Wie Abbildung 4.14 zu entnehmen ist, steigt die mittlere am Auslass ermittelte Konzentration an H_2O_2 mit zunehmender Anzahl an radial und axial angeordneten SLU bei einer konstanten Verweilzeit τ von 100 s an. Dies ist mit einer Zunahme der SLE-Oberfläche und der

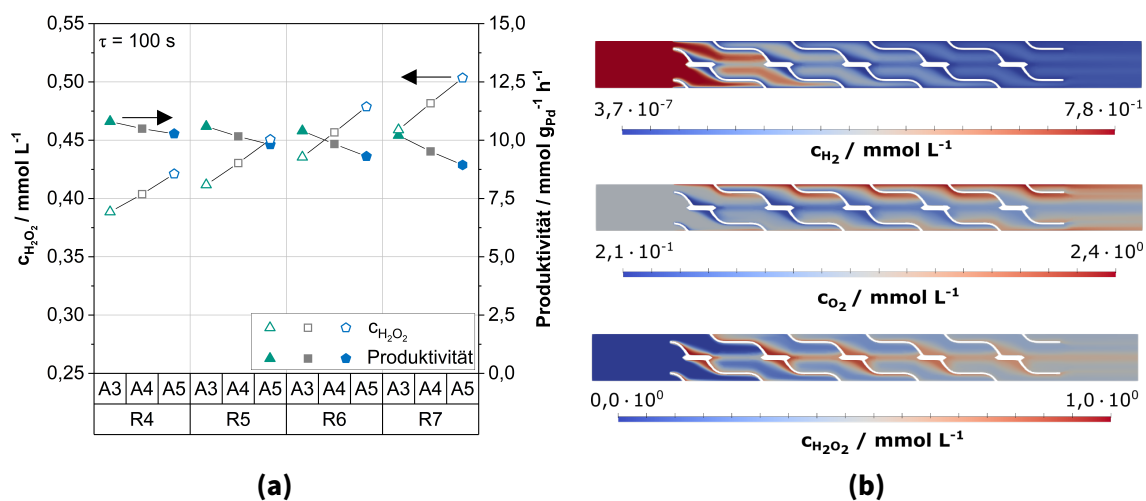


Abb. 4.14.: Simulierte mittlere Produktauslasskonzentration und Produktivität für verschiedene SLE-Konfigurationen bei konstanter Verweilzeit $\tau = 100$ s (a) und exemplarische Konzentrationsfelder der Edukte und des Produktes über den Verlauf eines SLE der Konfiguration R5A5 aus der Simulation (b).

damit korrelierenden Menge an Katalysator im System zu erklären. Es sei darauf hingewiesen, dass dennoch nicht auf einen direkten linearen Zusammenhang zwischen Katalysatormenge im System und Produktkonzentration zu schließen ist, da der verwendete Katalysator auch die Hydrierung und Zersetzung des Produktes zu Wasser ermöglicht. Eine quantitative Aussage über diesen Effekt ist zum aktuellen Zeitpunkt aufgrund des Mangels einer auf das System zugeschnittenen Reaktionskinetik jedoch nicht möglich. Die Betrachtung der auf die Katalysatormasse normierten Produktkonzentration macht offensichtlich, dass die die Produktkonzentration vermindern den Folgereaktionen vermutlich den den Stofftransport intensivierenden Effekt überlagern. Entgegen der Erwartung konnten keine höheren Produktivitäten durch Zunahme der umlenkenden SLS-Einheiten – und somit Stofftransport intensivierenden Einheiten – erreicht werden. Abbildung F.4 im Anhang zeigt die errechneten Edelmetallmassen für die unterschiedlichen SLE-Konfigurationen im Vergleich. Wie zu sehen ist, steigt die Zunahme an aktiver Komponente bei einer festen radialen Anzahl an SLS mit zunehmender Anzahl an axialen Elementen an. Mit zunehmender Anzahl an radialen Elementen von vier auf sieben vergrößert sich dieser Anstieg von 13% auf 23%. Dies ist ebenfalls durch die nicht lineare Zunahme der Oberfläche der Elemente zu erklären. Die in Abbildung 4.14 (a) beobachtete unterschiedlich starke Abnahme der Produktivität lässt sich analog hierauf zurückführen. Die in Abbildung 4.14 (b)

gegebenen exemplarischen Konzentrationsfelder der Edukte zeigen eine stetige Abnahme der H_2 -Konzentration über den Verlauf der Elementlänge. Gleichzeitig ist gut zu erkennen, dass sich nach jeder Umlenkungseinheit eine homogene Verteilung der Konzentration im Kompartiment einstellt. Aus der Betrachtung der O_2 -Konzentration lässt sich erkennen, dass sich über den räumlichen Verlauf des Elements zunehmend O_2 akkumuliert. Dies deutet darauf hin, dass die Konzentration an H_2 sehr früh so weit abnimmt, dass der restliche O_2 nicht mehr reagieren kann. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der entstehende Eindruck einer einseitigen O_2 -Zufuhr aus der Lokalität des Schnitts des betrachteten Elements stammt (fünf radiale Elemente). Das Konzentrationsfeld für H_2O_2 liefert weitere Hinweise auf eine Unterversorgung an H_2 in dieser Konfiguration. Wie in Abbildung 4.14 (b) zu erkennen ist, kommt es zu Beginn des Elements zu einer deutlichen Zunahme an Produkt, doch stagniert diese schnell und das vorhandene Produkt vermischt sich nur noch weiter über den restlichen Verlauf des Elements.

Unter Annahme der verwendeten Literaturkinetik wird bei Betrachtung der simulativ berechneten Produktauslasskonzentrationen für verschiedene Verweilzeiten deutlich, dass diese mit der Verweilzeit zunehmen, während die Produktivität abnimmt. Dieser Anstieg ist jedoch nicht linear, was auf die Gegenwart der das Produkt umwandelnden Folgereaktion zurückzuführen sein könnte. Abbildung 4.15 zeigt diese Verläufe für die betrachteten SLE-Konfigurationen, sortiert nach konstanter Anzahl an radialen SLU. Anhand der Ergebnisse lässt sich mit der durchgeführten Parametervariation keine optimale Konfiguration ableiten, da die Konfiguration mit dem niedrigsten Druckverlust (R4A3) gleichzeitig die Konfiguration ist, die die niedrigste gemittelte Produktauslasskonzentration liefert und umgekehrt die Konfiguration mit dem höchsten Druckverlust (R7A5) die höchste gemittelte Produktauslasskonzentration aufweist. In Anbetracht des hierzu dennoch gegenläufig verlaufenden Trends der Abnahme der Produktivität mit zunehmender Anzahl an radialen und axialen Einheiten, durch die Zunahme der Oberfläche der Elemente und somit der Masse an Katalysator im System, wurde als vorläufiger Kompromiss die Konfiguration mit fünf radial und vier axial angeordneten SLU für weitere Untersuchungen gewählt.

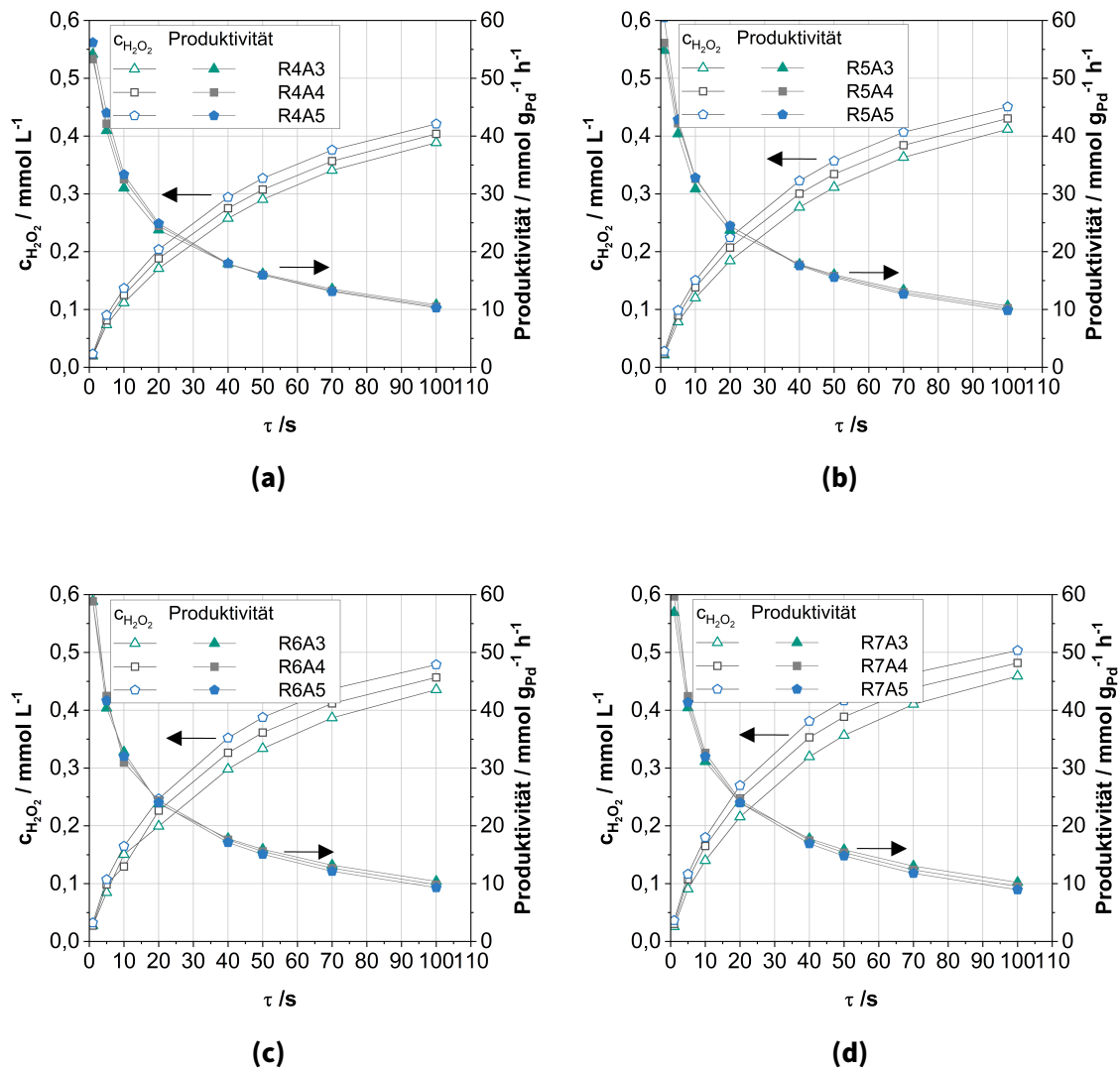


Abb. 4.15.: Simulativ ermittelte Produktauslasskonzentrationen und Produktivitäten für unterschiedliche Verweilzeiten, gruppiert nach Anzahl der radialen Einheiten: vier radial angeordnete SLU (a), fünf radial angeordnete SLU (b), sechs radial angeordnete SLU (c) und sieben radial angeordnete SLU (d).

Simulative Synthesuntersuchungen: Untersuchung des gesamten Reaktionsraums

Um das gesamte Reaktorkonzept abzubilden, wurden zwei hintereinander geschaltete Membranreaktormodule mit insgesamt vier katalytischen Einbauten der Konfiguration R5A4 in einer Simulation betrachtet. Über eine Nachsättigungsstelle zwischen den Modulen wurde dem Reaktionsmedium H_2 zugeführt. Die implementierten Randbedingungen entsprachen dem mit [GeoMem] bezeichneten Fall aus der Übersicht in Abschnitt 4.2.1.2. Die gewählten Einlassgeschwindigkeiten der Strömung leiteten sich hierbei aus den Volumenströmen für die Konfiguration mit einem SLE ab.

Das für einen Einlassvolumenstrom von circa 5 mL min^{-1} errechnete Geschwindigkeitsfeld ist exemplarisch in Abbildung 4.16 dargestellt. Das Geschwindigkeitsfeld weist keine Verwirbelungen auf.

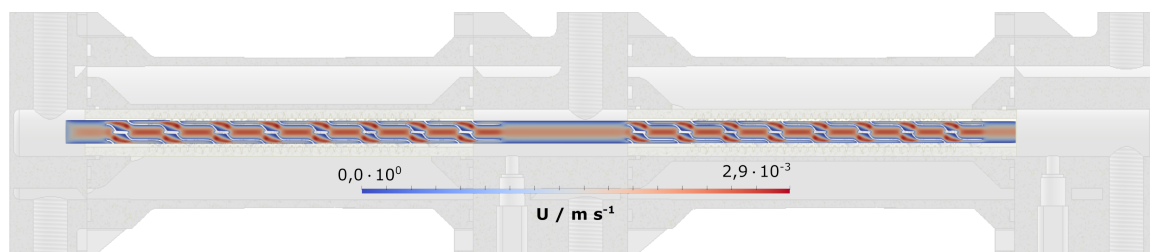


Abb. 4.16.: Simulativ ermitteltes Geschwindigkeitsfeld für das entwickelte Reaktorkonzept mit zwei Modulen und vier katalytisch aktiven Einbauten der Geometrie R5A4 bei einem Einlassvolumenstrom \dot{V}_{Ein} von circa 5 mL min^{-1} .

In Abbildung 4.17 sind die über die Fläche gemittelten Edukt- und Produktkonzentrationen am Auslass für verschiedene Einlassvolumenströme gegeben. Die Produktkonzentration am Auslass nimmt mit zunehmender Verweilzeit zu, sodass sich eine Produktauslasskonzentration von bis zu $0,49 \text{ mmol L}^{-1}$ ergibt. Die Abnahme der Konzentration mit Zunahme des Volumenstroms des Reaktionsmediums ist ein bereits von Selinsek *et al.* in Experimenten zum Einfluss der Verweilzeit auf die Produktkonzentration beschriebener Effekt, der darauf hinweist, dass bei höheren Eduktstromgeschwindigkeiten die Reaktion nicht vollständig ablaufen kann [65].

Die Konzentrationsfelder der Edukte und des Produktes aus der Simulation mit einem Einlassvolumenstrom von 5 mL min^{-1} sind Abbildung 4.18 zu entnehmen, wobei die Nachsättigung des Reaktionsmediums mit H_2 zur Verdeutlichung vergrößert dargestellt ist. Aufgrund der langsamen Diffusion im flüssigen Reaktionsmedium ist die Zunahme der Konzentration an H_2 nur am Rand des Einlasses beobachtbar.

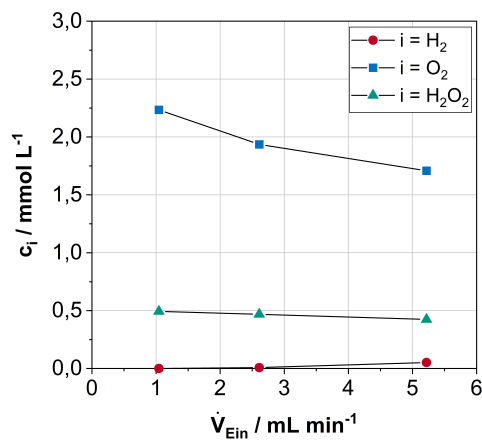


Abb. 4.17.: Simulativ ermittelte Edukt- und Produktauslasskonzentrationen für unterschiedliche Einlassvolumenströme für das entwickelte Reaktorkonzept mit zwei Modulen.

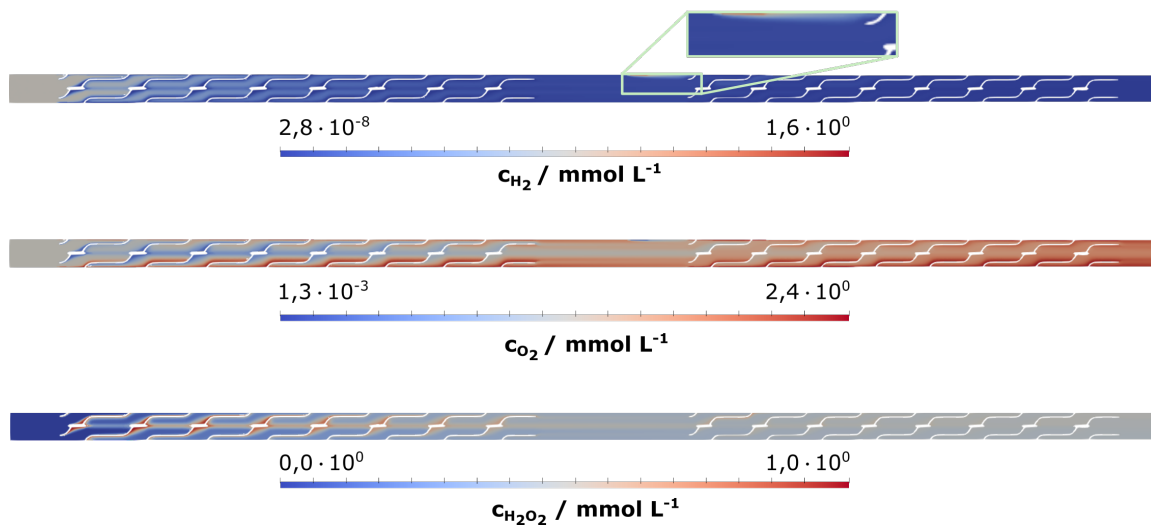


Abb. 4.18.: Simulativ ermittelte Edukt- und Produktauslasskonzentrationsfelder für das entwickelte Reaktorkonzept mit zwei Modulen und vier katalytisch aktiven Einbauten der Geometrie R5A4 bei einem Einlassvolumenstrom \dot{V}_{Ein} von circa 5 mL min^{-1} . Der Bereich der H_2 -Nachsättigung ist vergrößert in einem hellgrünen Kasten dargestellt.

4.2.3. Synthese von H₂O₂ an beschichteten Freiformkanaleinbauten

4.2.3.1. Ableitung eines Richtwertes aus der Simulation

Zur späteren Beurteilung der erzielten Beschichtungen wurde die mittlere Produktauslasskonzentration mit Hilfe des entwickelten OpenFOAM[®]-Modells für die beschichtete SLE-Konfiguration in einem Rohr berechnet. Das betrachtete System wurde hierbei, wie in Abschnitt 4.2.1.2 bereits beschrieben, dem realen Rohrreaktor angepasst und entspricht dem eingangs eingeführten Fall [ModCoat].

Bei einem den späteren Experimentbedingungen angepassten Einlassvolumenstrom \dot{V}_{Ein} von 5 mL min⁻¹ ergibt sich bei Umgebungsbedingungen und einem Druck von 2 bar unter Berücksichtigung der später zu beschichtenden Geometrieconfiguration R5A5 ein Druckverlust von 1 616,61 mm² s⁻² bei einer flächengemittelten Produktauslasskonzentration von 0,22 mmol L⁻¹. Dies entspricht einer Produktivität von 24,44 mmol g_{Pd}⁻¹ h⁻¹ unter Annahme einer Pd-Beladung von 5 wt.-%.

4.2.3.2. Einstufig hergestellte Beschichtungen nach dem Tauchbeschichtungsverfahren

Über Tauchbeschichtungsverfahren kann der vorab synthetisierte Katalysator in einem Schritt auf die zu beschichtende Oberfläche aufgetragen werden.

Auswahl des Trägermaterials und der Edelmetallbeladung In Voruntersuchungen wurden Al₂O₃ und TiO₂ als Katalysatorträgermaterialien untersucht und der Einfluss der Edelmetallbeladung für den sich besser verhaltenden Träger betrachtet. Hierfür wurde die Pd-Beladung zwischen 1 und 5 wt.-% Pd variiert. Um die Syntheseversuche klar zu kategorisieren, wird nachfolgende Nomenklatur eingeführt: Die einfache Kodierung 4.10 gibt eine kurze Erläuterung der verwendeten Kennungen, und enthält ein Beispiel für den ersten Versuchsdurchlauf mit einer waschbeschichteten Probe A mit einer Schicht aus 5 wt.-% Pd/TiO₂. Die Kennungen für das Trägermaterial, d.h. Al₂O₃ und TiO₂, werden durch einen binären Kennwert dargestellt (1 = ja, 0 = nein).

$$\underbrace{\text{WC}}_{\substack{\text{Tauchbeschichtung} \\ \text{(englisch: washcoating)}}} - \underbrace{01}_{\text{Al}_2\text{O}_3 | \text{TiO}_2} - \underbrace{5}_{\text{wt.-% Pd}} - \underbrace{\text{A}}_{\substack{\text{Probenkennung} \\ \text{(optional)}}} - \underbrace{\text{I}}_{\substack{\text{Nummer des Experiments} \\ \text{(optional)}}} \quad (4.10)$$

Einfluss des Trägermaterials Die Aktivität für die Synthesereaktion der Proben mit identischer Pd-Beladung auf zwei verschiedenen Trägermaterialien, d.h. Al_2O_3 und TiO_2 , variiert im Verlauf der Experimente nicht wesentlich, wie in Abbildung 4.19 (a) zu sehen ist. Bei den sichtbaren Schwankungen innerhalb der einzelnen Proben handelt es sich höchstwahrscheinlich um die Folgen von Instabilitäten der Betriebsbedingungen während der Versuchsdurchführung, z.B. aufgrund einer leichten Übersättigung des Reaktionsmediums mit einem der Reaktionsgase infolge von Schwankungen im Dosiersystem. Der zeitliche Anstieg der gemessenen Konzentrationen und damit der Produktivitäten steht in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen in den jüngsten Studien von Brehm *et al.* [234]. Die abgeleiteten mittleren Produktivitäten, die zur Vergleichbarkeit der Versuchsreihen durch Korrektur der Betriebsbedingungen ermittelt wurden, bestätigen den beschriebenen Trend, wie aus Abbildung 4.19 (b) hervorgeht. Eine etwas höhere Syntheseproduktivität wird für die Schichten auf TiO_2 -Trägern beobachtet. Aufgrund der leicht höheren Syntheseaktivität wurde für diesen Träger die Beladung an Pd variiert. Für einige Versuchsreihen sind die berechneten Standardabweichungen vernachlässigbar.

Einfluss der Pd-Beladung Der Einfluss der Beladung von Metallkomponenten auf suspendierten Katalysatoren für die Direktsynthese von H_2O_2 ist Gegenstand mehrerer Studien in der Literatur [62, 234, 235]. Daher wurde dieser Aspekt auch für die Bewertung der in dieser Arbeit vorgestellten Beschichtungen als wichtig erachtet. Hierzu wurden unterschiedliche Pd-Beladungen auf TiO_2 betrachtet. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind ebenfalls Abbildung 4.19 zu entnehmen. Obwohl stärkere Schwankungen in der ermittelten Produktivität für die Direktsynthesereaktion über die Zeit für das 1 wt.-% Pd/ TiO_2 beschichtete Substrat beobachtet wurden als bei den anderen Proben, so ist doch deutlich zu erkennen, dass die gemessenen Produktivitäten, bezogen auf die Pd-Menge im System, über denen liegen, die mit der 5 wt.-% Pd/ TiO_2 Probe erzielt wurden. Bei den verschiedenen Proben ist ein leichter Anstieg der Produktivität mit der Zeit zu beobachten, der auf eine Änderung des Hydrierungszustands des Katalysators zurückgeführt werden könnte. Die Schwankungen im zeitabhängigen Verlauf werden wiederum auf Schwankungen in der Systemumgebung zurückgeführt. Da wesentlich weniger Katalysator vorhanden ist, ist die Amplitude größer. Nichtsdestotrotz wird der beschriebene Gesamttrend beim Vergleich der jeweiligen mittleren Produktivitäten noch deutlicher und steht im Allgemeinen in guter Übereinstimmung mit Erkenntnissen aus der Literatur, die auf eine Zunahme der Selektivität bei abnehmender Pd-Beladung hindeutet [62, 235].

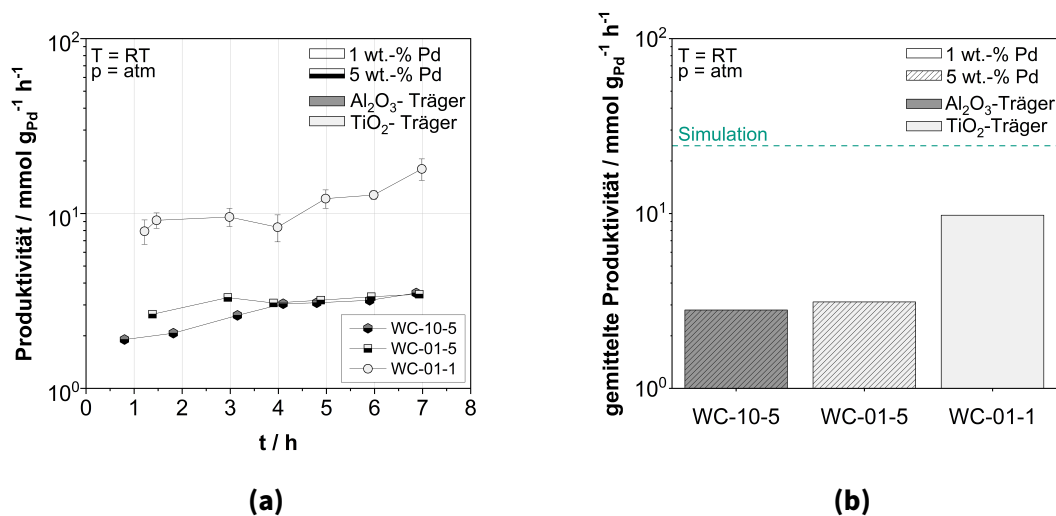


Abb. 4.19.: Vergleich der Syntheseaktivität der untersuchten Katalysator-tauchbeschichtungen WC-10-5, WC-01-5 und WC-01-1 mit verschiedenen Trägermaterialien (Al₂O₃ und TiO₂) und Pd-Beladungen (5 wt.-% und 1 wt.-%), ausgedrückt als Produktivität über die Versuchsdauer t (a) und der Syntheseaktivität des untersuchten Katalysators, ausgedrückt als mittlere Produktivität (b). Die Linien zwischen den Messpunkten stellen keine Messdaten dar, sondern dienen nur der Orientierung, angepasst aus [196].

Schichtcharakterisierung Abbildung 4.20 zeigt eine fotografische Aufnahme eines unbeschichteten SLE mit fünf axial und radial angeordneten SLU und eines SLE nach Aufbringung der katalytisch aktiven Schicht mittels Tauchbeschichtungsverfahren. Es ist zu erkennen, dass die aufgebraute Beschichtung homogen auf der Oberfläche verteilt ist und die geometrischen Details des SLE erhalten bleiben. Besonders sei darauf hingewiesen, dass die Öffnungen der einzelnen SLS nicht durch den aufgebrauchten Katalysator blockiert werden, wodurch darauf zu schließen ist, dass die strömungsleitende Funktion der Elemente erhalten bleibt.

Der Querschnitt eines mit 1 wt.-% Pd/TiO₂ beschichteten SLE ist in Abbildung 4.21 als REM-Aufnahme (JXA 8530F, JOEL, München, Deutschland) mit verschiedenen Vergrößerungen zu sehen, wobei das grüne Rechteck in Abbildung 4.21 (a) den in Abbildung 4.21 (b) vergrößert dargestellten Bildausschnitt markiert. Aus den Maßstabsbalken lässt sich eine aktive Schichtdicke von etwa 100 μm errechnen. Die in der dunkelgrauen Schicht sichtbaren weißen Stellen sind das im TiO₂ dispergierte Pd. Die dunklen Flecken sind hohle Bereiche, die Poren. Es ist auch zu erkennen, dass die Schicht die Hinterschneidungen nicht vollständig abdeckt, wie der grüne Kreis in Abbildung 4.21 (b) zeigt. Diese Hinterschneidungen stammen von geschmolzenen



Abb. 4.20.: Bild eines SLE: vor und nach der Aufbringung des 1 wt.-% Pd/TiO₂-Katalysators über das Tauchbeschichtungsverfahren, angepasst aus [196]. Die aufgebrauchte Beschichtung ist deutlich an ihrer schwarzen Färbung zu erkennen.

Metallpulverpartikeln aus dem Herstellungsprozess des Substrats. Außerdem ist zu sehen, dass die Wand des Substrats selbst kein geschmolzenes Material enthält, sondern hohl ist. Dies ist auf die gewählte Laserabtaststrategie im additiven Fertigungsprozess zurückzuführen. Die zugehörige wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDS)-Analyse (JXA 8530F, JOEL, München, Deutschland) der Schicht belegt eine gleichmäßige Verteilung der aktiven Komponente, dem Pd, in der Schicht mit nur wenigen lokalen Ansammlungen. Untersuchungen der Porosität der Beschichtungen über die Brunauer, Emmett und Teller (BET)-Methode (Gemini VII, Micromeritics, Norcross, U.S.A.) lieferten keine Erkenntnisse zur Porosität der Beschichtung. Poren in der Schicht lassen sich jedoch durch dunkle Farben erkennen, die das Fehlen der jeweiligen Spezies anzeigen (Abbildungen 4.22 (a)-(c)).

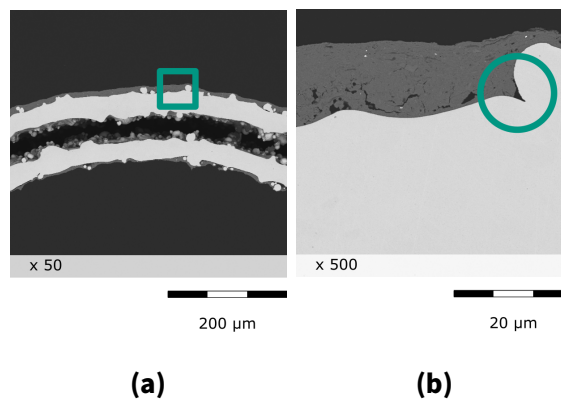


Abb. 4.21.: REM-Aufnahmen des Querschnitts eines über Tauchbeschichtung mit 1 wt.-% Pd/TiO₂ beschichteten SLE (WC-01-1) an der SLE-Position ZS. 50-fache (a) und 500-fache (b) Vergrößerung, angepasst aus [196].

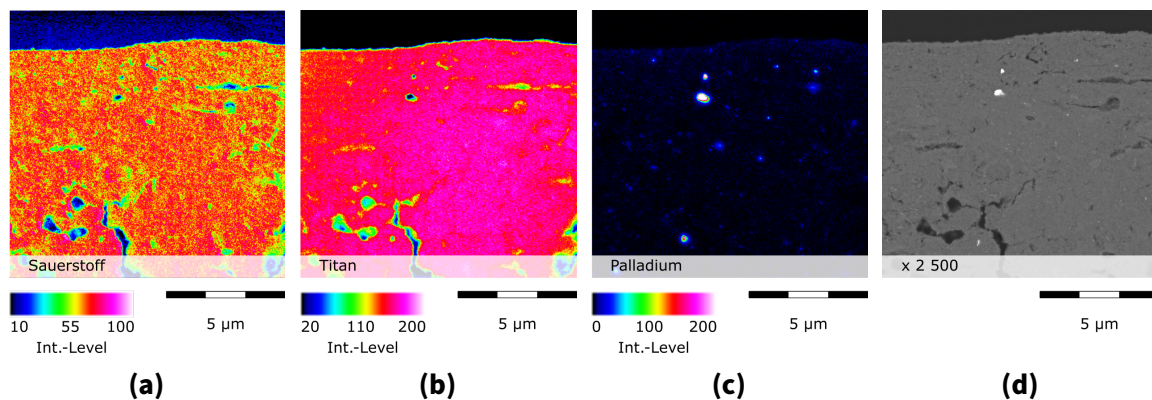


Abb. 4.22.: WDS-Analysen der über Tauchbeschichtung abgeschiedenen Beschichtung WC-01-1 aus 1 wt.-% Pd/TiO₂ im Querschliff: Verteilung von O₂ (a), Ti (b), Pd (c) und Referenz-REM-Bild mit 2500-facher Vergrößerung (d), angepasst aus [196].

Vergleich der simulativen und experimentellen Ergebnisse Die experimentell ermittelten Produktivitäten werden mit den in der Simulation berechneten verglichen. Wie Abbildung 4.19 (b) zu entnehmen ist, ist eine Diskrepanz zwischen den experimentell ermittelten Produktivitäten und den simulativen Ergebnissen zu erkennen. Eine mögliche Erklärung für den Unterschied zwischen den experimentellen und simulativen Daten könnte die Abweichung zwischen in der Simulation angenommener Dicke der katalytischen Schicht und der tatsächlich erzielten Schichtdicke sein. Die im physischen System vorliegende Schichtdicke lag mit 100 µm über der in der Simulation angenommenen Schichtdicke von 4 µm. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass im realen System den Stofftransport limitierende Vorgänge zu niedrigeren Produktivitäten führen. Durch den Vergleich der Produktivitäten und nicht der errechneten

beziehungsweise gemessenen Produktkonzentrationen am Auslass wird der sich aus den unterschiedlichen Schichtdicken und somit Katalysatormassen ergebende Einfluss bereits berücksichtigt. Eine weitere Ursache für den beobachteten Unterschied könnte die Überschätzung der Synthesereaktion durch die in der Simulation genutzte Reaktionskinetik sein. In dieser wird die Zersetzungsreaktion des Produktes zu Wasser als vernachlässigbar angesehen und dieser Reaktionspfad aus diesem Grund nicht berücksichtigt.

Untersuchung der Aktivität bezüglich der Folgereaktionen Um den Unterschied zu den simulativen Ergebnissen noch besser zu beleuchten, wurden das Hydrier- und des Zersetzungsverhalten der Beschichtungen in separaten Messungen durchgeführt.

Die Aktivität der untersuchten Beschichtungen gegenüber dem untersuchten Trägermaterial in Bezug auf die Zersetzungsreaktion kann für beide Trägertypen vernachlässigt werden, wie in Abbildung 4.23 (a) zu sehen ist. Zwischen der gemessenen Eingangs- und Auslasskonzentration von H_2O_2 im Lösungsmittel wird ein Unterschied von weniger als 4 % beobachtet.

Die entsprechenden Messungen zur Bewertung der Hydrierungsreaktion zeigen vergleichbare Aktivitäten des Katalysators in allen Proben für diese Reaktion. Für beide Trägertypen wird eine Verringerung der H_2O_2 -Konzentration gegenüber dem Einlass um 66 % gemessen, siehe Abbildung 4.23 (b). Eine endgültige Aussage über den Einfluss des Trägermaterials auf die nachfolgenden Reaktionswege kann nicht getroffen werden. Eine separate Bestimmung der Selektivität für die Charakterisierung der Katalysatoren war für das vorliegende System aus Produkten und Reaktionsmedium nicht möglich, da H_2O sowohl als Lösungsmittel verwendet wurde, als auch während der Reaktion selbst durch die Parallel- und Folgereaktionen (Reaktionswege (II), (III) und (IV), siehe Reaktionsnetz in 1.2) entsteht. Jedoch kann das Verhältnis der bestimmten Aktivität der Katalysatoren bezüglich der Hydrierungsreaktion mit der für die Gesamtreaktion bestimmten Aktivität als Maß für die Selektivität der Katalysatoren genutzt werden. Beim Vergleich der bestimmten Aktivität der Katalysatoren bezüglich der Hydrierungsreaktion mit der für die Gesamtreaktion bestimmten Aktivität fällt auf, dass alle Katalysatoren eine deutlich höhere Aktivität bezüglich der Hydrierungsreaktion besitzen. Hieraus lässt sich darauf schließen, dass das gewählte Katalysatorsystem noch weiter verbessert werden sollte, um für den Einsatz in einem rentablen Prozess für die dezentrale Direktsynthese von H_2O_2 geeignet zu sein.

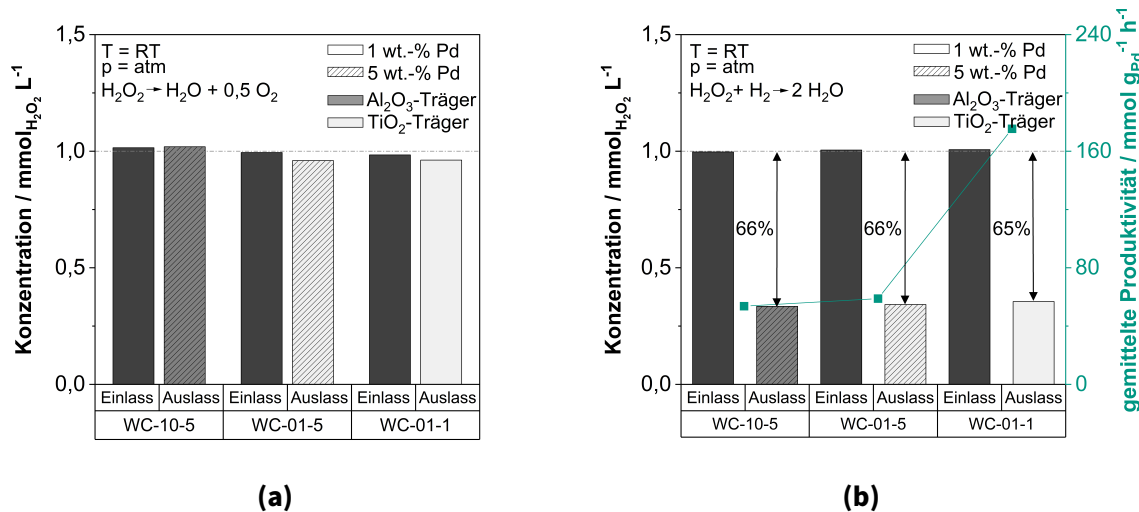


Abb. 4.23.: Vergleich der Zersetzungs- und Hydrieraktivität der untersuchten Katalysatortauschbeschichtungen WC-10-5, WC-01-5 und WC-01-1 mit verschiedenen Trägermaterialien (Al_2O_3 und TiO_2) und Pd-Beladungen (5 wt.-% und 1 wt.-%), betrachtet über die an Ein- und Auslass bestimmte Produktkonzentration (a) beziehungsweise die sich außerdem daraus ergebende Produktivität bezüglich der Hydrierungsreaktion, definiert in Gleichung 4.7 (b). Die Linien zwischen den Messpunkten stellen keine Messdaten dar, sondern dienen nur der Orientierung, angepasst aus [196].

Untersuchung der Schichtstabilität Aufgrund von Wartungs- und Instandhaltungsarbeiten oder Stromausfällen sind Unterbrechungen des zukünftig geplanten industriellen Prozesses möglich. Daher muss eine Deaktivierung des Katalysators nach einer längeren solchen Trockenzeit ausgeschlossen werden und wird daher im Folgenden untersucht. Im Allgemeinen sind H_2O_2 und die im Reaktionsmedium enthaltene Schwefelsäure dafür bekannt, die Korrosion von Metalloberflächen zu beschleunigen [236, 237]. Um die Anfälligkeit der Beschichtungen für diese Form der Alterung zu bewerten, wurden optische Inspektionen der katalytischen Beschichtungen und Elementanalysen der Beschichtungen mittels ICP-OES nach der Aussetzung gegenüber dem Reaktionsmedium durchgeführt. Außerdem wurden die beschichteten Proben vor und nach jedem Versuchsdurchlauf gewogen, um die Menge des abgelösten Katalysators zu bestimmen.

Korrosion und Katalysatoralterung Bei der optischen Inspektion ließen sich kleinere Verluste und Beschädigungen der Beschichtung erkennen, siehe Abbildung 4.24. Außerdem sind kleinere Korrosionsspuren an den Rändern des Elements zu finden. Diese Bereiche sind aufgrund möglicher kleinerer Risse in der Beschichtung korrosionsanfällig, da die Proben hauptsächlich in den Randbereichen kontaktiert wurden, um

Abschattungen während der Beschichtung und unerwünschten mechanischen Abrieb während des Einbaus in den Reaktor zu minimieren.

Um die Zusammensetzung der Katalysatorschichten nach den Tests zu untersuchen und um mögliche Korrosionsrückstände zu analysieren, die von der Edelstahlträgerstruktur selbst herrühren, wurden ICP-OES-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass kein nachweisbarer Pd-Verlust beobachtet wurde. Die detaillierten Analyseergebnisse sind in Abbildung I.1 im Anhang zu finden. Die angegebenen Werte sind immer auf die analysierte Masse bezogen. Elemente, wie z.B. O₂, können mit der ICP-OES-Methode nicht bestimmt werden. Dies erklärt die Abweichung der Summe der Gewichte der nachgewiesenen Elemente von der Gesamtsumme. Zu beachten ist auch, dass bei einem höheren relativen Anteil von Metallen wie Cr oder Ni, die aus dem Stahlsubstrat stammen, ein geringerer relativer Anteil von Ti zu erwarten ist. Eine Rückrechnung des Verhältnisses von Pd zu Ti ergibt jedoch eine stabile Pd-Beladung nach der Einwirkung der Reaktionsbedingungen.

Wie allgemein bekannt ist (z.B. [238]), nimmt der Materialabtrag von Beschichtungen mit der Expositionszeit im Reaktionsstrom ab, bis ein nahezu stationärer Zustand erreicht ist. Das Wiegen der Proben vor und nach den Testläufen zeigte, dass die Abnahme der Katalysatormasse unter 3% der ursprünglichen Katalysatormasse lag. Bei wiederholten Testläufen konnte der gemessene Massenverlust sogar noch weiter reduziert werden. Es kann daher auch für unsere Beschichtungen davon ausgegangen werden, dass der beobachtete Katalysatormassenverlust nach sieben bis 14 Stunden im Betrieb stagniert.

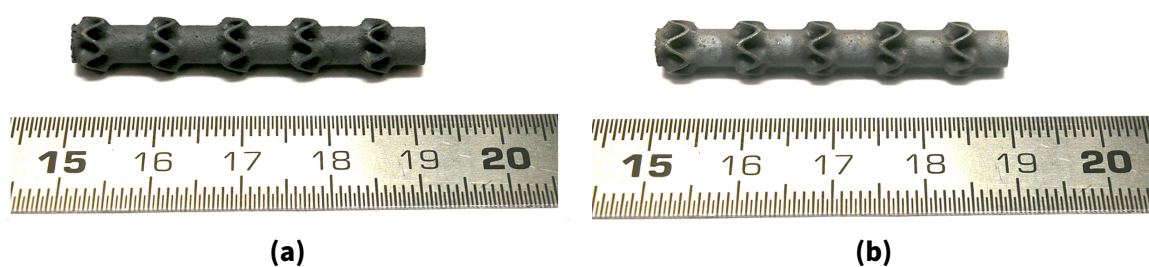


Abb. 4.24.: Fotos eines über Tauchbeschichtung beschichteten SLE, vor (a) und nach (b) 7 Stunden unter Reaktionsbedingungen. Kleinere, beanspruchte Stellen sind an den Enden der Probe nach Versuchsdurchführung klar erkenntlich, angepasst aus [196].

Produktivität Die abgeleiteten mittleren Produktivitäten für dieselbe Probe nach drei Durchläufen zeigen keinen offensichtlichen Verlust der katalytischen Aktivität der Beschichtung, wie in Abbildung 4.25 zu sehen ist. Im Gegenteil scheinen die beobachteten Produktivitäten mit jedem Testlauf zuzunehmen, die Abweichungen sind dabei von statistischer Relevanz. Der Grund für die steigende Produktivität könnte die mit jedem Lauf zunehmende Hydrierung der Katalysatorbeschichtung sein, die auf die in Abschnitt 4.2.1.4 beschriebene H₂-Vorkonditionierung vor jedem Experiment zurückzuführen ist. Die sich ansammelnde Menge an H₂, die in die Schicht diffundiert, könnte den Katalysator noch weiter aktiviert und damit zu einer erhöhten Aktivität geführt haben.

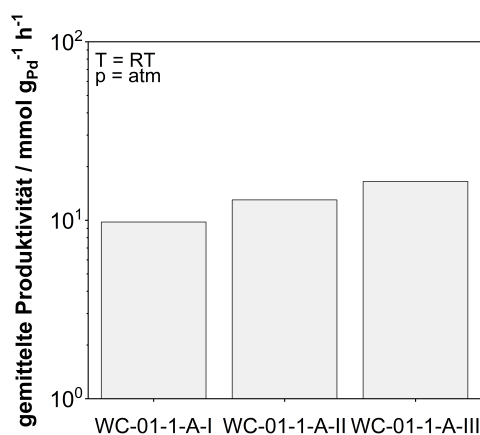


Abb. 4.25.: Qualitative Betrachtung der katalytischen Deaktivierung der Katalysatortauschbeschichtung über den Vergleich der gemittelten Produktivitäten für eine Probe WC-01-1 aus TiO₂ und 1 wt.-% Pd nach mehreren Syntheseexperimentdurchläufen (I-III). Aufgrund der Skalierung des Graphen verschwinden die dazugehörigen Fehlerbalken optisch, angepasst aus [196].

In Anbetracht der Stabilität der mittleren Produktivität der Beschichtungen, des geringen Massenverlustes und der ICP-OES-Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass auch bei wiederholtem Einsatz unter Betriebsbedingungen vorerst keine signifikante Deaktivierung der Katalysatorschicht zu erwarten ist. Eine mögliche Deaktivierung des Katalysators im Langzeitbetrieb über mehrere Wochen ist in weiteren Experimenten zu untersuchen.

Reproduzierbarkeit des Beschichtungsverfahrens

Abgeschiedene Katalysatormasse Für mögliche spätere industrielle Anwendungen muss die Reproduzierbarkeit und damit die Zuverlässigkeit des Beschichtungsverfah-

rens selbst gewährleistet sein. Deshalb wurden in dieser Arbeit Proben, die mit der gleichen Beschichtungsmethode hergestellt wurden, hinsichtlich ihrer Produktivität und der Menge des abgeschiedenen Katalysators miteinander verglichen.

Das Wiegen der Katalysatorträgerstrukturen vor und nach der Tauchbeschichtung zeigte, dass in jedem Durchgang die gleiche Menge an Katalysator abgeschieden wurde. Tabelle 4.4 fasst die bestimmten Massen zusammen.

Tab. 4.4.: Massen der reinen Edelstahlträgerstruktur m_{SLE} , Nettomasse des über die Tauchbeschichtung abgeschiedenen Katalysators $m_{\text{Kat, net}}$ und abgeleitete Katalysatorbeladung Bel._{Kat} .

Probe	m_{SLE}	$m_{\text{Kat, net}}$	Bel._{Kat}
-	g	g	%
Batch 1	1,3923	0,123	9,31
Batch 2	1,4323	0,126	9,27

Produktivität Abbildung 4.26 zeigt die ermittelte gemittelte Produktivität über 7 Stunden bei Synthesebedingungen für zwei Proben, die mit dem gleichen Tauchbeschichtungsverfahren beschichtet wurden und eine vergleichbare H_2 -Exposition aufweisen.

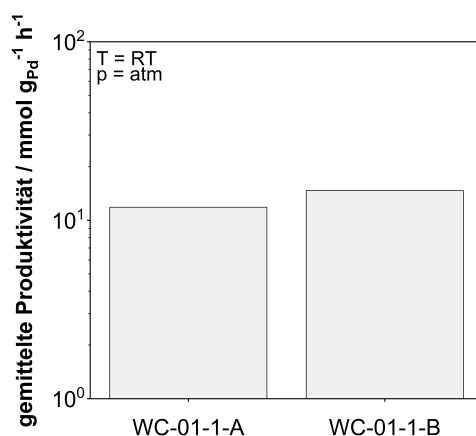


Abb. 4.26.: Qualitative Betrachtung der Wiederholbarkeit des Prozesses der Tauchbeschichtung über den Vergleich der gemittelten Produktivitäten zweier Proben WC-01-1 aus TiO_2 und 1 wt.-% Pd zweier Beschichtungsdurchläufe (A und B). Aufgrund der Skalierung des Graphen verschwinden die dazugehörigen Fehlerbalken optisch, angepasst aus [196].

Die Ergebnisse zeigen, dass die erzielten Resultate vergleichbar bezüglich ihrer Aktivität, ausgedrückt durch die bestimmte Produktivität, sind. Da die gemessenen Mengen an abgeschiedenem Katalysator innerhalb der verschiedenen Chargen, wie beschrieben, gut übereinstimmen, kann gefolgert werden, dass der Tauchbeschichtungsprozess robust ist und wiederholbare Beschichtungen mit vergleichbaren katalytischen Aktivitäten erzeugt werden können.

4.2.3.3. Mehrstufig hergestellte Beschichtungen

Mehrstufige Beschichtungsprozesse bedeuten durch die häufig höhere Anzahl an Temperatur-Nachbehandlungsschritten in der Regel einen höheren Zeitbedarf. Gleichzeitig entstehen mehr mögliche Ansatzpunkte für Störungen des Prozesses, die in der Konsequenz zu Abweichungen in der Homogenität der erzielten Beschichtungen führen können. Für eine spätere industrielle Umsetzung müssen außerdem somit mehrere Einzelprozessschritte hochskaliert und wiederum aufeinander abgestimmt werden. Hieraus ergibt sich jedoch auch die große Stärke der mehrstufigen Beschichtungsprozesse. Durch die mehr oder weniger herrschende Unabhängigkeit der einzelnen Prozessschritte voneinander, ist eine individuelle Optimierung der einzelnen Stufen möglich und die entstehenden Effekte sind klar identifizierbar.

Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit zur Herstellung der Beschichtungen mit Katalysator auch mehrstufige Beschichtungsprozesse untersucht.

In Anlehnung an die bereits für die Tauchbeschichtungsproben eingeführte Kodierung nach 4.10 wird für die Proben je nach TiO₂-Abscheidemethode (EPD | Sol-Gel (SG)), Pd-Abscheidemethode (CVD | SFRD), Edelmetallbeladungen und, optional, der Art des Abscheideträgers mit der Kodierung in 4.11 eine ähnliche Nomenklatur eingeführt. Exemplarisch ist diese hier für eine Probe gegeben, bei der mittels Elektrophorese TiO₂ und mittels SFRD-Methode Pd mit einer Edelmetallbeladung von 1 wt.-% Pd/TiO₂ auf dem 3D-Substrat abgeschieden wurde. Es sei vorweggenommen, dass in späteren Untersuchungen Pd ebenfalls auf TiO₂-Referenzpulver abgeschieden wurde. Bei diesen Proben entfällt der erste Block (EPD | SG) der Kennung.

$$\underbrace{\text{EPD}}_{\text{TiO}_2\text{-Abscheidung}} \text{ - } \underbrace{\text{SFRD}}_{\text{Pd-Abscheidung}} \text{ - } \underbrace{1}_{\text{wt.-% Pd}} \text{ - } \underbrace{3\text{D}}_{\substack{\text{Träger} \\ \text{Referenz | 3D-Substrat}}} \quad (4.11)$$

Untersuchung von Verfahren zur Aufbringung der TiO₂-Trägerschicht

Literaturbasierte Vorauswahl eines geeigneten Beschichtungsverfahrens Mit Hilfe einer ausgiebigen Literaturrecherche wurde eine Vorauswahl an geeigneten Verfahren zur Aufbringung der TiO₂-Trägerschicht durchgeführt. Die aus der Literatur bekannten Prozesse wurden hierfür anhand einer Prozessbewertungsgleichung eingeordnet. Die Gleichung berücksichtigte sowohl die physikalischen Eigenschaften der Beschichtungen, die mit dem jeweiligen Verfahren hergestellt wurden, als auch die technischen Eigenschaften des Prozesses, die verfahrensbezogenen Eigenschaften, selbst. Gemäß der Bewertungskriterien wurden die physikalischen und die verfahrensbezogenen Eigenschaften je nach ihrem Einfluss auf die Qualität der Beschichtung unterschiedlich gewichtet. Dadurch hatten sie unterschiedliche Einflüsse auf die Endbewertung des Beschichtungsprozesses. Tabelle G.1 im Anhang fasst die betrachteten Prozessparameter und die ihnen zugeordneten Gewichtungsfaktoren zusammen. Gleichung 4.12 gibt die abgeleitete Formel für die Prozessbewertung wieder.

$$\text{Prozessbewertung Verfahren } j = \sum_{n=0}^N \text{Gewichtungsfaktor} \cdot \text{Bewertungskriterium } n \quad (4.12)$$

Die gesamte Prozessbewertung des Verfahrens j entspricht hierbei dem finalen Wert der errechneten Beurteilung. Der Gewichtungsfaktor bestimmt den Einfluss der betrachteten Eigenschaft i auf die Beschichtungsqualität und kann Werte von $i = 1 \dots 5$ entsprechend der Zuordnung $1 = \text{kein großer Einfluss}$, beziehungsweise $5 = \text{sehr großer Einfluss}$, annehmen. Dem Bewertungskriterium n können ebenfalls Werte zwischen 1 und 5 zugeordnet werden, wobei niedrige Werte mit einer geringen Qualität bezüglich des betrachteten Kriteriums verbunden sind. Homogen verteilte Schichten sind beispielsweise wünschenswert, weshalb einem Verfahren, das diese als Ergebnis hat, ein Betrag des Bewertungskriteriums von 5 zugeordnet wird. Tabelle G.1 im Anhang listet die erzielten Resultate.

Als besonders wichtige Eigenschaften der Beschichtungen wurden die Porosität und die Oberflächenveredelung bewertet. Beide sind für die katalytische Aktivität der Beschichtung entscheidend. Eine besonders große Oberfläche durch eine hohe Porosität ist meist mit mehr den Reaktanten zugänglichen aktiven Zentren verbunden. Auch die Adhäsion der Beschichtungen ist sehr wichtig, um einen Materialverlust an Katalysator zu vermeiden. Dies würde die Leistung des Reaktors zunehmend beeinträchtigen und zusätzlich bestünde die grundsätzliche Gefahr, den Mikrokanal durch freie Partikel zu blockieren. Die Homogenität der Schichtdicke und der Oberflächenbedeckung be-

schreiben, wie gleichmäßig verteilt eine gegebene Beschichtung ist, und kann einen Hinweis auf potentielle Stellen mit Rissbildung geben.

Neben den beschichtungsbezogenen Kriterien werden auch die verfahrensbezogenen Kriterien in der Bewertungsmatrix berücksichtigt. Der Abscheidepfad dient als Kriterium für die Eignung des Verfahrens zur Aufbringung von Schichten auf komplexen dreidimensionalen Strukturen. Verfahren wie Sprühbeschichtungen bieten eine Line-of-Sight-Abscheidung, das heißt, es können nur Oberflächen beschichtet werden, die in der Sichtachse liegen. Immersive Beschichtungsverfahren, wie die Galvanik oder die Sol-Gel-Tauchbeschichtung, hingegen haben Zugang zu allen Oberflächen eines Substrats. Die Temperatur und der Druck, die für die Durchführung eines Beschichtungsprozesses erforderlich sind, sind wichtig bei der Nutzung empfindlicher Substrate und geben außerdem einen Anhaltspunkt zum apparativen Aufwand zur Durchführung des Prozesses, sowie den damit verbundenen Energie- und Materialkosten. Weitere Kriterien sind die chemischen und zeitlichen Anforderungen an ein Prozess zur Beurteilung der Handhabbarkeit, dem Potential zur Maßstabsvergrößerung für zukünftige Anwendungen sowie der Möglichkeit der chemischen Anpassung der verwendeten Präkursoren und weiteren Hilfsstoffe an die Erfordernisse unterschiedlicher Katalysatorzusammensetzungen.

Wie Tabelle G.1 im Anhang zu entnehmen, zeigen sich die Aufbringung über ein Sol-Gel-Verfahren, der Tintendruck (englisch: Ink-Jet-Printing) und die Abscheidung mittels Elektrophorese als besonders geeignet. Da beim Tintendruck sehr komplexe und vor allem in der Höhe variable Substrate nicht kontinuierlich beschichtet werden können, fiel die Wahl auf den Sol-Gel-Prozess und die Abscheidung von TiO_2 über Elektrophorese.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass sich hier auch die Schwachstelle des gewählten Vorgehens zur Vorauswahl zeigt, da durch die doch recht allgemeine und letztlich subjektive Bewertung in den einzelnen Kategorien nicht alle zu berücksichtigenden Merkmale der Prozesse adäquat berücksichtigt werden können. Dennoch ließ sich anhand dieses Vorgehens in einem sehr übersichtlichen Verfahren eine Bewertung und darauf aufbauende Auswahl geeigneter Verfahren zur Aufbringung von TiO_2 treffen.

Auswahl eines geeigneten Verfahrens zur Aufbringung der TiO_2 -Trägerschicht Da die Produktivität der erzeugten Katalysatorschicht unter Synthesebedingungen als Bewertungskriterium für die Eignung des Verfahrens im zweiten Schritt der Auswahl, den experimentellen Untersuchungen, dienen soll, war es notwendig Pd in die zu vergleichenden TiO_2 -Beschichtungen zu integrieren. Der Einfachheit halber wurde

hierfür das in Abschnitt 2.4.4 beschriebene und nach Abschnitt 4.2.1.3 umgesetzte adaptierte CVD-Verfahren nach [153] genutzt.

Abbildung 4.27 zeigt REM-Aufnahmen der erzielten TiO_2 -Beschichtungen. Wie zu erkennen ist, entsteht über die TiO_2 -Abscheidung mittels Elektrophorese eine dicke (ca. 50-60 μm), aber poröse Schicht. Die mittels Sol-Gel-Methode hergestellte Schicht hingegen ist deutlich dünner (ca. 10-20 μm), weist jedoch zahlreiche Schuppen auf und wirkt weniger porös, wie die zugehörigen REM-Aufnahmen in Abbildung 4.29 zeigen. Die gemessene Dicke der Schicht weicht somit deutlich von der angestrebten Dicke von 4,75 μm ab. Eine mögliche Ursache könnte eine Abweichung der tatsächlich entstehenden Porosität im Vergleich zu der in der Abschätzung der benötigten Hydrogelmenge angenommenen sein. Im Inneren des zu beschichtenden Substrats lassen sich unbeschichtete Stellen erkennen (Abbildung 4.29 (c)), was darauf hindeutet, dass die Kapillarkräfte nicht alleine ausreichen, um das Substrat vollständig zu beschichten. Bei Betrachtung der mittels WDS-Analysen bestimmten Pd-Beladung (siehe Abbildung 4.28) fällt auf, dass dieses homogen in der über Elektrophorese erzeugten Schicht verteilt ist, während die Verteilung in der über Sol-Gel erzeugten TiO_2 -Schicht (siehe Abbildung 4.30) weniger homogen und vor allem lokal begrenzt verteilt erscheint. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (englisch: energy dispersive X-ray spectroscopy) (EDS)-Analysen der Oberflächen ergeben eine Pd-Beladung von 1 wt.-% Pd/ TiO_2 für die elektrophoretisch abgeschiedene TiO_2 -Schicht. WDS-Analysen bestätigen diese Beladung für die mittels Sol-Gel-Route erzielte TiO_2 -Schicht.

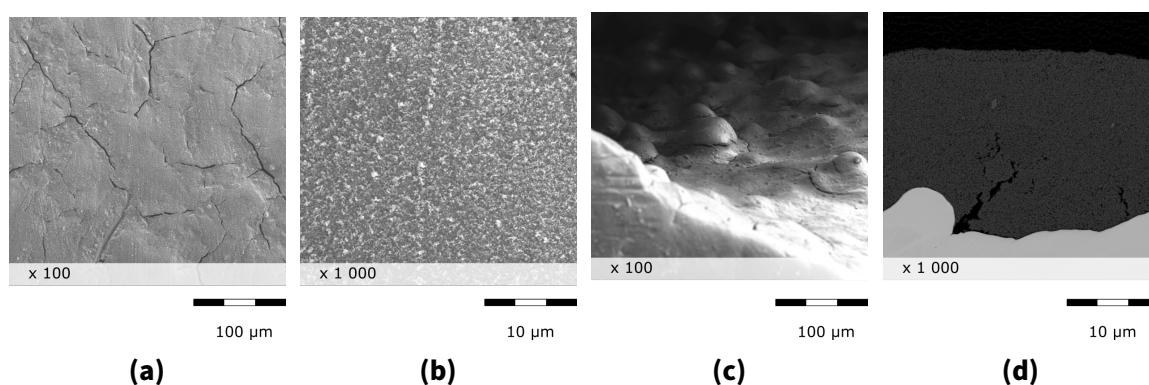


Abb. 4.27.: REM-Aufnahmen der Beschichtung mit mittels Elektrophorese abgeschiedenem TiO_2 und über CVD abgeschiedenem Pd (EPD-CVD-1): Draufsicht der Schicht in 100- und 1 000-facher Vergrößerung (a), (b). 100-fache Vergrößerung der inneren Auslauffläche einer SLS (c). 1 000-fache Vergrößerung des Querschliffs durch die Beschichtung und das Trägersubstrat (d).

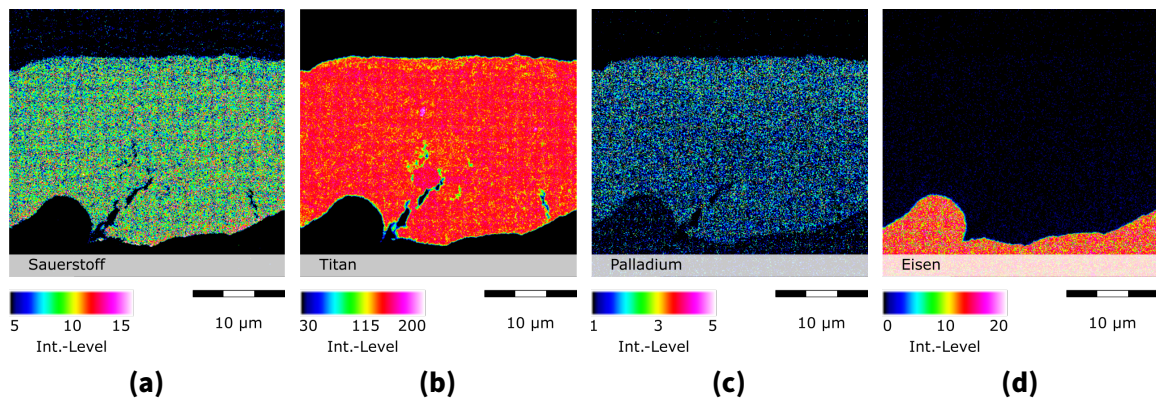


Abb. 4.28.: WDS-Analysen der Beschichtung mit mittels Elektrophorese abgeschiedenem TiO_2 und über CVD abgeschiedenem Pd (EPD-CVD-1) im Querschliff: Verteilung von O_2 (a), Ti (b), Pd (c) und Fe (d).

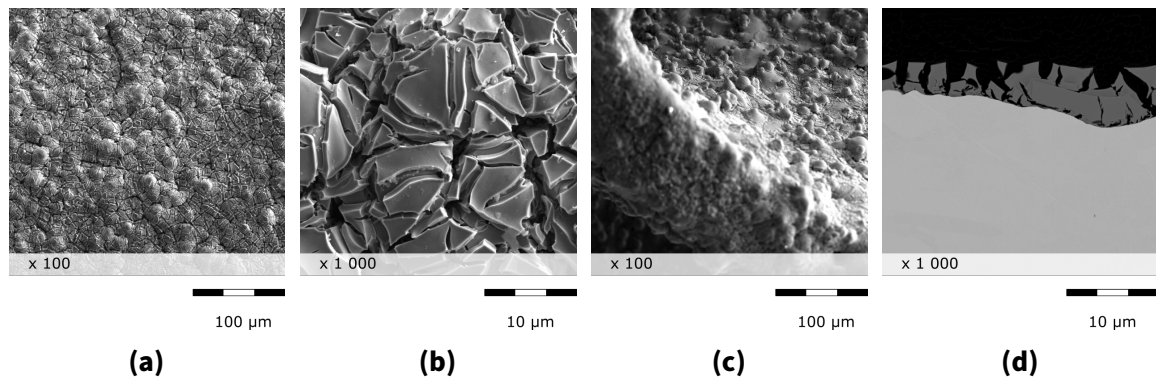


Abb. 4.29.: REM-Aufnahmen der Beschichtung mit mittels Sol-Gel-Methodik abgeschiedenem TiO_2 und über CVD abgeschiedenem Pd (SG-CVD-1): Draufsicht der Schicht in 100- und 1000-facher Vergrößerung (a), (b). 100-fache Vergrößerung der inneren Auslauffläche einer SLS (c). 1000-fache Vergrößerung des Querschliffs durch die Beschichtung und das Trägersubstrat (d).

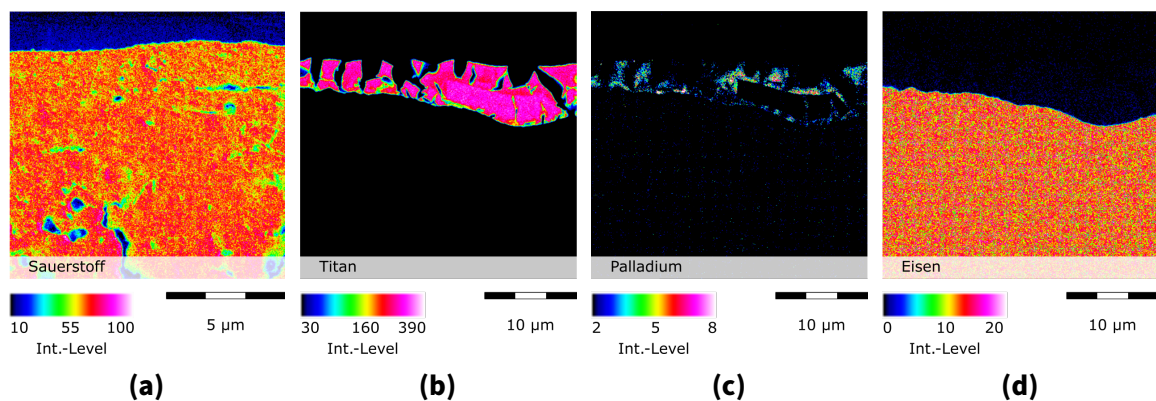


Abb. 4.30.: WDS-Analysen der Beschichtung mit mittels Sol-Gel-Methodik abgeschiedenem TiO_2 und über CVD abgeschiedenem Pd (SG-CVD-1) im Querschliff: Verteilung von O_2 (a), Ti (b), Pd (c) und Fe (d).

In einem ersten Kurzversuch über eine Laufzeit von 2 Stunden zeigte die über die Kombination aus EPD und CVD hergestellte Beschichtung EPD-CVD-1 eine höhere Produktivität als die über die Kombination aus Sol-Gel-Methode und CVD hergestellte Beschichtung SG-CVD-1 (siehe Abbildung 4.31). Die homogenere Dispersion des Pd in der Beschichtung scheint den durch die dickere Schicht zu erwartenden, stofftransportverbundenen negativen Einfluss auszugleichen und sogar zu übertreffen.

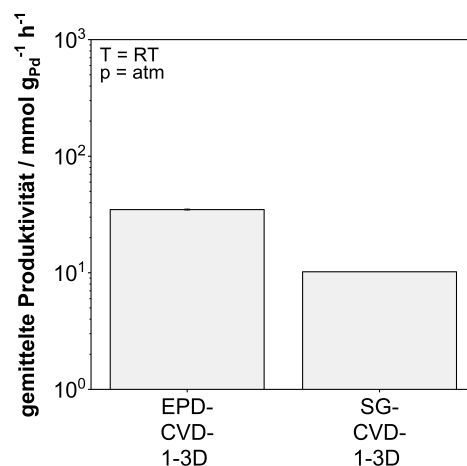


Abb. 4.31.: Vergleich der über 2 Stunden gemittelten Produktivitäten von mit Elektrophorese und Sol-Gel-Methode aufgetragenen TiO₂-Schichten und über CVD abgeschiedenem Pd, EPD-CVD-1 und SG-CVD-1.

Nähere Untersuchung der über Elektrophorese hergestellten TiO₂-Trägerschichten

Neben der katalytischen Aktivität der finalen Beschichtung ist die Homogenität der Schicht und die Reproduzierbarkeit des Beschichtungsverfahrens von Bedeutung. Bei der Betrachtung des mehrstufigen Verfahrens wurde deshalb die Reproduzierbarkeit der elektrophoretischen Abscheidung des TiO₂ als Trägerschicht ebenfalls untersucht. Hierfür wurden für mehrere Proben die abgeschiedenen TiO₂-Massen nach der Kalzierung aufgezeichnet.

Tabelle 4.5 kann entnommen werden, dass mit den eingestellten Parametern wiederholbar die gleiche Masse an TiO₂ abgeschieden werden kann.

Eine abschätzende Berechnung über die Avogadro-Korrelation ergibt eine theoretisch abgeschiedene Masse von 0,096 g. Die hierfür getroffenen Annahmen und Zusammenhänge sind Anhang H.2 zu entnehmen. Die Abweichung der theoretisch abgeschätzten Werte lässt sich zum einen durch die Toleranz der Waage erklären, zum anderen durch die in der Korrelation getroffene Annahme, dass sich die Anzahl der Partikel im Lösungsmittel während des Beschichtungsprozesses nicht verändert [239]. Während

Tab. 4.5.: Massen der reinen Edelstahlträgerstruktur m_{SLE} in g, Nettomasse des über Elektrophorese abgeschiedenen TiO_2 m_{TiO_2} in g sowie relative Abweichung der abgeschiedenen Masse von der gemäß Avgustinik-Korrelation abscheidbaren Masse in %.

Probe	m_{SLE}	m_{TiO_2}	relative Abweichung
-	g	g	%
Batch 1	1,489	0,070	27
Batch 2	1,492	0,071	26
Batch 3	1,459	0,077	20
Batch 4	1,475	0,069	28
Batch 5	1,496	0,059	38

des realen Prozesses nimmt die Konzentration des TiO_2 jedoch mit zunehmender Beschichtungsdauer ab, da sich eine zunehmende Anzahl an Partikeln an der Oberfläche der zu beschichtenden Elektrode abscheidet.

Ein exemplarischer Vergleich der Querschnitte zweier Beschichtungen als REM-Aufnahmen in Abbildung 4.32 bestätigt, dass sich die TiO_2 -Beschichtungen, erzielt über EPD, wiederholbar ähneln.

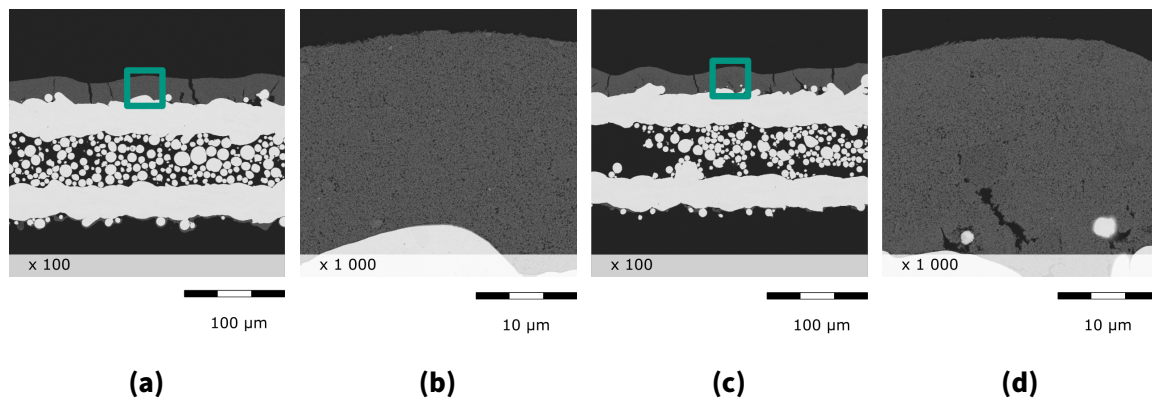


Abb. 4.32.: REM-Aufnahmen der Querschnitte zweier über EPD-abgeschiedener TiO_2 -Schichten aus Batch 2 und Batch 3 in 100-facher, (a) und (c), beziehungsweise 1 000-facher Vergrößerung, (b) und (d). (a), (b) und (d) angepasst aus [214].

Abscheidung der Aktivkomponente über SFRD Nachdem ein guter Prozess zur Abscheidung des TiO_2 auf dem Edelmetallträger gefunden werden konnte, wurde die Abscheidung der Aktivkomponente betrachtet. Das im Aufbau simple, adaptierte

CVD-Verfahren wurde hierfür mit dem in Abschnitt 2.4.5 theoretisch beschriebenen SFRD-Verfahren nach der Methode in Abschnitt 4.2.1.3 verglichen. Da die Vaseline als Lösungsvermittler in diesem Verfahren nicht mehr benötigt wurde, wurde auf die Imprägnierung der TiO_2 -Schicht mit Vaseline bei diesen Proben verzichtet. Auch hier wurde der Einfluss der Beladung des Katalysators mit Edelmetall untersucht. Bei den mittels SFRD abgeschiedenem Pd wurde die Beladung variiert und der Effekt auf die beobachtete Produktivität untersucht.

Schichtcharakterisierung Abbildung 4.33 zeigt exemplarisch REM-Aufnahmen der hergestellten Schichten (EPD-SFRD-2-3D), d.h. der Proben mit 2 wt.-% Pd/ TiO_2 . Wie zu erkennen ist, ergibt sich aus der Schnittdarstellung der Probe eine Schichtdicke von circa 60 μm . Das wesentliche Schichtvolumen wird durch das TiO_2 -Trägermaterial gebildet, wie die WDS-Analysen in Abbildung 4.34 für Probe EPD-SFRD-2-3D und in Abbildung 4.35 für Probe EPD-SFRD-1-3D belegen. Es ist aus diesem Grund davon auszugehen, dass sich die Schichtdicken trotz unterschiedlicher Pd-Beladung nicht unterscheiden. Das Pd weist eine sehr homogene Elementverteilung in der TiO_2 -Matrix auf, siehe Abbildung 4.35. Beim Vergleich der WDS-Aufnahmen der Proben mit unterschiedlicher Pd-Beladung (EPD-SFRD-1-3D und EPD-SFRD-2-3D) ist die höhere Pd-Beladung der Schicht deutlich zu erkennen, siehe Abbildungen 4.34 und 4.35. Bei Betrachtung der Verteilung des Pd in der Schicht mit einer Zielbeladung von 2 wt.-% Pd/ TiO_2 sind Bandstrukturen des Pd ersichtlich. Diese sind auf das Vorgehen beim Abscheidungsprozess selbst zurückzuführen. Zur Abscheidung der doppelten Menge an Pd wurde der SFRD-Prozess konsekutiv wiederholt.

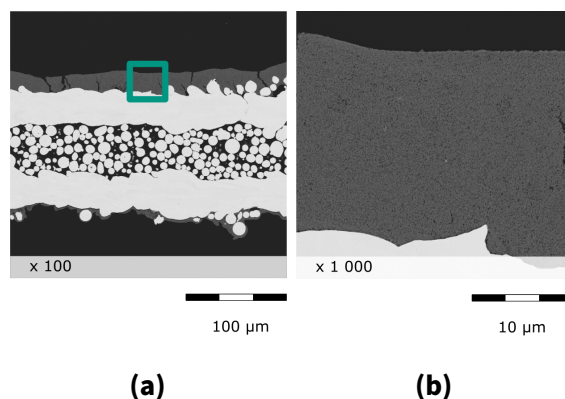


Abb. 4.33.: REM-Aufnahmen des Querschnitts eines über EPD und SFRD mit 2 wt.-% Pd/ TiO_2 beschichteten SLE (EPD-SFRD-2-3D). 100-fache (a) und 1 000-fache (b) Vergrößerung. (b) angepasst aus [214].

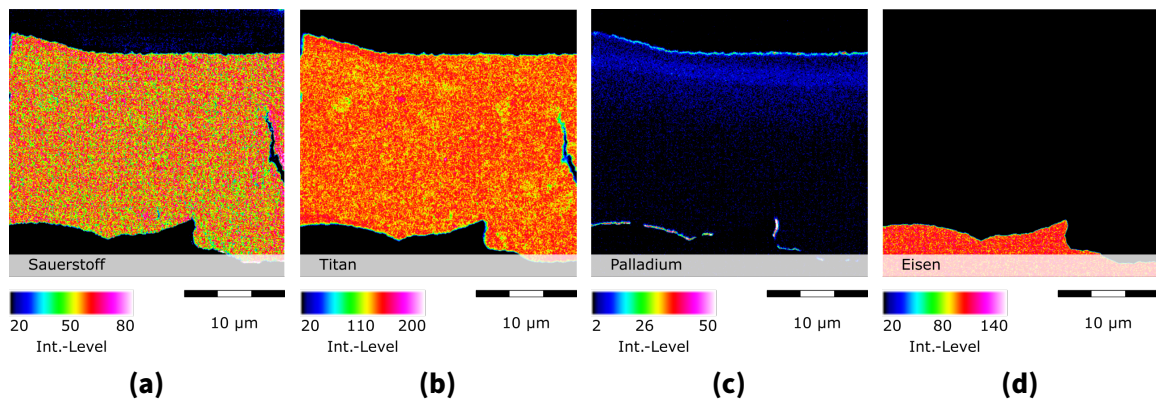


Abb. 4.34.: WDS-Analysen der über EPD und SFRD abgeschiedenen Beschichtung aus 2 wt.-% Pd/TiO₂ (EPD-SFRD-2-3D) im Querschliff: Verteilung von O₂ (a), Ti (b), Pd (c) und Fe (d), angepasst aus [214].

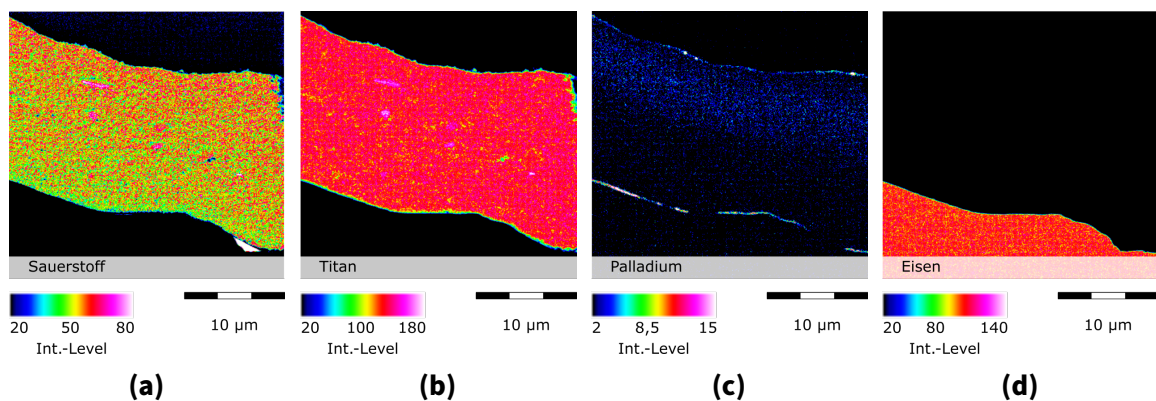


Abb. 4.35.: WDS-Analysen der über EPD und SFRD abgeschiedenen Beschichtung aus 1 wt.-% Pd/TiO₂ (EPD-SFRD-1-3D) im Querschliff: Verteilung von O₂ (a), Ti (b), Pd (c) und Fe (d), angepasst aus [214].

Die Partikelgrößenverteilungen wurden durch die Analyse von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Bildern bestimmt, die in Abbildung 4.36 dargestellt sind. Abbildungen 4.36 (a) und 4.36 (c) zeigen TEM-Aufnahmen der Partikel auf TiO₂-Referenzmaterial in unterschiedlichen Pd-Beladungen, EPD-SFRD-1-Ref und EPD-SFRD-2-Ref. Abbildungen 4.36 (b) und 4.36 (d) zeigen TEM-Bilder von Partikeln, die vom beschichteten Substrat abgekratzt wurden, EPD-SFRD-1-3D und EPD-SFRD-2-3D.

Abbildung 4.37 zeigt die Partikelgrößenverteilungen für die untersuchten Proben des mit unterschiedlicher Beladung auf dem mit TiO₂-beschichteten Träger abgeschiedenen Pd, die durch Bildanalyse von TEM-Aufnahmen und Partikelzählung mittels Bildverarbeitung ermittelt wurden. Die ausgewerteten Kennzahlen sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

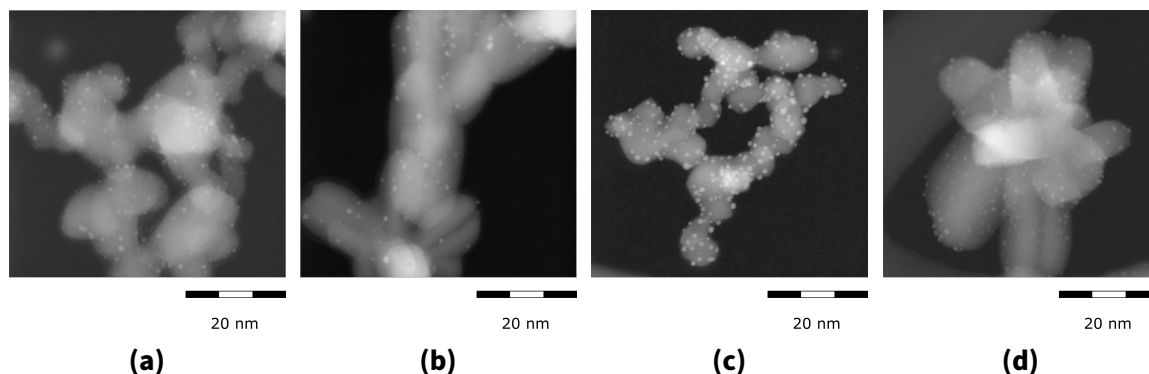


Abb. 4.36.: TEM-Aufnahmen des über SFRD abgeschiedenem Pd in verschiedenen Beladungen auf unterschiedlichen TiO_2 -Trägermaterialien: 1 wt.-% Pd/ TiO_2 , TiO_2 -Referenz, EPD-SFRD-1-Ref (a), 1 wt.-% Pd/ TiO_2 , elektrophoretisch abgeschiedenes TiO_2 auf SLE EPD-SFRD-1-3D (b), 2 wt.-% Pd/ TiO_2 , TiO_2 -Referenz EPD-SFRD-2-Ref (c) und 2 wt.-% Pd/ TiO_2 , elektrophoretisch abgeschiedenes TiO_2 auf SLE EPD-SFRD-2-3D (d), (b) und (d) angepasst aus [214].

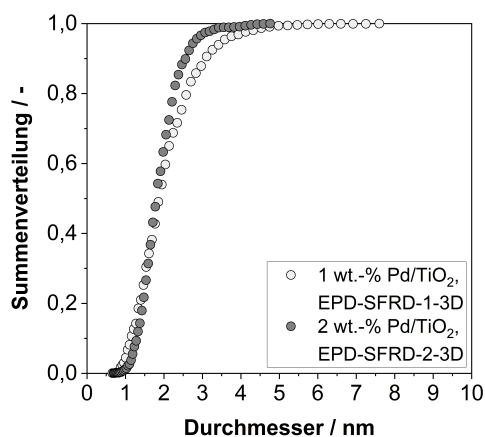


Abb. 4.37.: Partikelgrößenverteilungen des über SFRD abgeschiedenem Pd in verschiedenen Beladungen auf elektrophoretisch mit TiO_2 beschichteten Trägermaterialien, EPD-SFRD-1-3D und EPD-SFRD-2-3D, angepasst aus [214].

Tab. 4.6.: Übersicht der verwendeten SFRD-Proben: Zuordnung des verwendeten Trägers, der angestrebten Edelmetallbeladung, der Anzahl der im TEM-Bild gezählten Partikel zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen und relevante Partikeldurchmesser für die unterschiedlichen Proben an TiO₂-Referenzpulver und abgekratzter Beschichtung. Relevante Partikeldurchmesser EPD-SFRD-1-3D und EPD-SFRD-2-3D aus [214].

Eigenschaft	Einheit	Proben-Nomenklatur			
		EPD-SFRD-1-Ref	EPD-SFRD-1-3D	EPD-SFRD-2-Ref	EPD-SFRD-2-3D
Träger	-	P25	SLE	P25	SLE
Pd-Zielbeladung	wt.-% Pd/TiO ₂	1	1	2	2
Anz. ausgezählter Partikel	-	1 439	1 319	1 404	1 137
x _{10,0}	nm	1,2	1,1	1,5	1,3
x _{50,0}	nm	1,6	1,9	2,3	1,8
x _{90,0}	nm	2,5	3,1	3,1	2,6

Die Daten zeigen, dass eine höhere Pd-Beladung offenbar zu größeren Partikeln führt. Dies könnte durch eine erhöhte Konzentration des Präkursors im Lösungsmittel erklärt werden. Mit einer höheren Präkursorkonzentration stehen mehr Metallmoleküle für den Adsorptionsschritt zur Verfügung. Während des Reduktionsschritts beginnen diese Edelmetallpartikel dann schneller zu wachsen, da sie bevorzugt zueinander und nicht zum TiO₂ wandern. Diese Erkenntnis steht in guter Übereinstimmung mit der allgemeinen Keimbildungstheorie [240].

Die ICP-OES-Ergebnisse der 1 wt.-% Pd/TiO₂-Schicht ergeben eine Pd-Beladung von 0,6 wt.-% Pd. Es ist zu beachten, dass nur 60 % der analysierten Probenmasse den mit dieser Methode zugänglichen Elementen zugeordnet werden konnten. Außerdem sind aufgrund der Probenpräparation auch Spuren von Cr, Fe und Ni zu finden. Daher ist der jeweils gemessene Massenanteil des Pd geringer.

Abbildung 4.38 (a) zeigt die aus den gemessenen Konzentrationen von H₂O₂ berechneten Produktivitäten für die Beschichtungen mit verschiedenen Metallbeladungen über eine Experimentdauer von sieben Stunden, während Abbildung 4.38 (b) die resultierenden mittleren Produktivitäten angibt. Eine verdoppelte Metallbeladung, wie

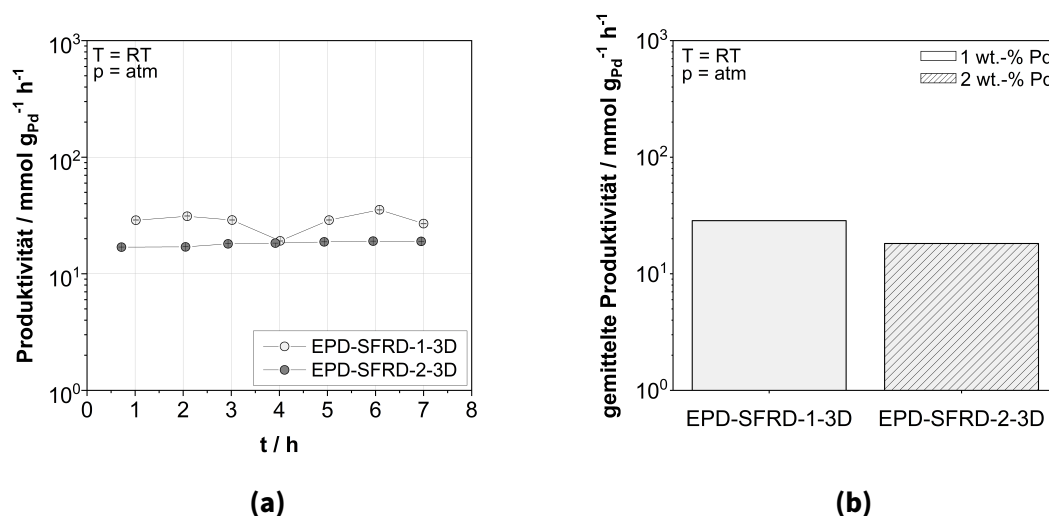


Abb. 4.38.: Vergleich der Syntheseaktivität der untersuchten Katalysatorbeschichtungen mit SFRD abgeschiedenem Pd in verschiedenen Beladungen auf elektrophoretisch mit TiO_2 beschichteten Trägermaterialien (EPD-SFRD-1-3D, EPD-SFRD-2-3D), ausgedrückt als Produktivität über die Versuchsdauer t (a) und der Syntheseaktivität des untersuchten Katalysators, ausgedrückt als mittlere Produktivität (b). Die Linien zwischen den Messpunkten stellen keine Messdaten dar, sondern dienen nur der Orientierung, angepasst aus [214].

sie mit einem verdoppelten Pd-Gehalt untersucht wurde, führt zu einer Abnahme der Produktivität, wie beiden Abbildungen zu entnehmen ist. Obwohl dies auf den ersten Blick kontraintuitiv erscheint, steht es in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen in [62, 196, 235].

Vergleich der simulativen und experimentellen Ergebnisse Auch die über zwei-stufige Beschichtungsverfahren hergestellten Beschichtungen sollen mit den in den Simulationen erzielten Ergebnissen verglichen werden. Um die experimentellen Ergebnisse in einen gültigen Vergleich zueinander zu bringen, wurden die mehrstufig hergestellten Beschichtungen gleicher Pd-Beladung und nach gleicher Reaktionsdauer über die zugehörigen, gemittelten Produktivitäten verglichen. Abbildung 4.39 zeigt die durch die Mittlung über zwei Stunden erhaltenen Produktivitäten der Beschichtungen aus über CVD abgeschiedenem Pd auf einer elektrophoretisch erzeugten (EPD-CVD-1-3D), beziehungsweise über die Sol-Gel-Methode hergestellten TiO_2 -Grundsicht (SG-CVD-1-3D), mit der über SFRD abgeschiedenem Pd auf elektrophoretisch mit TiO_2 erzielten Beschichtung (EPD-SFRD-1-3D), sowie der einstufig mit dem in Abschnitt 4.2.3.2 näher untersuchten Tauchbeschichtungsverfahren hergestellten Be-

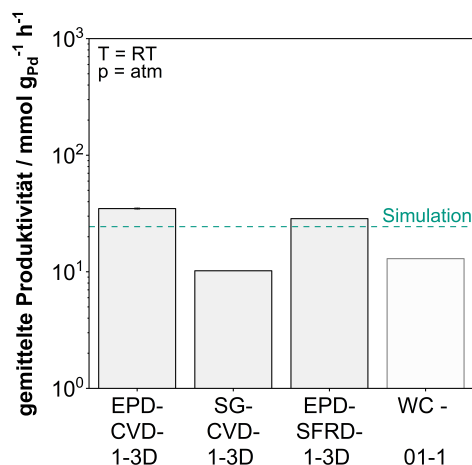


Abb. 4.39.: Vergleich der Syntheseaktivität der untersuchten einstufig (WC-01-1) und mehrstufig hergestellten Katalysatorbeschichtungen (EPD-CVD-1-3D, SG-CVD-1-3D, EPD-SFRD-1-3D) vergleichbarer Katalysatorkompositionen aus TiO₂ und 1 wt.-% Pd mit Simulationsergebnissen.

schichtung (WC-01-1). Als Referenz ist erneut die in der CFD-Simulation theoretisch errechnete mittlere Produktivität gegeben.

Wie zu erkennen ist, entstehen bei gleicher Methodik zur Aufbringung des TiO₂-Trägers vergleichbar aktive Beschichtungen durch die Abscheidung von Pd über CVD und SFRD. Die zum erneuten Vergleich mit hellgrauem Rahmen eingezeichneten einstufig hergestellten Beschichtungen (WC-01-1) sind nur halb so aktiv wie die mehrstufig über die EPD-SFRD-Kombi erzielten Schichten. Dies könnte auf die Größe der Pd-Cluster an sich zurückzuführen sein, die feindispers in der TiO₂-Trägerschicht verteilt vorliegen und im Gegensatz zur über einen vorangesetzten Katalysator hergestellten heterogeneren Pd-Verteilung in der Schicht stehen. Die über die Kombination aus EPD und SFRD, beziehungsweise CVD, hergestellten Beschichtungen führen zu deutlich höheren Produktivitäten als sie in der Simulation errechnet wurden. Dies kann zum einen vermutlich auf einen Einfluss der in der Simulation abgeschätzten Dicke zurückgeführt werden. Der beobachtbare Unterschied ist größtenteils jedoch höchst wahrscheinlich auf eine Abweichung der realen, katalysatorspezifischen Reaktionskinetik von der implementierten zurückzuführen. Dies könnte durch eine feinere Verteilung der kleineren Pd-Nanopartikel in der realen Schicht hervorgerufen werden. Auf einen Vergleich mit Produktivitäten aus der Literatur wurde verzichtet, da nach Wissen der Verfasserin keine vergleichbaren Beschichtungen unter vergleichbaren Betriebsbedingungen untersucht wurden. Selinsek *et al.* [65] führen in ihren Arbeiten zwar Ergebnisse aus Syntheseversuchen mit einer Wandbeschichtung aus 1 wt.-%

Pd/TiO₂ an, allerdings wurde diese bei Drücken zwischen 10 und 50 bar durchgeführt, was zu höheren Eduktkonzentrationen im Reaktionsmedium als in den vorliegenden Studien führte.

4.2.3.4. Auswahl eines geeigneten Beschichtungsverfahrens und abschließende Bemerkungen

Das betrachtete Tauchbeschichtungsverfahren lässt sich grundsätzlich gut für größere Stückzahlen hochskalieren. Hierfür müsste nur eine entsprechende Menge des Präkursors vorbereitet werden, der Applikationsprozess selbst ließe sich jedoch sogar automatisieren. Ähnliche Tauchbeschichtungsvorgänge sind in der Industrie, beispielsweise zur Beschichtung von Wabenstrukturen für den Einsatz in der Automobilabgasaufbereitung, bereits weit verbreitet, z.B. [241]. Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Katalysatorbeschichtungen zeigten jedoch nur eine vergleichbar moderate Produktivität bezüglich der H₂O₂-Synthese, siehe Abbildung 4.39.

Besonders die Abscheidung des Edelmetalls in mehrstufigen Beschichtungsprozessen zeigte sich als herausfordernd, da sich beide untersuchten Prozesse technisch und apparativ noch im Entwicklungsstadium befinden und deshalb zu erwarten ist, dass die industrielle Skalierung aufgrund mangelnder Erfahrung noch herausfordernd sein könnte. Jedoch wiesen die erzielten Schichten (EPD-CVD-1-3D und EPD-SFRD-1-3D) eine höhere Produktivität auf als die einstufig hergestellten Schichten. Durch die separate Abscheidung der beiden Katalysatorkomponenten entsteht zwar ein deutlich höherer zeitlicher Aufwand für die Durchführung des Applikationsprozesses, jedoch ist es möglich beide Prozessschritte unabhängig voneinander zu optimieren und gegebenenfalls sogar an neue Katalysatorsysteme anzupassen [214]. Die Menge des abgeschiedenen Edelmetalls ließ sich bei der Abscheidung über SFRD gut kontrollieren und es konnte eine homogene Verteilung der Aktivkomponente beobachtet werden, was auf eine gute Zuverlässigkeit des Verfahrens an sich hindeutet.

Basierend auf diesen Erkenntnissen lässt sich festhalten, dass mit entsprechenden Abstrichen bei der Produktivität mit dem vorgestellten Tauchbeschichtungsverfahren ein industrialisierbares Verfahren zur Beschichtung der Substrate gefunden werden konnte. Allerdings eignet sich das entwickelte mehrstufige Abscheideverfahren gut für wissenschaftliche Kleinreihen und sollte auch für die Hochskalierung auf industrielle Maßstäbe weiterhin berücksichtigt werden, sobald die einzelnen Prozessschritte, beispielsweise durch größere Abscheidereaktoren, anpassbarer sind.

An dieser Stelle sei außerdem darauf hingewiesen, dass die experimentellen Ergeb-

nisse im Rohrreaktor als eine erste Validierung des entwickelten Simulationsmodells gesehen werden können. Die experimentell ermittelten und simulativ bestimmten mittleren Produktivitäten am Auslass des Reaktionsrohrs lagen alle in der gleichen Größenordnung.

4.3. Reaktordesignerprobung: Synthese von H_2O_2 in einem additiv fertigmaren Membranreaktor

4.3.1. Experimenteller Aufbau und Versuchsbedingungen

4.3.1.1. Herstellung des additiv gefertigten Reaktors

Die für die Untersuchung relevanten, und in Abschnitt 4.1.2 vorgestellten, einzelnen Reaktorkomponenten *Zulauf*, *Reaktionskörper* und *Ablauf* wurden mittels PBF-LB/M-Verfahren hergestellt. Die Datenverarbeitung des CAD-Modells wurde analog zu der für die Vorbereitung der SLE durchgeführt und die Bauteile ebenfalls auf dem beschriebenen Realizer SLM 125 (DMG Mori, Bielefeld, Deutschland) aus Edelstahl (1.4404 ($d_{3,50} = \text{ca. } 31 \mu\text{m}$), Carpenter Additive, Philadelphia, U.S.A.) gefertigt, siehe Abschnitt 4.2.1.3. Obwohl Bauplatte und Bauraum theoretisch die Herstellung mehrerer Bauteile zur gleichen Zeit ermöglichen, wurde zur Vermeidung von Oberflächendefekten durch abspritzende Metallschlacke darauf verzichtet und die einzelnen Komponenten sequentiell gedruckt. Die Laserparameter, wie die Laserexpositionsdauer, und die Abtaststrategie bestehend aus der Wahl der Anzahl der Konturlinien, wurden adaptiert, um gasdichte, gedruckte Metallwände ohne nachgelagerte Schritte zu erhalten. Eine Übersicht der gewählten Laserparameter und der Abtaststrategie ist Tabelle 4.7 zu entnehmen.

Nach dem Druck wurden die zur Verankerung auf der Bauplatte notwendigen Stützstrukturen abgefräst. Die später als Dichtflächen dienenden Seiten der Komponenten wurden überfräst, um Unebenheiten durch den Druckprozess zu entfernen. Die Passungen, zum Beispiel für den späteren Einbau der elektrochemischen Sensoren oder zur Kammerung der O-Ringe, wurden durch Auffräsen der vorgegebenen Führungsgeometrien nachträglich integriert. Durch die unvermeidlichen Überhänge für die Passungen der Sensoren war ein direkter Druck der Geometrien vorerst nicht möglich.

Beim Umgang mit reinem O_2 ist auf die Fettfreiheit der Komponenten zu achten, die mit dem Gas in Berührung kommen, da Öl- und Fettreste, die mit O_2 in Kontakt kommen, ein hohes Brandrisiko darstellen, z.B. [242]. Da alle Komponenten

Tab. 4.7.: Druck- und Laserparameter, sowie Laserabtaststrategie zur additiven Fertigung der entwickelten Reaktorkomponenten mittels SLM.

		Parameter					Abtast-
		Expositions-	Punkt-	Abtast-	Laser-	Wieder-	Linien-
		dauer	abstand	geschwin-	strom	holungen	abstand
		μs	μm	m s^{-1}	mA	-	mm
1. Durchlauf	Fülllinie	10	10	1	1 600	1	0,1
	Innere Grenzlinie	10	10	1	1 600	1	-
	Äußere Grenzlinie	10	10	1	1 600	1	-
	Hatch	10	10	1	2 550	1	0,14
2. Durchlauf	Fülllinie	30	10	0,333	2 200	1	0,1
	Innere Grenzlinie	30	10	0,333	2 200	1	-
	Äußere Grenzlinie	30	10	0,333	2 200	1	-

des Reaktorsystems in direktem Kontakt mit reinem O_2 stehen, wurden alle spanenden Nachbearbeitungsschritte ohne den Einsatz von Kühlschmiermittel durchgeführt, damit sich mögliche offene Poren des gedruckten Metalls nicht mit dem Kühlschmiermittel füllen können.

Die getesteten Einbauten wurden analog zu dem in Abschnitt 4.2.1.3 vorgestellten Vorgehen gefertigt und vorbehandelt. Über die in Abschnitt 4.2.1.3 beschriebene Methode wurde im Anschluss TiO_2 aufgebracht und Pd über SFRD nach Abschnitt 4.2.1.3 abgeschieden.

4.3.1.2. Experimenteller Aufbau und Vorgehen zur Untersuchung der Prozesseignung des additiv gefertigten Reaktors

Aufgrund von Defekten im Material kann es gerade bei metallischen, additiv gefertigten Bauteilen zu Poren und Öffnungen in den Bauteilwänden kommen [243]. Bevor die additiv gefertigten Reaktorkomponenten des entwickelten Konzeptes assembliert und im Anlagenaufbau unter Reaktionsbedingungen getestet wurden, wurden die einzelnen Module deshalb einzeln auf ihre Dichtigkeit geprüft. Diese Untersuchungen wurden mit einem Helium-Leck-Detektor (PhoeniXL, Leybold GmbH, Köln, Deutschland) nach der Sprühmethode durchgeführt. Hierfür wurden die Bauteile mit angepassten Adaptern aus Aluminium und Verschlusskappen abgedeckt und über einen freien Anschluss an den Detektor angeschlossen. Das Innere der Bauteile wurde im nächsten Schritt evakuiert und die Probenanteile von außen mit gasförmigem He besprüht. Im Falle einer Undichtigkeit würde der He-Einstrom ins Innere der Probe über das hoch sensitive Massenspektrometer des Detektors nachgewiesen [244].

Der in Abschnitt 3.2.1.1 vorgestellte Aufbau wurde für die ersten Testversuche mit dem entwickelten, additiv fertigmaren Membranreaktor modifiziert, sodass sich die in Abbildung 4.40 gezeigte Anordnung ergab. Das wässrige Reaktionsmedium konnte hier mit H_2 , dessen Volumenstrom über einen Schwebekörperdurchflussmesser (DK800/PV, KROHNE GmbH, Duisburg, Deutschland) erfasst wurde, vorgesättigt werden, bevor es mit Hilfe einer Mikrozahnringpumpe (mzr-7205, HNP Mikrosysteme GmbH, Schwerin, Deutschland) in den Flüssigkeit führenden Kanal des Reaktors eingeleitet wurde. O_2 wurde über einen MFC (EL-FLOW Select, Bronkhorst B.V., Ruurlo, Niederlande) zugeführt. Über einen Probenahmeahn stromabwärts des Auslass des Reaktors konnte eine Probe des Produktes für spätere Analysen bezüglich der Produktkonzentration mittels UV-vis-Analyse (siehe Abschnitt 4.2.1.5) genommen werden. Der Produktbehälter wurde mit einer kontinuierlichen N_2 -Spüleleitung verbunden. Um die verwendete Katalysatorbeschichtung vor Durchführung des Versuchs in einen definierten Hydrierzustand zu bringen, ist im experimentellen Ablauf ein Reduktionsschritt vorgesehen. Hierfür ist es notwendig, dass die Gasseite des Reaktors wahlweise ebenfalls mit N_2 versorgt werden kann. Die Zufuhr des N_2 -Stroms wurde über einen MFC (EL-FLOW Select, Bronkhorst B.V., Ruurlo, Niederlande) geregelt. Über diesen MFC wurde gleichzeitig die Spülung des Produktsammelbehälters mit Inertgas als zusätzliche Sicherheitsmaßnahme gewährleistet. Da eine Abnahme des neuen Reaktors durch den TÜV für den Betrieb bei erhöhtem Druck in der Regel mit einem erhöhten Zeitaufwand verbunden ist, wurden die Syntheseversuche im Rahmen

4. Reaktorentwicklung

dieser Arbeit nur bei Umgebungsdruck durchgeführt.

Für die Versuche zur Untersuchung möglicher Leckage aufgrund eines austretenden Flüssigkeitsvolumenstroms konnte der Produktsammelbehälter mit einer digital auslesbaren Waage (CP 8201, Sartorius, Göttingen, Deutschland) kontinuierlich gewogen werden.

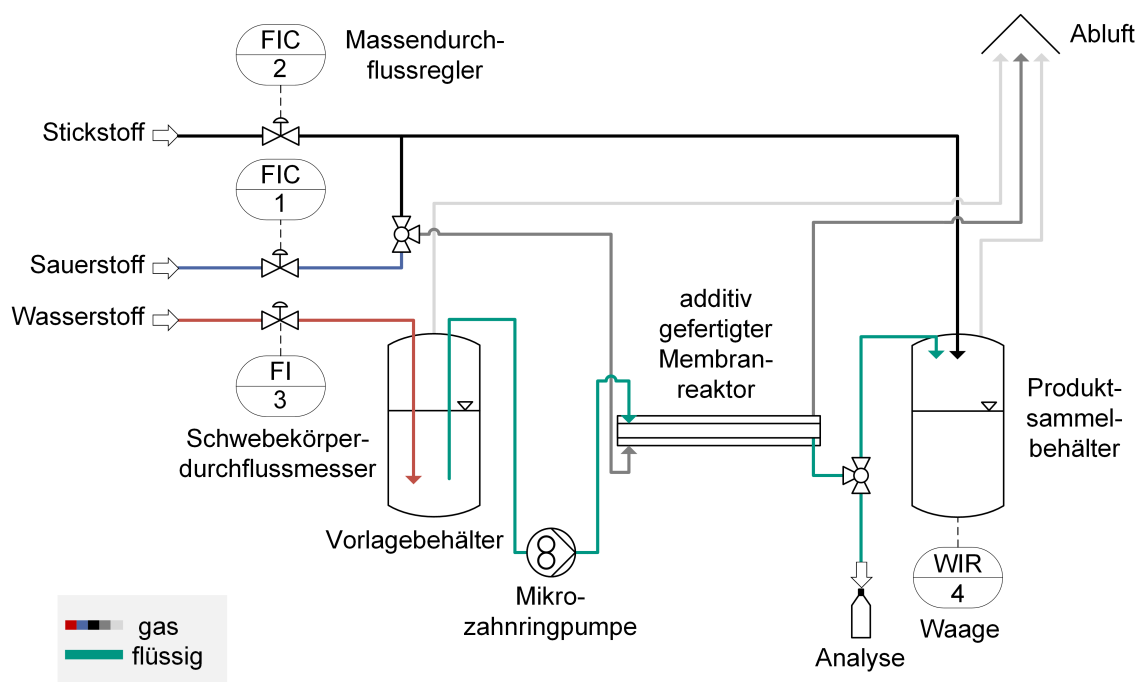


Abb. 4.40.: Prozessschaubild des experimentellen Aufbaus zur direkten Synthese von H_2O_2 im entwickelten, additiv gefertigten Membranreaktor.

Für die Betrachtung einer möglichen Flüssigkeitsleckage aus dem Reaktionskanal in den umgebenden, gasführenden Spaltkanal wurde die tubuläre Membran (Tubular PDMS membrane, Pervatech B.V., Rijssen, Niederlande) in das Innere des *Reaktionskörper*-Moduls eingesetzt und auf beiden Seiten über einen O-Ring (10,5 mm x 1 mm, Fluorkautschuk (FKM), Ulman Dichtungstechnik GmbH, Gärtringen, Deutschland) radial nach außen auf Höhe der glasüberzogenen Bereiche abgedichtet. Die Reaktorkomponenten *Zulauf*, *Reaktionskörper* und *Ablauf* wurden über O-Ringe (18,00/ 37,00 mm x 1,5 mm, FKM, Ulman Dichtungstechnik GmbH, Gärtringen, Deutschland) axial zueinander abgedichtet, um ein Austreten des flüssigen Lösungsmittels aus dem Flüssigkeits- in den Gaskanal und ein konsekutives Austreten aus dem Gaskanal in die Umgebung zu verhindern. Die Module wurden über je sechs M5 Edelstahlschrauben fixiert.

Die Gaskanäle wurden für die Leckagebetrachtungen über Blindstopfen verschlossen und die Öffnung der Sensorhalterung im Flüssigkeitskanal mit einer maßhaltigen, aus

Aluminium gefertigten Sensoratrappe abgedichtet. Über den Einlass der Flüssigseite wurden mit Hilfe der Mikrozahnringpumpe bei Volumenströmen von 4 und 5 mL min⁻¹ Wasser (DI, MilliQ) durch die Module geleitet. Der am Auslass ankommende Volumenstrom wurde kontinuierlich über die Wägung der Auslassmasse aufgezeichnet. Die gemessenen Volumenströme, die über die Dichte von Wasser aus der Massenzunahme berechnet wurden, wurden mit den Volumenströmen einer Bypass-Messung verglichen. Nach den Versuchen wurde der ausgebaute Reaktor geöffnet und der Gaskanal optisch auf Flüssigkeitsspuren geprüft.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Synthesversuche mit denen aus den Untersuchungen im Rohrreaktor (siehe Abschnitt 4.2.3.3) wurde vor dem Zusammenbau ein beschichtetes SLE nach vorherigem Wiegen in das Innere der Membran eingeführt. Das Element wurde dabei so orientiert, dass sich das verbleibende freie ZS stromabwärts befand – analog zur Orientierung im Rohr. Vor den Versuchen wurde das wässrige Reaktionsmedium (H_2O (DI, MilliQ) + 0,15 mmol L⁻¹ H_2SO_4 (95-98 %, Sigma Aldrich) + 4 mmol L⁻¹ NaBr (Merck)) für zwei Stunden mit H_2 durchspült. Um einen definierten Metalloxidationszustand des Katalysators zu erzielen, wurde für 30 Minuten wasserstoffgesättigtes Lösungsmittel über den strukturierten Katalysator geleitet (Flussrate: $\dot{V}_L = 5 \text{ mL min}^{-1}$). Um eine Reaktion mit Luftsauerstoff zu vermeiden, wurde die Gasseite der Membran währenddessen kontinuierlich mit inertem N_2 durch einen MFC (EL-FLOW Select, Bronkhorst B.V., Ruurlo, Niederlande) gespült (Volumenstrom: 280 mL min⁻¹). Zum Start der Synthesereaktion wurde die Gaszufuhr auf die Versorgung mit O_2 (Volumenstrom: 280 mL min⁻¹) umgestellt. Nach einer Einlaufzeit von circa 45 Minuten wurde über einen Zeitraum von sieben Stunden nach jeweils einer Stunde eine Probe des Auslassstroms in einer gereinigten Glasflasche gesammelt. Die Probennahme und -analyse fand analog zu den in Abschnitten 4.2.1.4 beziehungsweise 4.2.1.5 beschriebenen Vorgehen statt.

4.3.2. Untersuchung der Prozessbeständigkeit an einem additiv fertigmaren Membranreaktor

Abbildung 4.41 zeigt die mit den angegebenen Druck- und Laserparametern mittels PBF-LB/M gefertigten Reaktorkomponenten *Zulauf*, *Reaktionskörper* und *Ablauf* mit eingebauter tubulärer Membran und eingelegten O-Ringen im geöffneten Zustand. Als Maßstabsvergleich sind zwei SLE und zwei M5-Innensechskantschrauben gegeben. Über Untersuchungen mit dem Helium-Leck-Detektor wurde an einer Stelle des *Zulauf*

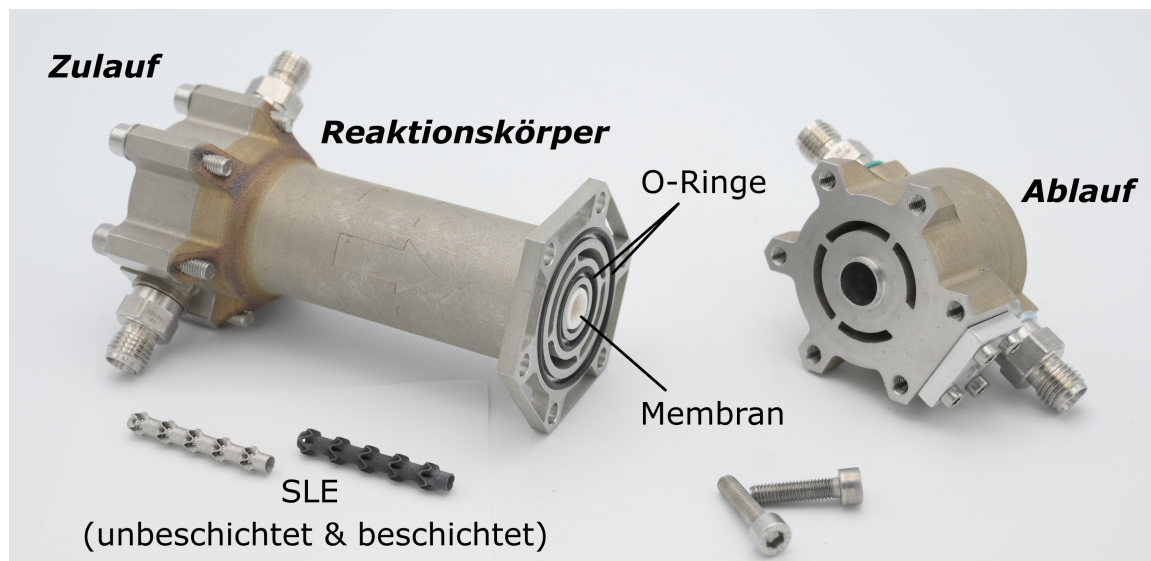


Abb. 4.41.: Foto der entwickelten und gedruckten Reaktorkomponenten *Zulauf*, *Reaktionskörper* und *Ablauf* mit eingebauter, tubulärer Membran und eingelegten O-Ringen im geöffneten Zustand mit zwei SLE und zwei M5-Innensechskantschrauben zum Größenvergleich, angepasst aus [212].

eine offene Pore identifiziert. Diese Pore konnte durch einen einzelnen Schweißpunkt verschlossen werden. Die offene, durchgängige Pore resultierte vermutlich durch einen starken Materialabtrag bei der Nachbearbeitung, wodurch eine nicht mehr vollständig vom Laser aufgeschmolzene Schicht an die Oberfläche kam. Hierdurch wird deutlich, dass jeder spanende Nachbearbeitungsschritt auch ein zusätzliches Risiko mit Hinblick auf zusätzliche Bauteildefekte bedeuten kann. Die im Anschluss beobachteten Leckageraten, die mit dem Helium-Leck-Detektor aufgezeichnet wurden, unterschritten einen Wert von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar L s⁻¹. Die Durchführung der He-Leckage-Tests zeigte, dass die gefertigten Reaktorkomponenten mit der gewählten Fertigungsstrategie grundsätzlich mit technisch dichten Bauteilwänden gedruckt werden konnten.

Der Vergleich zwischen dem direkt hinter der fördernden Pumpe gemessenem Flüssigkeitsvolumenstrom und dem hinter dem Reaktor bestimmten Volumenstrom ergab keine signifikante Differenz. Eine Übersicht der gemessenen Volumenströme bei verschiedenen Nenndrehzahlen der Pumpe ist in Tabelle J.1 im Anhang gegeben. Es ist darauf zu schließen, dass keine Flüssigkeitsleckage in den Gaskanal des Reaktors stattfindet. Die optische Inspektion des Reaktorinnenraums nach dem Öffnen ergab ebenfalls, dass keine Flüssigkeitstropfen im Gasraum zu finden waren. Dies lässt den Schluss zu, dass das entwickelte Dichtkonzept dafür geeignet ist, um das flüssige Lösungsmittel im Reaktionsraum, dem Inneren der Membran, zu halten.

4.3.3. Experimentelle Syntheseuntersuchungen

In Tabelle 4.8 sind die in vorliegender Arbeit experimentell erzielte Produktivität und die aus CFD-Simulationen berechnete Produktivität gemeinsam mit in vergleichbaren Reaktorkonzepten in der Literatur berichteten zusammengefasst. Aus den spektroskopischen Untersuchungen der Proben aus den Experimenten im vorliegenden additiv gefertigten Reaktor ergab sich im Mittel eine Produktauslasskonzentration von $0,02 \text{ mmol L}^{-1}$. Hieraus errechnet sich bei einer Beladung der Schicht mit 1 wt.-% Pd eine mittlere Produktivität von $8,27 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Es konnte somit gezeigt werden, dass mit dem entwickelten Design H_2O_2 über die Direktsyntheseroute hergestellt werden kann.

Tab. 4.8.: Vergleichende Übersicht über die in vorliegender Arbeit experimentell erzielte und simulativ berechnete Produktivität für den entwickelten Membranreaktor mit katalytischen Einbauten, sowie aus der Literatur bekannte Produktivitäten unter Angabe des verwendeten Lösungsmittels und des Betriebsdrucks.

Reaktorkonzept	Produktivität $\text{mmol g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ h}^{-1}$	Lösungs- mittel	Betriebs- druck bar	Quelle
tubulärer Membranreaktor mit SLE	8,27	wässrig	atm	vorliegende Arbeit
tubulärer Membranreaktor mit SLE (Simulation)	24,4	wässrig	2	vorliegende Arbeit
tubulärer Membranreaktor mit dichter Pd-Membran	0,9	wässrig	atm	[75]
tubulärer Membranreaktor mit poröser Pd-Membran	1 690	Methanol	50	[64]
planarer Membranreaktor mit alternierender Eduktzufuhr	189	Methanol	50	[65]

Die Simulation eines einzelnen SLE der Konfiguration R5A5 im Rohr mit Membran und Randbedingungen nach Abschnitten 4.2.1.2 und 4.2.2.2 zeigt bei einem vergleichbaren Einlassvolumenstrom von 5 mL min^{-1} und einem Druck von 2 bar eine mittlere Produktauslasskonzentration von $0,22 \text{ mmol L}^{-1}$ und eine Produktivität von

24,4 mmol g⁻¹ h⁻¹.

Die deutlichen Unterschiede zwischen experimentell bestimmter und simulativ errechneter Konzentration lassen sich zum einen dadurch erklären, dass es im aktuell vorliegenden Simulationsmodell mathematisch notwendig ist, eine mit O₂ vorgesättigte Strömung am Einlass des betrachteten Reaktionsraums vorzugeben. Die Abbildung der vorherrschenden diffusiven und konvektiven Transportvorgänge im Simulationsgebiet führt dazu, dass das entwickelte Modell aktuell für einen definierten Parameterraum ausgelegt ist. Werden während der Berechnung der Konzentrationen beispielsweise Werte übergeben, die außerhalb des definierten Bereichs der Nachschlagetabellen liegen (vgl. Abschnitt 4.2.1.2), wird die Berechnung abgebrochen. Mögliche Lösungsvorschläge hierfür werden im Ausblick in Kapitel 5 vorgestellt. Zusätzlich unterliegt das genutzte Modell Annahmen, wie beispielsweise den aus der Literatur abgeleiteten Reaktionsgeschwindigkeiten, sowie den die Beschichtung beschreibenden Größen Schichtdicke und Tortuosität, welche wiederum die effektive Diffusivität der Spezies beeinflussen. Durch eine experimentelle Bestimmung dieser Größen für das genaue System könnten die simulativen Randbedingungen mehr in Einklang mit den experimentellen Rahmenbedingungen gebracht werden. Aus diesem Grund unterscheiden sich die in Experiment und Simulation vorliegenden Produktkonzentrationen für die vorliegenden Erstuntersuchungen voneinander. Eine entsprechende Adaption des Modells wäre hierfür in weiterführenden Arbeiten durchzuführen, siehe Kapitel 5.

Die Simulationsergebnisse deuten darauf hin, dass die Zufuhr von O₂ über die Membran möglich ist, dennoch wird die theoretisch maximale Produktkonzentration bei Umgebungsdruck von 1 mol L⁻¹ auch hier nicht erreicht. Ein Grund hierfür könnte die Wahl des eher weniger selektiven Katalysatorsystems sein, siehe auch Abschnitt 4.2.3. Zusätzlich wird die Bedeutung der Passivierung aller Edelstahloberflächen, die mit dem Produkt in Kontakt kommen, deutlich.

Eine weitere Ursache für die Abweichung zwischen Simulation und Experiment könnten die für die Membran angenommenen Materialparameter in der Simulation sein. Diese basierten auf den in den experimentellen Untersuchungen in Abschnitt 3.2.2.1 bestimmten Parametern der Flachmembran. Wie die Ergebnisse in Abschnitt 3.2.2.1 allerdings offenlegten, zeigte die tubuläre Membran für H₂ eine niedrigerer Durchlässigkeit als die Flachmembran. Überträgt man diesen Trend auf die Durchlässigkeit für O₂, würde sich als Konsequenz eine in der Simulation überschätzter Eintrag von O₂ über die Membran in die Flüssigphase ergeben. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit einer detaillierten Untersuchung der Materialparameter für eine verlässliche Vorhersage des Reaktorverhaltens über Simulationen weiter.

Die im eingangs beschriebenen, katalytischen Membranreaktor von Choudhary *et al.* erreichte Produktivität von $0,9 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ [75] konnte mit vorliegendem Reaktorkonzept deutlich überschritten werden. Dies deutet darauf hin, dass durch die Nutzung der strukturierten Katalysatoren eine Verbesserung des Stofftransports im Reaktor gelungen ist. Im Vergleich zu den von Pashkova *et al.* bestimmten Produktivitäten von bis zu $1\,690 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ mit Hilfe eines vergleichbaren Reaktors [64] lagen die im entwickelten Reaktor erzielten Produktivitäten jedoch deutlich unter den bereits in der Literatur berichteten. Ein Grund hierfür ist die Wahl des Lösungsmittels: Die benötigten Edukte besitzen eine deutlich höhere Löslichkeit im von Pashkova *et al.* als Lösungsmittel verwendeten Methanol, wodurch höhere Produktkonzentrationen realisierbar sind. Gleichzeitig fanden die genannten Versuche in diesen Vorgängerarbeiten bei einem erhöhten Druck von 50 bar statt, was ebenfalls die höheren berichteten Produktkonzentrationen und somit Produktivitäten erklären lässt. Selinsek *et al.* nutzten für ihre Versuche zwar wässrige Lösungsmittel, führten vergleichbare Versuche mit als Wandbeschichtung applizierten Katalysatoren jedoch ebenfalls bei 50 bar durch. Aus diesem Grund liegt die in vorliegender Arbeit bestimmte Produktivität des Reaktorsystems auch unter der von Selinsek *et al.* berichteten von $189 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ [65], obwohl Maßnahmen zur Intensivierung des Stofftransports und der Nachführung der Edukte im neuen Reaktorkonzept berücksichtigt wurden.

4.4. Kurzzusammenfassung der Ergebnisse

Das vorliegende Kapitel fasst die Ergebnisse zur Entwicklung eines Reaktors für die Direktsynthese von H_2O_2 zusammen.

In einem ersten Schritt wurden die Anforderungen seitens der Zielreaktion, der Reaktorperipherie und des Fertigungsprozesses an das Reaktordesign identifiziert. Die additive Fertigung wurde hierfür als Fertigungsmethode aufgrund der einhergehenden Gestaltungsfreiheit, sowie Kosten- und Zeiteinsparmöglichkeiten motiviert und als gegebene Randbedingung gewählt. Basierend darauf wurden Lösungen für die sich aus den Anforderungen ergebenden, individuellen Herausforderungen vorgestellt. Diese wurden in ein Gesamtreaktorkonzept für einen tubulären, strukturierten Membranreaktor überführt.

Ziel der Untersuchungen dieses Kapitels war zusätzlich die Auswahl eines geeigneten, skalierbaren Verfahrens zur Beschichtung metallischer, im Design angepasster Freiformkanaleinbauten mit einem geträgerten Pd-Katalysator.

Hierfür wurde zuerst die Geometrie der Freiformkanaleinbauten in CFD-Simulationen

untersucht. Zu diesem Zweck wurde eigens ein OpenFOAM[®]-Solver entwickelt. Ein Vergleich der Simulationen mit kommerziellen statischen Mischern zeigte, dass die betrachteten Geometrien der Elemente zu einem niedrigeren Druckverlust über die Reaktorlänge führten. Die simulativ ermittelten Produktivitäten in Bezug auf die eingesetzte Katalysatormasse waren für die untersuchten SLE höher als für die abgebildeten statischen Mischer. Die SLE-Geometrien wurden an das entwickelte Reaktordesign angepasst und über Parametervariationen in der Anordnung der Subkompartimente (SLU) über Simulationen optimiert. Eine Anordnung von fünf radialen und vier axialen Elementen lieferte zufriedenstellende Ergebnisse bei Abwägung des ermittelten Druckverlustes und der errechneten gemittelten Produktauslasskonzentration.

Über ein Tauchbeschichtungsverfahren wurde ein vorbereiteter Pd/TiO₂-Katalysator, beziehungsweise kommerziell erworbener Pd/TiO₂-Katalysator, in einem einstufigen Prozess auf den additiv gefertigten Freiformkanaleinbauten abgeschieden. Ein Vergleich der verschiedenen Trägermaterialien bestätigte eine besonders gute Eignung von TiO₂. Über eine Variation der Pd-Beladung konnte gezeigt werden, dass niedrigere Beladungen zu besseren Produktivitäten führen. Die Charakterisierung der Schichten zeigte, dass die aktive Komponente homogen in der Schicht verteilt vorlag. Im Vergleich mit Simulationsergebnissen offenbarte sich jedoch eine experimentell niedrigere Produktivität, vermutlich herbeigeführt durch Diskrepanzen in den Modellannahmen. Die Untersuchung der Stabilität der Beschichtungen zeigte eine gute Beständigkeit gegenüber Korrosion und die in Wiederholungsmessungen erzielten Produktivitäten deuten sogar auf eine verbesserte Aktivität der Katalysatorbeschichtung durch mehrmalige Hydrierung des Edelmetalls hin. Das Beschichtungsverfahren selbst zeichnete sich durch eine gute Reproduzierbarkeit und somit Eignung für industrielle Anwendungen aus. Die mit Proben aus unterschiedlichen Beschichtungschargen erzielten Produktivitäten waren vergleichbar, ebenso wie die durch Wiegen ermittelten abgeschiedenen Katalysatormassen. Die detaillierte Untersuchung der Aktivität der Beschichtungen bezüglich der Hydrier- und Zersetzungsreaktion gaben keine weiteren Aufschlüsse über mögliche Gründe für die Abweichungen zwischen den simulativ ermittelten und experimentell erzielten Ergebnissen der Gesamtproduktivität, belegten aber die Annahme, dass die Zersetzungsreaktion in Anbetracht der benutzten Promotoren und Additive im Reaktionsmedium vernachlässigt werden kann.

Da mehrstufige Beschichtungsprozesse den Vorteil mit sich bringen, dass die einzelnen Prozessschritte unabhängig voneinander angepasst und somit gegebenenfalls optimiert werden können, wurde dieses Vorgehen trotz des verbundenen in Summe höheren zeitlichen Aufwandes für die Beschichtung berücksichtigt. Basierend auf einer struktu-

rierten Literaturrecherche wurde eine Vorauswahl an möglichen Aufbringungsprozessen für TiO_2 getroffen. Der Vergleich der über eine Sol-Gel-Methode und einer elektrophoretischen Abscheidung erzielten TiO_2 -Beschichtungen führte zu dem Schluss, dass sich letztere Methode gut für skalierbare Prozesse eignet und die erzielten Beschichtungen bei Abscheidung von Pd mittels adaptierter CVD eine höhere Aktivität aufzeigen. Die Variation der Pd-Abscheidemethode zu SFRD ermöglichte die gut kontrollierbare Herstellung aktiver Beschichtungen. Die abschließende Diskussion der Ergebnisse weist nicht nur darauf hin, dass die durchgeführten Experimente auch als Validierung der CFD-Simulationen dienen können, sondern auch, dass zum aktuellen Entwicklungsstand Tauchbeschichtungen trotz der niedrigeren Aktivität der Beschichtungen besser für die Integration in den anvisierten, industrialisierbaren Prozess geeignet sind, bei einem Fortschritt in der Verfahrensentwicklung bezüglich der Abscheidereaktorgröße das SFRD-Verfahren aufgrund der hohen Aktivität der Beschichtungen aber dennoch eine Methode mit Zukunftspotential darstellt.

In einer ersten Studie wurde im letzten Abschnitt des vorliegenden Kapitels das eingangs entwickelte Reaktordesign erstmalig experimentell erprobt. Vorabuntersuchungen belegten die Dichtigkeit der einzelnen Reaktorkomponenten in He-Leckage-Tests bis zu 1 bar Vakuum. Die genutzten Laserparameter und Abtaststrategie konnten somit als geeignet für die additive Fertigung eines Reaktors für die Direktsynthese von H_2O_2 eingeordnet werden. Das entwickelte Dichtkonzept aus mehreren O-Ringen zur Abdichtung der einzelnen Kompartimente untereinander und der Membran im Speziellen wurde geprüft, indem Wasser durch den zusammengebauten Reaktor geleitet und die eingeleiteten und ausfließenden Volumenströme miteinander verglichen wurden. Nach zusätzlicher optischer Prüfung konnten ebenfalls keine Leckagen beobachtet werden. Abschließend wurde im Reaktor an beschichteten SLE H_2O_2 synthetisiert, wodurch gezeigt werden konnte, dass das entwickelte Reaktordesign für die Direktsynthese von H_2O_2 geeignet ist. Die gemessene Produktauslasskonzentration war jedoch niedriger als die in den Simulationsstudien berechnete Konzentration. Dies dürfte auf den niedrigeren Druck im Experiment und eine Überschätzung der tatsächlichen Reaktionskinetik durch die in der Simulation angenommene Literaturkinetik zurückzuführen sein. Betrachtet man die Produktivitäten, so sind die in der vorliegenden Arbeit erzielten Produktivitäten ebenfalls niedriger als die meisten in der Literatur beschriebenen. Dies ist trotz der genutzten Mikrostrukturen des Reaktorkonzeptes und der zur Intensivierung des Stofftransports verwendeten Einbauten vermutlich auf die deutlich niedrigeren Betriebsdrücke in den Experimenten dieser Arbeit zurückzuführen und verdeutlicht damit einmal mehr, dass höhere Prozessdrücke für die

4. *Reaktorentwicklung*

erfolgreiche Umsetzung eines Konzepts zur wirtschaftlichen, dezentralen Synthese von H_2O_2 unerlässlich sind.

Zusammenfassung und Ausblick

5.1. Zusammenfassung

Mit Anwendungen in der pharmazeutischen, kosmetischen und Nahrungsmittelindustrie sowie in der Mikrosystemtechnik und zur Aufbereitung von Wasser ist Wasserstoffperoxid ein sehr vielfältig einsetzbares Oxidationsmittel. Die bedarfsorientierte Produktion von Wasserstoffperoxid vor Ort kann durch dezentrale Reaktorsysteme für die Direktsynthese aus Wasserstoff und Sauerstoff realisiert werden und leistet damit einen wichtigen Beitrag zum angestrebten Wandel der Chemieindustrie hin zu nachhaltigeren Prozessen und folgt somit den „Zielen für nachhaltige Entwicklung“ der Vereinten Nationen. Gleichzeitig kann dieses dezentrale Prozesskonzept zur Erhöhung der Sicherheit in der gesamten Nutzungskette von Wasserstoffperoxid beitragen, indem der Transport des hochkonzentrierten Produktes zum Verbraucher, verglichen zum Ablauf bei der herkömmlichen Herstellung von H_2O_2 über den Autooxidationsprozess, vermieden wird.

Eine detaillierte Zusammenfassung der einzelnen Ergebnisse ist jeweils am Ende der Ergebniskapitel zu finden, wird hier jedoch im Gesamtkontext wiedergegeben.

Zu Beginn werden Untersuchungen zu individuellen Teilaspekten des Verfahrens zur Direktsynthese von H_2O_2 in Wasser bei Atmosphärendruck vorgestellt. In Abschnitt 3.1 wird der vorgesehene Prozess kurz theoretisch beschrieben. Mit Hilfe von experimentellen Untersuchungsverfahren wurden die Stofftransportprozesse an Membranen näher untersucht und das in Vorgängerarbeiten simulativ beschriebene Phänomen der Kreuzkontamination experimentell betrachtet. Über das *variabler Druck - konstantes Volumen*-Verfahren wurde zuerst die Permeanz einer PDMS-Kompositflachmembran bestimmt und hieraus die Permeabilität der Aktivkomponente, dem PDMS, abgeleitet. Untersuchungen der im späteren Reaktor vorgesehenen tubulären Membran mit PDMS auf einem Al_2O_3 -Träger lieferten vergleichbare Ergebnisse. Um die Abhängigkeit der Permeanz der Membran vom Betriebsdruck zu untersuchen und somit Effekte bei variiertem Druck vorhersagen zu können, wurden mit einem planaren Testreaktor Versuche nach der Methode des *konstanten Drucks - variablen Volumens* durchgeführt. Die gemessenen Stoffstromzusammensetzungen standen in Einklang mit denen

in einem eindimensionalen, vereinfachten Modell zur Abbildung des Stofftransports durch eine dichte Membran unter Annahme einer konstanten Permeanz gewonnenen. Hieraus ließ sich schließen, dass im untersuchten Bereich keine Abhängigkeit der Membranpermeanz vom Betriebsdruck zu erwarten ist und dass der größte Anteil des vorzufindenden Stofftransportwiderstandes durch das flüssige Reaktionsmedium verursacht wird. Dies bedeutet, dass in technischen Umsetzungen Maßnahmen zur Intensivierung des Stofftransportes der Edukte im flüssigen Reaktionsmedium notwendig sind.

Zur Einordnung der in Vorgängerarbeiten simulativ beschriebenen, möglichen Kreuzkontamination der Edukte in der Gaszufuhr und einem dadurch entstehenden Sicherheitsrisiko wurden gesonderte Messungen zur Bestimmung der Eduktkonzentration im Reaktionsmedium führenden Kanal durchgeführt. Hierfür wurden chronoamperometrische Messungen mit elektrochemisch operierenden Sensoren genutzt, um die Konzentration der Edukte im Reaktionsmedium über den räumlichen Verlauf im Reaktor im sogenannten Sättigungs- und Entsättigungsmodus zu bestimmen. Aus den Messdaten ergab sich eine Gegendiffusion der Edukte aus dem Reaktionsmedium heraus durch die Membran. Dies führte zu der Schlussfolgerung, dass eine kontinuierliche Spülung des gaszuführenden Kanals unabdingbar ist, um den sicheren Betrieb des Systems zu gewährleisten.

Die präsentierten Ergebnisse bestätigten ferner die Eignung der verwendeten elektrochemischen Sensoren für die *in situ*-Bestimmung von H_2 , O_2 und H_2O_2 in wässrigen Reaktionsmedien. Wiederholte Kalibrierungsmessungen mit vier verschiedenen Sensorexemplaren hinsichtlich H_2O_2 zeigten zudem, dass die Zuverlässigkeit der gewonnenen Sensordaten zum gegenwärtigen Stand der Entwicklung der einzelnen Komponenten noch immer wesentlich vom Betriebsverhalten sowie von der Herstellungs- und Justierpräzision der Einheiten im Reaktor und damit von der den Prozess bedienenden Person abhängt. Die Auswertung der wiederholt vorgenommenen Kalibrierungsmessungen deckte an diesem Punkt weiteres Entwicklungspotential auf. Es wurde deutlich, dass die vorliegenden strömungstechnischen Prozessparameter einschließlich der gelösten Gase und der Komplexität des Anlagendesigns derzeit eine manuelle Prozessüberwachung erfordern.

Aufgrund dieser Zwischenergebnisse wurde der Schwerpunkt der weiteren Arbeiten auf die Weiterentwicklung des mikrostrukturierten Membranreaktors gelegt.

Basierend auf reaktions-, prozess- und fertigungsseitigen Randbedingungen wurde ein Anforderungsprofil für das Konzept und Design des angedachten Reaktors identifiziert.

Die erarbeiteten Charakteristika ergaben ein an klassischen Membrandistributoren orientiertes Design des Reaktors, das die getrennte Dosierung der Edukte in das flüssige Reaktionsmedium ermöglicht und somit den direkten Kontakt des gasförmigen H_2 und O_2 vermeidet und die in Vorgängerarbeiten beobachteten Herausforderungen bezüglich der Abdichtung der einzelnen Komponenten löst. Das Design ermöglicht durch seinen Aufbau die modulare Erweiterung der Reaktoreinheit. Gleichzeitig können für die spätere Prozesskontrolle vorgesehene Sensoren integriert werden. Mit der Motivation, die entwickelten Reaktorkomponenten additiv mittels PBF-LB/M fertigen zu können, um die Fertigungszeiten und somit -kosten gering zu halten, wurde das abgeleitete Design an die für diese Fertigungsmethode geltenden Konstruktionsrichtlinien angepasst. Kanaleinbauten zur Verbesserung der Stofftransports in der flüssigen Phase wurden ebenfalls bei der Designentwicklung berücksichtigt.

Die Art der Integration des Katalysators in das entwickelte Flussreaktor-konzept stellte eine weitere Herausforderung dar, die im Rahmen dieser Arbeit betrachtet wurde. Hierfür wurde die Geometrie des als Träger des strukturierten Katalysator dienenden SLE in CFD-Simulationen ausgewählt und angepasst. In OpenFOAM[®] wurde für diese Anwendung ein eigener Solver implementiert, um die Strömungs- und Konzentrationsfelder zu bestimmen. So konnten zuerst durch den Vergleich des Druckabfalls und der erzielten Auslasskonzentration SLE als geeignete Trägerstrukturen identifiziert werden. Aus den Ergebnissen der durchgeführten Parametervariationen der Anordnung der SLE-Komponenten ergab sich keine eindeutige ideale Geometrie für die vorliegende Anwendung.

Zur Aufbringung des Katalysators wurden ein- und zweistufige Beschichtungsverfahren untersucht. Über einen Tauchbeschichtungsvorgang konnte vorbereiteter Katalysator auf den Strukturen abgeschieden werden. TiO_2 stellte sich hierbei als geeignetes Trägermaterial heraus und niedrigere Pd-Beladungen führten zu höheren Produktivitäten im Vergleich unterschiedlicher Katalysatorvorstufen. Im Vergleich zu den durchgeführten Simulationen im Rohr war eine Abweichung zwischen den experimentell erzielten und den errechneten Auslasskonzentrationen festzustellen. Dies könnten auf die getroffenen Modellannahmen zurückzuführen sein. Wiederholungsmessungen zeigten die Stabilität der Beschichtungen. Auch die Stabilität des Abscheideprozesses an sich konnte durch Wiederholung der Abscheidungen demonstriert werden. Untersuchungen der Aktivität der Beschichtungen bezüglich Hydrier- und Zersetzungsreaktion lieferten keine neue Hinweise für mögliche Ursachen für die Differenz zwischen experimentell und simulativ erzielten Ergebnissen. Allerdings konnte gezeigt werden, dass die Zersetzungsreaktion mit Hilfe der eingesetzten Additive und Promotoren erfolgreich unterdrückt wird.

Zusätzlich wurden zweistufige Beschichtungsprozesse untersucht. Basierend auf den Erkenntnisgewinnen einer strukturierten Literaturrecherche wurde TiO_2 über die Sol-Gel-Methode und über Elektrophorese abgeschieden. Bei gleicher Abscheidung der Aktivkomponente, dem Pd, über CVD erwies sich die elektrophoretische Abscheidung des TiO_2 als vielversprechender. In anschließenden Optimierungen konnte durch die Variation des Verfahrens zur Pd-Abscheidung über SFRD die Beschichtung weiter optimiert werden und zufriedenstellende H_2O_2 -Konzentrationen im Experiment erzielt werden. Da die vorliegenden Untersuchungen bei Umgebungsdruck durchgeführt wurden, liegen die erzielten Produktkonzentrationen dennoch weiterhin unter den in der Literatur beschriebenen Werten.

Abschließend wurde das entwickelte Konzept in einen physischen Reaktor überführt und mittels PBF-LB/M gefertigt. In He-Leckage-Tests konnte die Dichtigkeit der einzelnen Reaktorkomponenten gezeigt werden. Auch im Zusammenbau zeigte der Reaktor bei Umgebungsdruck keine Flüssigkeitsleckagen, weshalb das entwickelte Abdichtungskonzept als geeignet und sicher für die anvisierte Anwendung erachtet wurde. In einem ersten Versuch wurde ein beschichtetes SLE in den Reaktor eingebaut und es konnte über die Einstellung von Synthesverhältnissen zum ersten Mal H_2O_2 in einem additiv gefertigten Reaktor mit Hilfe von strukturierten Katalysatoren synthetisiert werden. Die gemessene Produktauslasskonzentration lag hierbei unter der in den Simulationen errechneten Konzentration, was zum einen am niedrigeren Druck im Experiment liegen könnte, sowie an einer Überschätzung der tatsächlichen Reaktionskinetik durch die in der Simulation angenommene Literaturkinetik. Auch bei der Betrachtung der Produktivitäten liegen die in der vorliegenden Arbeit erzielten Produktivitäten unter den meisten in der Literatur beschriebenen. Dies ist trotz der verwendeten Mikrostrukturen und der zur Intensivierung des Stofftransport verwendeten Einbauten vermutlich auf die deutlich geringeren Betriebsdrücke bei den Experimenten in dieser Arbeit zurückzuführen und verdeutlicht somit erneut, dass höhere Prozessdrücke für die erfolgreiche Umsetzung eines Konzeptes für die wirtschaftlich rentable, dezentrale Synthese von H_2O_2 unabdingbar sind.

5.2. Ausblick

Aus den gewonnenen Erkenntnissen ergeben sich in den Bereichen der Reaktorsimulation, dem Reaktordesign, der Beschichtungen und des Gesamtprozesses weitere Entwicklungspotentiale.

Simulationsumgebung Wie aus den vergleichenden Ergebnissen der Simulation des katalytischen Synthesvorgangs an strukturierten Katalysatoren in einer rohrförmigen Membran deutlich zu erkennen ist, sollte die Berechnung der lokalen Eduktkonzentrationen direkt über eine parallele, adaptive Neuberechnung in OpenFOAM[®] selbst integriert werden. So könnte der Zwischenschritt über die Berechnung der Nachschlagetabelle mit Matlab[®] umgangen werden, was zu einer flexibleren Anpassung der Simulationsumgebung führen würde. Gleichzeitig ist zu beachten, dass die benötigte Rechendauer hierdurch jedoch vermutlich steigt, da die Berechnung der einzelnen Konzentrationen in jedem Schritt von neuem erfolgen müsste. Die Erweiterung des Simulationsmodells um die Abbildung des Gaszufuhrkanals wäre der nächste Schritt, um das entwickelte Reaktordesign vollständig in OpenFOAM[®] widerzuspiegeln. Der zur Sicherstellung des deutlichen O₂-Überschusses im Zufuhrkanal trotz auftretender Kreuzkontamination im Volumen groß gehaltene Gaszufuhrkanal könnte so optimiert werden und das aufzubringende O₂-Volumen verringert werden, wodurch die Kosten für den Prozess weiter gesenkt werden könnten. Aufgrund der unterschiedlichen Anforderungen an das Modell bei der gekoppelten Betrachtung von verschiedenen Zeit- und Längenskalen ergeben sich hier allerdings noch zu lösende numerische Herausforderungen, ähnlich wie bei klassischen Festbettreaktoren [245].

Reaktordesign In aktuellen Studien, z.B. [234], wird die Prozesstemperatur auf bis zu 2 °C herabgesenkt, um das Reaktionsgleichgewicht der exothermen Synthesereaktion dem Prinzip nach Le Chatelier folgend noch weiter auf die Seite des Zielproduktes zu verschieben. Aus diesem Grund wäre es erstrebenswert, eine Möglichkeit zur kontinuierlichen Kühlung in das Design des additiv fertigmachen, modular erweiterbaren Reaktorsystems zu integrieren. Ein Vorschlag wäre, die in dieser Arbeit bereits als Katalysatorträger eingesetzten SLE zu nutzen, um den Kontakt des Reaktionsmediums mit einer mit Kühlmedium in Kontakt stehenden Wand zu intensivieren. Denkbar wäre eine Rohr-in-Rohr-Lösung, bei der das Reaktionsmedium in einem mit katalytisch beschichtetem SLE befüllten mittleren Mikroringspalt geführt wird und von Innen über eine Membran mit O₂ gesättigt wird. Über eine dünne Wand zu einem weiteren äußeren, wärmeabführenden, gekühlten Fluid führenden Ringspalt könnte die Kühlung des Reaktionsmediums umgesetzt werden.

Die in ersten Versuchen bereits eingesetzten elektrochemischen Sensoren (siehe Abschnitt 3.2) sollten außerdem in weiteren Untersuchungen genutzt werden, um die Synthese in einer mehrmoduligen Reaktorkonfiguration zu überwachen

und so weitere Erkenntnisse über das entwickelte Nachsättigungskonzept zu gewinnen. Zusätzlich wäre es sinnvoll, die Produktkonzentration direkt während der Versuche über eine weitere Messmethode kontrollieren zu können. Aus diesem Grund wird die Integration der von Pashkova *et al.* vorgestellten Fließinjektionsanalyseeinheit [246], wie in Anwendungen von Selinsek *et al.* [65], in den Produktauslassstrom vorgeschlagen.

Beschichtung der additiv gefertigten Freiformgeometrien Anknüpfend an die Arbeiten von Priyadarshini *et al.* [57] wäre eine Möglichkeit zur Vermeidung der aufwendigen Abtrennung des NaBr aus der Produktlösung die Imprägnierung des Katalysators, aufgebracht als Beschichtung, mit NaBr aus einer wässrigen Lösung.

Die Variation der Anzahl an radial und axial angeordneten SLU und die subsequente Untersuchung der erhaltenen Strukturen mit den vorliegenden CFD-Methoden ist eine Möglichkeit, um die Geometrie der als Träger fungierenden Strukturen zu optimieren. Da dieses Vorgehen mit einem hohen Rechenaufwand verbunden ist, wäre die Abbildung der Struktur über die sogenannte Immersed-Boundary-Methode und die nachfolgende Untersuchung mit Hilfe der Optimierung sogenannter adjungierter Gleichungen eine Möglichkeit, die Trägergeometrie mit noch mehr Freiheitsgraden zu verbessern.

Die Verbesserung des verwendeten Katalysators hinsichtlich seiner Selektivität bezüglich der H_2O_2 -Synthese über die Katalysatorzusammensetzung besitzt zusätzlich weiterhin großes Entwicklungspotential.

Gesamtprozess Um den pH-Wert der Reaktionslösung ins saure Milieu zu verschieben, könnte statt H_2SO_4 CO_2 als instrinsische Säure im System genutzt werden. Ein Vorteil wäre, dass sich, bei Ablauf des Prozesses unter erhöhtem Druck, das CO_2 durch Absenken des Drucks nach der Reaktion durch einen klassischen Entgaser unkompliziert abtrennen ließe [48].

Zur weiteren Erhöhung der Prozesssicherheit wäre eine Überwachung des Reaktionsstroms bezüglich möglicher auftretender Gasblasen von Vorteil. Dies könnte über die Integration einer Nahinfrarotspektroskopie-Einheit, beispielsweise nach der Nachsättigung, realisiert werden. Alternativ wäre es möglich, die verwendeten elektrochemischen Sensoren direkt zu nutzen, da der Wegfall des Signals in vielen Fällen als Indikator für eine mögliche Gasblase über dem Sensorkopf interpretiert werden kann.

Zur Abtrennung und Aufkonzentration des gewonnenen H_2O_2 werden häufig Va-

kuumdestillationsvorgänge genutzt [36]. Da mit dem aktuellen Prozesskonzept dieser Schritt trotz der vorgestellten Weiterentwicklungen noch nicht vollständig überflüssig gemacht werden konnte, wäre die Kopplung mit mikrostrukturierten Destillationskolonnen, wie den beispielsweise von Grinschek in [118] vorgeschlagenen, eine näher zu untersuchende Option, um die dezentrale Herstellung von H_2O_2 über die Direktsynthesereaktion weiterzuentwickeln und somit zu einer nachhaltigeren und sichereren Chemieindustrie der Zukunft beizutragen.

Literatur

- [1] Generalversammlung der Vereinten Nationen. *Transforming our world: the 2030 agenda for sustainable development: A/RES/70/1*. Hrsg. von Vereinte Nationen. 21.10.2015. URL: <https://documents-dds-ny.un.org/doc/UNDOC/GEN/N15/291/89/PDF/N1529189.pdf?openElement> (besucht am 18.11.2022).
- [2] Generalversammlung der Vereinten Nationen. *12 - Ensure sustainable consumption and production patterns*. Hrsg. von Vereinte Nationen. 2015. URL: <https://sdgs.un.org/goals/goal12> (besucht am 18.11.2022).
- [3] P. T. Anastas und T. C. Williamson. "Green chemistry: an overview". In: *Green chemistry*. Hrsg. von P. T. Anastas und T. C. Williamson. 1. Aufl. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1996, S. 1–17. ISBN: 9780841233997.
- [4] P. T. Anastas, L. G. Heine und T. C. Williamson. "Green engineering: introduction". In: *Green engineering*. Hrsg. von P. T. Anastas, L. G. Heine und T. C. Williamson. 1. Aufl. Washington, D.C.: American Chemical Society, 2001, S. 1–5. ISBN: 9780841236776.
- [5] EPA - United States Environmental Protection Agency. *About green engineering*. Hrsg. von EPA - United States Environmental Protection Agency. 5.12.2022. URL: <https://www.epa.gov/green-engineering/about-green-engineering> (besucht am 03.05.2023).
- [6] S. T. Oyama, A. N. Desikan und J. W. Hightower. "Research challenges in selective oxidation". In: *Catalytic selective oxidation*. Hrsg. von S. T. Oyama und J. W. Hightower. 1. Aufl. Washington, DC: American Chemical Society, 1993, S. 1–14. ISBN: 9780841226371.
- [7] R. Goyal et al. "Advantages and limitations of catalytic oxidation with hydrogen peroxide: from bulk chemicals to lab scale process". In: *Catalysis Reviews* 64.2 (2022), S. 229–285. DOI: 10.1080/01614940.2020.1796190.
- [8] I. Oller, S. Malato und J. A. Sánchez-Pérez. "Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination – a review". In: *The science of the total environment* 409.20 (2011), S. 4141–4166. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.08.061.

- [9] S. J. Dancer. “Controlling hospital-acquired infection: focus on the role of the environment and new technologies for decontamination”. In: *Clinical Microbiology Reviews* 27.4 (2014), S. 665–690. DOI: 10.1128/CMR.00020-14.
- [10] J. H. Yoo. “Review of disinfection and sterilization - back to the basics”. In: *Infection & Chemotherapy* 50.2 (2018), S. 101–109. DOI: 10.3947/ic.2018.50.2.101.
- [11] G. Centi, S. Perathoner und S. Abate. “Direct synthesis of hydrogen peroxide: recent advances”. In: *Modern heterogeneous oxidation catalysis*. Hrsg. von N. Mizuno. 1. Aufl. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons Incorporated, 2009. Kap. 8, S. 253–287. ISBN: 9783527318599.
- [12] chemie.de. *BASF, Dow und Solvay setzen neue innovative HPPO-Technologie in Antwerpen ein: Umweltfreundliche Anlage verringert Abwassermenge und Energieverbrauch*. Hrsg. von LUMITOS AG. 2.10.2006. URL: <https://www.chemie.de/news/58354/basf-dow-und-solvay-setzen-neue-innovative-hppo-technologie-in-antwerpen-ein.html> (besucht am 01.12.2022).
- [13] Evonik Industries AG. *Gut gepolstert: Kunststoff aus HPPO-Produktion*. Hrsg. von Evonik Industries AG. URL: <https://hppo.evonik.de/> (besucht am 01.12.2022).
- [14] J. Loroesch, H. Knorre, and A. Griffiths. “Technical note – development in gold leaching using hydrogen peroxide”. In: *SME-AIME Annual Meeting, Phoenix, AZ, January 1988*. 1988.
- [15] R. Griffiths et al. “The detoxification of gold-mill tailings with hydrogen peroxide”. In: *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy* 87.9 (1987), S. 279–283. DOI: 10.10520/AJA0038223X_1773.
- [16] C.-W. Lan et al. “Monitoring hydrogen peroxide using an electrochemical method during metal assisted chemical etching for silicon”. In: *Silicon* 14.10 (2022), S. 5673–5681. DOI: 10.1007/s12633-021-01348-1.
- [17] C. R. van Iderstine et al. “Hydrogen peroxide treatment and its impacts on lepeophtheirus salmonis originating from the Bay of Fundy, Canada”. In: *Journal of Fish Diseases* 44.6 (2021), S. 757–769. DOI: 10.1111/jfd.13299.
- [18] M. Vissers et al. “Study of use of different types of hydrogen peroxides (2006–2008)”. In: *Communications in Agricultural and Applied Biological Sciences* 74.3 (2009), S. 941–949.

-
- [19] HPNow. *hpnow: peroxide made simple*. Hrsg. von HPNow. URL: <https://www.hpnow.eu/> (besucht am 22. 11. 2022).
- [20] W. W. Edman und A. T. Sullivan. “Hydrogen peroxide hair bleaching composition and method”. United States Patent US3193464A. 1965.
- [21] H. U. Suess. *Pulp bleaching today*. Berlin und New York, NY: De Gruyter, 2010. ISBN: 9783110218244.
- [22] C. Zaharia et al. “Textile wastewater treatment by homogenous oxidation with hydrogen peroxide”. In: *Environmental Engineering and Management Journal* 8.6 (2009), S. 1359–1369. DOI: [10.30638/eemj.2009.199](https://doi.org/10.30638/eemj.2009.199).
- [23] P. Sun, C. Tyree und C.-H. Huang. “Inactivation of escherichia coli, bacteriophage MS2, and bacillus spores under UV/H₂O₂ and UV/peroxydisulfate advanced disinfection conditions”. In: *Environmental Science & Technology* 50.8 (2016), S. 4448–4458. DOI: [10.1021/acs.est.5b06097](https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06097).
- [24] Evonik Industries AG. *Liquid compound of water and oxygen – hydrogen peroxide*. Hrsg. von Evonik Industries AG. URL: <https://active-oxygens.evonik.com/en/products-and-services/hydrogen-peroxide> (besucht am 04. 05. 2023).
- [25] Evonik Industries AG. *ENJOY SAFELY!* Hrsg. von Evonik Industries AG. URL: <https://active-oxygens.evonik.com/en/enjoy-safely-26693.html> (besucht am 04. 05. 2023).
- [26] G. Zhu et al. “Hydrogen peroxide: a potential wound therapeutic target?” In: *Medical principles and practice* 26.4 (2017), S. 301–308. DOI: [10.1159/000475501](https://doi.org/10.1159/000475501).
- [27] G. T. Rodeheaver und C. R. Ratliff. “Wound cleansing, wound irrigation, wound disinfection”. In: *Chronic Wound Care: The Essentials e-Book*. Hrsg. von Krasner D.L., van Rijswijk L. Malvern, PA: HMP, 2018, S. 47–62. ISBN: 9781893446151.
- [28] C. E. Rodriguez-Martinez, M. P. Sossa-Briceño und J. A. Cortés. “Decontamination and reuse of N95 filtering facemask respirators: a systematic review of the literature”. In: *American Journal of Infection Control* 48.12 (2020), S. 1520–1532. DOI: [10.1016/j.ajic.2020.07.004](https://doi.org/10.1016/j.ajic.2020.07.004).
- [29] E. E. Sickbert-Bennett et al. “Filtration efficiency of hospital face mask alternatives available for use during the COVID-19 pandemic”. In: *JAMA internal medicine* 180.12 (2020), S. 1607–1612. DOI: [10.1001/jamainternmed.2020.4221](https://doi.org/10.1001/jamainternmed.2020.4221).

- [30] S. Xie et al. “Cathodic electrodeposition of MOF films using hydrogen peroxide”. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 60.47 (2021), S. 24950–24957. DOI: [10.1002/anie.202108485](https://doi.org/10.1002/anie.202108485).
- [31] Bernd Kaltwasser. *Powerstoff aus Sauerstoff*. Hrsg. von Evonik Industries AG. 2019. URL: https://elements.evonik.de/wp-content/uploads/2019/04/Evonik_Elements_Ausgabe_01_2019_Saubere_Leistung_DE.pdf (besucht am 14.01.2020).
- [32] S. Ranganathan und V. Sieber. “Recent advances in the direct synthesis of hydrogen peroxide using chemical catalysis – a review”. In: *Catalysts* 8.9 (2018), S. 379–401. DOI: [10.3390/catal8090379](https://doi.org/10.3390/catal8090379).
- [33] H.-J. Riedl und G. Pfeleiderer. “Production of hydrogen peroxide”. United States Patent US2158525A. 1939.
- [34] R. J. Lewis und G. J. Hutchings. “Recent advances in the direct synthesis of H₂O₂”. In: *Chemcatchem* 11.1 (2019), S. 298–308. DOI: [10.1002/cctc.201801435](https://doi.org/10.1002/cctc.201801435).
- [35] H. F. Mark et al., Hrsg. *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology: helium group to hypnotics, sedatives, anticonvulsants and anxiolytics*. 4. Aufl. Bd. 13. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 1995. ISBN: 9780471526827.
- [36] G. Goor et al. “Hydrogen peroxide”. In: *Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2019, S. 1–40. ISBN: 9783527306732.
- [37] J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva und J. L. G. Fierro. “Hydrogen peroxide synthesis: an outlook beyond the anthraquinone process”. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 45.42 (2006), S. 6962–6984. DOI: [10.1002/anie.200503779](https://doi.org/10.1002/anie.200503779).
- [38] Evonik Resource Efficiency GmbH. *Hydrogen peroxide - leadership through innovation*. Hrsg. von Evonik Industries. 04.2008. URL: <https://active-oxygens.evonik.com/en/attachment/136778?rev=e60405a4de3a8e45f2b6db11cfec06c7> (besucht am 01.12.2022).
- [39] S. Yang et al. “Toward the decentralized electrochemical production of H₂O₂: a focus on the catalysis”. In: *ACS Catalysis* 8.5 (2018), S. 4064–4081. DOI: [10.1021/acscatal.8b00217](https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00217).

- [40] J. Köhl. *Als ein Sandsturm zur Katastrophe wurde*. Hrsg. von NDR - Norddeutscher Rundfunk. 09.04.2021. URL: <https://www.ndr.de/geschichte/schauplaetze/Sandsturm-auf-der-A19-Vor-zehn-Jahren-kommt-es-zur-Katastrophe,sandsturm298.html> (besucht am 23.11.2022).
- [41] C. Rüdiger. *Säure-Behälter platzt auf A9 und läuft aus: Parkplatz dicht, LKW-Fahrer schwer verletzt*. Hrsg. von Tag24. 15.06.2021. URL: <https://www.tag24.de/nachrichten/unfall/unfall-a9/saeure-behaelter-platzt-auf-a9-und-laeuft-aus-parkplatz-dicht-lkw-fahrer-schwer-verletzt-2005049> (besucht am 23.11.2022).
- [42] S. Kumar. *Deadly fire and explosions at container depot in Bangladesh: 48 dead and hundreds injured as hydrogen peroxide containers exploded*. Hrsg. von ChemistryWorld. 2022. URL: <https://www.chemistryworld.com/news/deadly-fire-and-explosions-at-container-depot-in-bangladesh/4015799.article> (besucht am 23.11.2022).
- [43] Y. Li et al. "Evaluation of the techno-economic feasibility of electrochemical hydrogen peroxide production for decentralized water treatment". In: *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 15.1 (2021). DOI: 10.1007/s11783-020-1293-2.
- [44] B. M. Trost. "The atom economy – a search for synthetic efficiency". In: *Science* 254.5037 (1991), S. 1471–1477. DOI: 10.1126/science.1962206.
- [45] H. Henkel und W. Weber. "Manufacture of hydrogen peroxid." United States Patent US1108752A. 1914.
- [46] V. Schröder et al. "Explosion limits of hydrogen/oxygen mixtures at initial pressures up to 200 bar". In: *Chemical Engineering & Technology* 27.8 (2004), S. 847–851. DOI: 10.1002/ceat.200403174.
- [47] M. Selinsek et al. "Towards a new membrane micro reactor system for direct synthesis of hydrogen peroxide". In: *Catalysis Today* 268 (2016), S. 85–94. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.02.003.
- [48] J. K. Edwards et al. "Au–Pd supported nanocrystals as catalysts for the direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂". In: *Green Chemistry* 10.4 (2008), S. 388–394. DOI: 10.1039/B714553P.

- [49] N. C. Patel, V. Abovsky und S. Watanasiri. “Calculation of vapor–liquid equilibria for a 10-component system: comparison of EOS, EOS–GE and GE–Henry’s law models”. In: *Fluid Phase Equilibria* 185.1-2 (2001), S. 397–405. DOI: [10.1016/S0378-3812\(01\)00498-8](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00498-8).
- [50] Carl Roth GmbH + Co. KG. *Sicherheitsdatenblatt: Methanol $\geq 99\%$, zur Synthese*. Hrsg. von Carl Roth GmbH + Co. KG. 2022. URL: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-8388-DE-DE.pdf?context=bWFzdGVyfHNlY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wzNzcwMTN8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNlY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oMTMvaGM0LzkwNjUwNTU3MTUzNTgucGRmfDEXNjc5NzE1YTk3NmNkYzNhNmIwZDRlYTUyNmI4YWVmOWI0MmUzZWl40TE1MTc0NTY30TIyYTJlMDczZGI1Y2E> (besucht am 06.02.2022).
- [51] R. Ciriminna et al. “Hydrogen peroxide: a key chemical for today’s sustainable development”. In: *ChemSusChem* 9.24 (2016), S. 3374–3381. DOI: [10.1002/cssc.201600895](https://doi.org/10.1002/cssc.201600895).
- [52] N. M. Wilson und D. W. Flaherty. “Mechanism for the direct synthesis of H_2O_2 on Pd clusters: heterolytic reaction pathways at the liquid-solid interface”. In: *Journal of the American Chemical Society* 138.2 (2016), S. 574–586. DOI: [10.1021/jacs.5b10669](https://doi.org/10.1021/jacs.5b10669).
- [53] T. Deguchi und M. Iwamoto. “Catalytic properties of surface sites on Pd clusters for direct H_2O_2 synthesis from H_2 and O_2 : a DFT study”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 117.36 (2013), S. 18540–18548. DOI: [10.1021/jp4056297](https://doi.org/10.1021/jp4056297).
- [54] H. E. Jeong et al. “Catalytic activity of Pd octahedrons/ SiO_2 for the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen”. In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 420 (2016), S. 88–95. DOI: [10.1016/j.molcata.2016.03.043](https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.03.043).
- [55] G. Blanco-Brieva et al. “Silica bifunctional supports for the direct synthesis of H_2O_2 : optimization of Br/acid sites and Pd/Br ratio”. In: *Catalysts* 12.7 (2022), S. 796–807. DOI: [10.3390/catal12070796](https://doi.org/10.3390/catal12070796).
- [56] G. Blanco-Brieva et al. “Direct synthesis of hydrogen peroxide without the use of acids or halide promoters in dissolution”. In: *Catalysis Science & Technology* 10.8 (2020), S. 2333–2336. DOI: [10.1039/D0CY00416B](https://doi.org/10.1039/D0CY00416B).
- [57] P. Priyadarshini et al. “Effects of bromide adsorption on the direct synthesis of H_2O_2 on Pd nanoparticles: formation rates, selectivities, and apparent barriers at steady-state”. In: *Journal of Catalysis* 399 (2021), S. 24–40. DOI: [10.1016/j.jcat.2021.04.020](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.04.020).

- [58] C. Samanta. “Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: an overview of recent developments in the process”. In: *Applied Catalysis A: General* 350.2 (2008), S. 133–149. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.07.043.
- [59] T. Richards et al. “The direct synthesis of hydrogen peroxide over supported Pd-based catalysts: an investigation into the role of the support and secondary metal modifiers”. In: *Catalysis Letters* 153 (2023), S. 32–40. DOI: 10.1007/s10562-022-03967-8.
- [60] X. Gong et al. “Enhanced catalyst selectivity in the direct synthesis of H₂O₂ through Pt incorporation into TiO₂ supported AuPd catalysts”. In: *Catalysis Science & Technology* 10.14 (2020), S. 4635–4644. DOI: 10.1039/D0CY01079K.
- [61] S. Liu et al. “Understanding the role of boron on the interface modulation of the Pd/TiO₂ catalyst for direct synthesis of H₂O₂”. In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 10.10 (2022), S. 3264–3275. DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c07762.
- [62] L. Fu et al. “Fabrication of the PdAu surface alloy on an ordered intermetallic Au₃Cu core for direct H₂O₂ synthesis at ambient pressure”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 61.32 (2022), S. 11655–11665. DOI: 10.1021/acs.iecr.2c01482.
- [63] R. J. Lewis et al. “N-heterocyclic carbene modified palladium catalysts for the direct synthesis of hydrogen peroxide”. In: *Journal of the American Chemical Society* 144.34 (2022), S. 15431–15436. DOI: 10.1021/jacs.2c04828.
- [64] A. Pashkova et al. “Experimental study of porous tubular catalytic membranes for direct synthesis of hydrogen peroxide”. In: *Chemical Engineering Journal* 165.3 (2010), S. 924–933. DOI: 10.1016/j.cej.2010.10.011.
- [65] M. Selinsek, M. Kraut und R. Dittmeyer. “Experimental evaluation of a membrane micro channel reactor for liquid phase direct synthesis of hydrogen peroxide in continuous flow using Nafion® membranes for safe utilization of undiluted reactants”. In: *Catalysts* 8.11 (2018), S. 556–575. DOI: 10.3390/catal8110556.
- [66] R. Dittmeyer. *DFG Gesamtbeschreibung der Forschungsgruppe und des Koordinationsantrags: Erfassung und Steuerung dynamischer lokaler Prozesszustände in Mikroreaktoren mittels neuer in-situ-Sensorik (ProMiSe)*. 2018.

- [67] R. Dittmeyer und G. Urban. *DFG Beschreibung des Vorhabens - Projektanträge: Steuerung und Regelung der lokalen Konzentrationsverhältnisse zur Optimierung der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid in Membran-Mikroreaktoren*. 2018.
- [68] R. Dittmeyer, J.-D. Grunwaldt und A. Pashkova. “A review of catalyst performance and novel reaction engineering concepts in direct synthesis of hydrogen peroxide”. In: *Catalysis Today* 248 (2015), S. 149–159. DOI: [10.1016/j.cattod.2014.03.055](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.055).
- [69] F. Menegazzo et al. “When high metal dispersion has a detrimental effect: hydrogen peroxide direct synthesis under very mild and nonexplosive conditions catalyzed by Pd supported on silica”. In: *Journal of Catalysis* 290 (2012), S. 143–150. DOI: [10.1016/j.jcat.2012.03.010](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.03.010).
- [70] S. Yu et al. “High activity and selectivity of single palladium atom for oxygen hydrogenation to H₂O₂”. In: *Nature Communications* 13.1 (2022), S. 4737–4746. DOI: [10.1038/s41467-022-32450-6](https://doi.org/10.1038/s41467-022-32450-6).
- [71] K. Jähnisch et al. “Chemistry in microstructured reactors”. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 43.4 (2004), S. 406–446. DOI: [10.1002/anie.200300577](https://doi.org/10.1002/anie.200300577).
- [72] C. Liebner et al. “Zündung, Ausbreitung und Unterdrückung von Explosionen in einem Mikroreaktor”. In: *Beiträge zum 13. BAM-PTB-Kolloquium zur chemischen und physikalischen Sicherheitstechnik am 18. und 19. Juni 2013 in Braunschweig*. Hrsg. von M. Beyer. PTB-Bericht Ex, Explosionsschutz. Bremen: Fachverl. NW in der Carl Schünemann Verl. GmbH, 2013, S. 90–98. ISBN: 9783956060625.
- [73] Götz Vesper. “Experimental and theoretical investigation of H₂ oxidation in a high-temperature catalytic microreactor”. In: *Chemical Engineering Science* 56.4 (2001), S. 1265–1273. DOI: [10.1016/S0009-2509\(00\)00348-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00348-1).
- [74] A. L. Tonkovich, K. T. P. Jarosch und D. J. Hesse. “Process for producing hydrogen peroxide using microchannel technology”. United States Patent US7029647B2. 2006.
- [75] V. R. Choudhary, A. G. Gaikwad und S. D. Sansare. “Nonhazardous direct oxidation of hydrogen to hydrogen peroxide using a novel membrane catalyst”. In: *Angewandte Chemie International Edition* 40.9 (2001), S. 1776–1779. DOI: [10.1002/1521-3773\(20010504\)40:9<1776::AID-ANIE1776>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010504)40:9<1776::AID-ANIE1776>3.0.CO;2-C).

- [76] G. Centi et al. “Tubular inorganic catalytic membrane reactors: advantages and performance in multiphase hydrogenation reactions”. In: *Catalysis Today* 79-80 (2003), S. 139–149. DOI: [10.1016/S0920-5861\(03\)00019-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00019-1).
- [77] S. Abate et al. “Performances of Pd-Me (Me=Ag, Pt) catalysts in the direct synthesis of H₂O₂ on catalytic membranes”. In: *Catalysis Today* 117.1-3 (2006), S. 193–198. DOI: [10.1016/j.cattod.2006.05.050](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.05.050).
- [78] M. Selinsek. “Direktsynthese von Wasserstoffperoxid im mikrostrukturierten Membranreaktor”. Dissertation. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie, 2021. DOI: [10.5445/IR/1000127910](https://doi.org/10.5445/IR/1000127910).
- [79] S. Urban et al. “In situ mapping of H₂, O₂, and H₂O₂ in microreactors: a parallel, selective multianalyte detection method”. In: *ACS Sensors* 6.4 (2021), S. 1583–1594. DOI: [10.1021/acssensors.0c02509](https://doi.org/10.1021/acssensors.0c02509).
- [80] M. Selinsek, A. Pashkova und R. Dittmeyer. “Numerical analysis of mass transport effects on the performance of a tubular catalytic membrane contactor for direct synthesis of hydrogen peroxide”. In: *Catalysis Today* 248 (2015), S. 101–107. DOI: [10.1016/j.cattod.2014.05.048](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.05.048).
- [81] F. Haber und R. Le Rossignol. “Über die technische Darstellung von Ammoniak aus den Elementen”. In: *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 19.2 (1913), S. 53–72. DOI: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19130190201>.
- [82] M. Baumann et al. “A perspective on continuous flow chemistry in the pharmaceutical industry”. In: *Organic Process Research & Development* 24.10 (2020), S. 1802–1813. DOI: [10.1021/acs.oprd.9b00524](https://doi.org/10.1021/acs.oprd.9b00524).
- [83] Sulzer Ltd. *Statischer Mischer SMXTM plus: Eine revolutionäre Neuheit für die laminare Strömung*. Hrsg. von Sulzer Ltd. URL: <https://www.sulzer.com/de-ch/germany/shared/products/static-mixer-smx-plus> (besucht am 11.11.2022).
- [84] NOV Inc. *KM mixers*. Hrsg. von NOV Inc. URL: <https://www.nov.com/products/km-mixers> (besucht am 11.11.2022).
- [85] W. E. Genetti. “Laminar flow heat transfer with inline mixers inserts”. In: *Chemical Engineering Communications* 14.1-2 (1982), S. 47–57. DOI: [10.1080/00986448208911037](https://doi.org/10.1080/00986448208911037).
- [86] A. Avril et al. “Continuous flow hydrogenations using novel catalytic static mixers inside a tubular reactor”. In: *Reaction Chemistry & Engineering* 2.2 (2017), S. 180–188. DOI: [10.1039/C6RE00188B](https://doi.org/10.1039/C6RE00188B).

- [87] M. Kundra et al. “Continuous flow hydrogenation of flavorings and fragrances using 3D-printed catalytic static mixers”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 60.5 (2021), S. 1989–2002. DOI: [10.1021/acs.iecr.0c05671](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05671).
- [88] Y. Zhu et al. “Performance study and comparison between catalytic static mixer and packed bed in heterogeneous hydrogenation of vinyl acetate”. In: *Journal of Flow Chemistry* 11.3 (2021), S. 515–523. DOI: [10.1007/s41981-021-00152-7](https://doi.org/10.1007/s41981-021-00152-7).
- [89] F. M. Baena-Moreno et al. “Stepping toward efficient microreactors for CO₂ methanation: 3D-printed gyroid geometry”. In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 9.24 (2021), S. 8198–8206. DOI: [10.1021/acssuschemeng.1c01980](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01980).
- [90] E. Hansjosten et al. “Custom-designed 3D-printed metallic fluid guiding elements for enhanced heat transfer at low pressure drop”. In: *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 130 (2018), S. 119–126. DOI: [10.1016/j.cep.2018.05.022](https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.05.022).
- [91] L. L. Trinkies et al. “3D-printed fluid-guiding elements for flow control in a microstructured membrane reactor for H₂O₂ direct synthesis”. In: *Chemie Ingenieur Technik* 92.9 (2020), S. 1364. DOI: [10.1002/cite.202055312](https://doi.org/10.1002/cite.202055312).
- [92] L. C. Almeida et al. “Washcoating of metallic monoliths and microchannel reactors”. In: *Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts - proceedings of the 10th international symposium, Louvain-la-Neuve, Belgium, July 11-15, 2010*. 1. Aufl. Bd. 175. Amsterdam, Niederlande: Elsevier, 2010, S. 25–33. ISBN: 9780444536013.
- [93] F. Kapteijn und J. A. Moulijn. “Structured catalysts and reactors – perspectives for demanding applications”. In: *Catalysis Today* 383 (2022), S. 5–14. DOI: [10.1016/j.cattod.2020.09.026](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.09.026).
- [94] G. Desmet et al. “Performance limits of isothermal packed bed and perforated monolithic bed reactors operated under laminar flow conditions. I. General optimization analysis”. In: *Chemical Engineering Science* 58.14 (2003), S. 3187–3202. DOI: [10.1016/S0009-2509\(03\)00163-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00163-5).
- [95] G. Desmet et al. “Performance limits of isothermal packed bed and perforated monolithic bed reactors operated under laminar flow conditions. Part II: performance comparison and design considerations”. In: *Chemical Engineering Science* 58.14 (2003), S. 3203–3214. DOI: [10.1016/S0009-2509\(03\)00164-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00164-7).

-
- [96] Helke Döring. “Bewertung des Einsatzes von Mikrostrukturreaktoren mit Katalysatorbeschichtung für heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen”. Dissertation. Chemnitz: Technischen Universität Chemnitz, 2009.
- [97] C. H. Hornung, S. Singh und S. Saubern. “Additive layer manufacturing of catalytic static mixers for continuous flow reactors”. In: *Johnson Matthey Technology Review* 62.3 (2018), S. 350–360. DOI: 10.1595/205651318X696846.
- [98] R. Lebl et al. “Scalable continuous flow hydrogenations using Pd/Al₂O₃-coated rectangular cross-section 3D-printed static mixers”. In: *Catalysis Today* 383 (2022), S. 55–63. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.07.046.
- [99] R. Legg et al. “Durability study of 3D-printed catalytic static mixers for hydrogenations in chemical manufacturing”. In: *Chemie Ingenieur Technik* 94 (2022). DOI: 10.1002/cite.202200060.
- [100] K. Steiner und L. D. Grayson. “Sodium para-aminobenzoate (“PABA”) in the treatment of dermatoses”. In: *Journal of Investigative Dermatology* 19.6 (1952), S. 463–466. DOI: 10.1038/jid.1952.122.
- [101] A. H. Schoen. *Infinite periodic minimal surfaces without self-intersections: NASA Technical note NASA TN D-5541*. Hrsg. von National Aeronautics and Space Administration. 1970. URL: <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19700020472/downloads/19700020472.pdf> (besucht am 06.02.2023).
- [102] C. F. Kuesters et al. “Microprocessing for preparing a polycondensate”. European Patent EP2528950. 2012.
- [103] S. Claramunt et al. “Process intensification in a double-pipe reactor with additively manufactured internal inserts”. In: *ChemEngineering* 6.6 (2022), S. 85–97. DOI: 10.3390/chemengineering6060085.
- [104] S. Bandla et al. “Impact of UV-C processing of raw cow milk treated in a continuous flow coiled tube ultraviolet reactor”. In: *Agricultural Engineering International: CIGR Journal* 14.2 (2012), S. 86–92.
- [105] V. Gräf et al. “Improving UV-C treatment of liquids in a thin film reactor using flow conducting elements”. In: *31st EFFoST International Conference: Food Science and Technology Challenges for the 21st Century - Research to Progress Society* (2017).

- [106] S. Barut Gök et al. “Inactivation of E. coli and L. innocua in milk by a thin film UV-C reactor modified with flow guiding elements (FGE)”. In: *International Journal of Food Microbiology* 343 (2021), S. 109105. DOI: [10.1016/j.ijfoodmicro.2021.109105](https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2021.109105).
- [107] B. Hirt et al. “Improvement of an annular thin film UV-C reactor by fluid guiding elements”. In: *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 77 (2022), S. 102988. DOI: [10.1016/j.ifset.2022.102988](https://doi.org/10.1016/j.ifset.2022.102988).
- [108] F. Grinschek et al. “Regular microstructured elements for intensification of gas–liquid contacting made by selective laser melting”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 59 (2020), S. 3736–3743. DOI: [10.1021/acs.iecr.9b04548](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04548).
- [109] T. van Gerven und A. Stankiewicz. “Structure, energy, synergy, time – the fundamentals of process intensification”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48.5 (2009), S. 2465–2474. DOI: [10.1021/ie801501y](https://doi.org/10.1021/ie801501y).
- [110] S. Bettermann et al. “Digital and lean development method for 3D-printed reactors based on CAD modeling and CFD simulation”. In: *Chemical Engineering Research and Design* 152 (2019), S. 71–84. DOI: [10.1016/j.cherd.2019.09.024](https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.09.024).
- [111] C. Parra-Cabrera et al. “3D printing in chemical engineering and catalytic technology: structured catalysts, mixers and reactors”. In: *Chemical Society Reviews* 47.1 (2018), S. 209–230. DOI: [10.1039/c7cs00631d](https://doi.org/10.1039/c7cs00631d).
- [112] A. Gebhardt. *Additive Fertigungsverfahren: Additive Manufacturing und 3D-Drucken für Prototyping - Tooling - Produktion*. 5. Aufl. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2016. ISBN: 9783446445390.
- [113] Verein Deutscher Ingenieure. *Additive Fertigungsverfahren Strahlschmelzen metallischer Bauteile: Qualifizierung, Qualitätssicherung und Nachbearbeitung (VDI 3405)*. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2013.
- [114] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. *Mikroverfahrenstechnik – Begriffe (DIN EN ISO 10991:2009)*. Beuth Verlag GmbH, Berlin, März 2010.
- [115] B. Gutmann et al. “Design and 3D printing of a stainless steel reactor for continuous difluoromethylations using fluoroform”. In: *Reaction Chemistry & Engineering* 2.6 (2017), S. 919–927. DOI: [10.1039/C7RE00176B](https://doi.org/10.1039/C7RE00176B).
- [116] M. C. Maier et al. “Development of customized 3D printed stainless steel reactors with inline oxygen sensors for aerobic oxidation of grignard reagents in continuous flow”. In: *Reaction Chemistry & Engineering* 4.2 (2019), S. 393–401. DOI: [10.1039/C8RE00278A](https://doi.org/10.1039/C8RE00278A).

-
- [117] S. Hapke, G. A. Luinstra und K. M. Zentel. “Optimization of a 3D-printed tubular reactor for free radical polymerization by CFD”. In: *Journal of Flow Chemistry* 11 (2021), S. 539–552. DOI: [10.1007/s41981-021-00154-5](https://doi.org/10.1007/s41981-021-00154-5).
- [118] F. Grinschek et al. “Gas-tight means zero defects - design considerations for thin-walled fluidic devices with overhangs by laser powder bed fusion”. In: *Materials & Design* 223 (2022), S. 111174. DOI: [10.1016/j.matdes.2022.111174](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111174).
- [119] W. Podbielniak. “Apparatus and methods for precise fractional-distillation analysis: new design of adiabatic fractioning column and precision-spaced wire packing for temperature range -190° to 300°C”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* 13.9 (1941), S. 639–645. DOI: [10.1021/i560097a020](https://doi.org/10.1021/i560097a020).
- [120] J.-P. Kruth et al. “Basic powder metallurgical aspects in selective metal powder sintering”. In: *CIRP Annals* 45.1 (1996), S. 183–186. DOI: [10.1016/S0007-8506\(07\)63043-1](https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)63043-1).
- [121] S. Clijsters et al. “Optimization of thin wall structures in SLM”. In: *Direct Digital Manufacturing Conference*. Hrsg. von Fraunhofer Additive Manufacturing Alliance. 2012.
- [122] M. Elahinia et al. “Manufacturing of shape memory alloys”. In: *Shape memory alloy engineering*. Hrsg. von A. Concilio et al. 2. Aufl. Oxford und Cambridge, England: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2021, S. 165–193. ISBN: 9780128192672.
- [123] C. Klahn et al., Hrsg. *Entwicklung und Konstruktion für die Additive Fertigung: Grundlagen und Methoden für den Einsatz in industriellen Endkundenprodukten*. 1. Auflage. Ein Fachbuch von Konstruktionspraxis. Würzburg: Vogel Business Media GmbH & Co. KG, 2018. ISBN: 9783834362377.
- [124] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. *Additive Fertigung – Konstruktion – Teil 1: Laserbasierte Pulverbettfusion von Metallen (DIN EN ISO/ASTM 52911-1:2019)*. Beuth Verlag GmbH. Berlin, September 2019.
- [125] P. Amrollahi et al. “Electrophoretic deposition (EPD): fundamentals and applications from nano- to microscale structures”. In: *Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochemical Synthesis Methods, Properties, and Characterization Techniques*. Hrsg. von M. Aliofkhazraei und A. S. H. Makhlof. 1. Aufl. Cham: Springer International Publishing, 2016, S. 561–591. ISBN: 9783319152660.

- [126] S. N. Heavens. “Electrophoretic deposition as a processing route for ceramics”. In: *Advanced ceramic processing and technology*. Hrsg. von J. G. Binner. 1. Aufl. Park Ridge, NJ: Noyes Publications, 1990, S. 255–284. ISBN: 9780815512561.
- [127] L. Besra und M. Liu. “A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)”. In: *Progress in Materials Science* 52.1 (2007), S. 1–61. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2006.07.001](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07.001).
- [128] M. Aliofkhazraei und A. S. H. Makhlof, Hrsg. *Handbook of nanoelectrochemistry: electrochemical synthesis methods, properties, and characterization techniques*. 1. Aufl. Cham: Springer International Publishing, 2016. ISBN: 9783319152660.
- [129] P. S. Nicholson, P. Sarkar und X. Haung. “Electrophoretic deposition and its use to synthesize ZrO₂/Al₂O₃ micro-laminate ceramic/ ceramic composites”. In: *Journal of Materials Science* 28.23 (1993), S. 6274–6278. DOI: [10.1007/BF01352183](https://doi.org/10.1007/BF01352183).
- [130] P. Sarkar und P. S. Nicholson. “Electrophoretic deposition (EPD): mechanisms, kinetics, and application to ceramics”. In: *Journal of the American Ceramic Society* 79.8 (1996), S. 1987–2002. DOI: [10.1111/j.1151-2916.1996.tb08929.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08929.x).
- [131] B. Ferrari und R. Moreno. “The conductivity of aqueous Al₂O₃ slips for electrophoretic deposition”. In: *Materials Letters* 28.4-6 (1996), S. 353–355. DOI: [10.1016/0167-577X\(96\)00075-4](https://doi.org/10.1016/0167-577X(96)00075-4).
- [132] B. Ferrari und R. Moreno. “Electrophoretic deposition of aqueous alumina slips”. In: *Journal of the European Ceramic Society* 17.4 (1997), S. 549–556. DOI: [10.1016/S0955-2219\(96\)00113-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(96)00113-6).
- [133] M. Kursawe et al. “Sol-gel coating processes”. In: *Modern surface technology*. Hrsg. von F.-W. Bach, A. Laarmann und T. Wenz. 1. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006, S. 205–220. ISBN: 9783527315321.
- [134] U. Schubert. “Sol-Gel-Chemie”. In: *Chemie in unserer Zeit* 52.1 (2018), S. 18–25. DOI: [10.1002/ciuz.201700792](https://doi.org/10.1002/ciuz.201700792).
- [135] D. Schiemann, P. Alphonse und P.-L. Taberna. “Synthesis of high surface area TiO₂ coatings on stainless steel by electrophoretic deposition”. In: *Journal of Materials Research* 28.15 (2013), S. 2023–2030. DOI: [10.1557/jmr.2013.169](https://doi.org/10.1557/jmr.2013.169).
- [136] J. Hegmann. “Lichtstreuende Sol-Gel-Schichten für die Si-Dünnschichtphotovoltaik”. Dissertation. Würzburg: Julius-Maximilian Universität Würzburg, 2016.

- [137] U. Schubert. “Chemistry and fundamentals of the sol-gel process”. In: *The sol-gel handbook*. Hrsg. von D. Levy und M. Zayat. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015, S. 1–28. ISBN: 9783527670819.
- [138] H. K. Schmidt. “Das Sol-Gel-Verfahren: Anorganische Synthesemethoden”. In: *Chemie in unserer Zeit* 35.3 (2001), S. 176–184. DOI: [10.1002/1521-3781\(200106\)35:3<176::AID-CIUZ176>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-3781(200106)35:3<176::AID-CIUZ176>3.0.CO;2-B).
- [139] C. J. Brinker und G. W. Scherer. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1. Aufl. Boston, MA: Academic Press, 1990. ISBN: 9780121349707.
- [140] A. C. Pierre. *Introduction to sol-gel processing*. 1. Aufl. Boston, MA: Springer US, 1998. ISBN: 9781461556596.
- [141] A. Vioux und P. Hubert Mutin. “Nonhydrolytic sol-gel technology”. In: *Handbook of sol-gel science and technology*. Hrsg. von L. Klein, M. Aparicio und A. Jitianu. Cham: Springer International Publishing, 2018, S. 1039–1065. ISBN: 9783319320991.
- [142] M. Bockmeyer und P. Löbmann. “Densification and microstructural evolution of TiO₂ films prepared by sol–gel processing”. In: *Chemistry of Materials* 18.18 (2006), S. 4478–4485. DOI: [10.1021/cm052048n](https://doi.org/10.1021/cm052048n).
- [143] H. Kozuka. “Stress evolution and cracking in sol–gel-derived thin films”. In: *Handbook of sol-gel science and technology*. Hrsg. von L. Klein, M. Aparicio und A. Jitianu. 2. Aufl. Cham: Springer International Publishing, 2018, S. 275–311. ISBN: 9783319320991.
- [144] G. W. Scherer. “Sintering of sol-gel films”. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8.1-3 (1997), S. 353–363. DOI: [10.1007/BF02436865](https://doi.org/10.1007/BF02436865).
- [145] H. Kozuka und M. Kajimura. “Single-step dip coating of crack-free BaTiO₃ films >1 μm thick: effect of poly(vinylpyrrolidone) on critical thickness”. In: *Journal of the American Ceramic Society* 83.5 (2000), S. 1056–1062. DOI: [10.1111/j.1151-2916.2000.tb01330.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01330.x).
- [146] H. Kozuka et al. “Thick ceramic coating films via non-repetitive dip-coating using polyvinylpyrrolidone as stress-relaxing agent”. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 19 (2000), S. 205–209. DOI: [10.1023/A:1008780120351](https://doi.org/10.1023/A:1008780120351).
- [147] W.-K. Park et al. “Fabrication of a PVP (polyvinylpyrrolidone)-assisted TiO₂ film using a high-concentrated TiO₂ nano sol and its optical properties”. In: *Journal of the Ceramic Society of Japan* 119.1394 (2011), S. 745–751. DOI: [10.2109/jcersj2.119.745](https://doi.org/10.2109/jcersj2.119.745).

- [148] G. W. Scherer. “Theory of drying”. In: *Journal of the American Ceramic Society* 73.1 (1990), S. 3–14. DOI: [10.1111/j.1151-2916.1990.tb05082.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05082.x).
- [149] J. L. Keddie und E. P. Giannelis. “Effect of heating rate on the sintering of titanium dioxide thin films: competition between densification and crystallization”. In: *Journal of the American Ceramic Society* 74.10 (1991), S. 2669–2671. DOI: [10.1111/j.1151-2916.1991.tb06818.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06818.x).
- [150] H. O. Pierson. *Handbook of chemical vapor deposition (CVD): principles, technology, and applications*. 2. Aufl. Norwich, NY: Noyes Publications, 1999. ISBN: 9780815514329.
- [151] A. Rockett. *The materials science of semiconductors*. 1. Aufl. Boston, MA: Springer US, 2008. ISBN: 9780387686509.
- [152] M. Reif. “Herstellung, Charakterisierung und Einsatz katalytisch aktiver Membranen für Dreiphasenreaktionen: Katalytischer Diffusor und durchströmter, mikrostrukturierter Membrankatalysator im Vergleich”. Dissertation. Erlangen: Universität Erlangen-Nürnberg, 2004.
- [153] R. Dittmeyer und M. Reif. “Verfahren zur Beschichtung eines Substrates”. European Patent EP1599613B1. 2006.
- [154] C. Erkey. “Preparation of metallic supported nanoparticles and films using supercritical fluid deposition”. In: *The Journal of Supercritical Fluids* 47.3 (2009), S. 517–522. DOI: [10.1016/j.supflu.2008.10.019](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.10.019).
- [155] P. F. Siril und M. Türk. “Synthesis of metal nanostructures using supercritical carbon dioxide: a green and upscalable process”. In: *Small* 16.49 (2020), S. 2001972. DOI: [10.1002/smll.202001972](https://doi.org/10.1002/smll.202001972).
- [156] C. Erkey und M. Türk, Hrsg. *Synthesis of nanostructured materials in near and/or supercritical fluids: methods, fundamentals and modeling*. 1. Aufl. Amsterdam, Niederlande: Elsevier, 2021. ISBN: 9780444640895.
- [157] M. Türk, Hrsg. *Particle formation with supercritical fluids: challenges and limitations*. 1. Aufl. Amsterdam, Niederlande: Elsevier, 2014. ISBN: 9780444594860.
- [158] H. Yousefzadeh et al. “Supercritical fluid reactive deposition: a process intensification technique for synthesis of nanostructured materials”. In: *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 176 (2022), S. 108934. DOI: [10.1016/j.cep.2022.108934](https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108934).

- [159] M. Türk und C. Erkey. “Synthesis of supported nanoparticles in supercritical fluids by supercritical fluid reactive deposition: current state, further perspectives and needs”. In: *The Journal of Supercritical Fluids* 134 (2018), S. 176–183. DOI: [10.1016/j.supflu.2017.12.010](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.12.010).
- [160] C. Erkey. *Supercritical fluids and organometallic compounds: from recovery of trace metals to synthesis of nanostructured materials*. 1. Aufl. Amsterdam, Niederlande: Elsevier, 2011. ISBN: 9780080453293.
- [161] Y. Zhang und C. Erkey. “Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids: a review”. In: *The Journal of Supercritical Fluids* 38.2 (2006), S. 252–267. DOI: [10.1016/j.supflu.2006.03.021](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.03.021).
- [162] G. Brunner. “Supercritical process technology related to energy and future directions – an introduction”. In: *The Journal of Supercritical Fluids* 96 (2015), S. 11–20. DOI: [10.1016/j.supflu.2014.09.008](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.09.008).
- [163] G. I. Garrido et al. “Supercritical deposition of Pt on SnO₂-coated Al₂O₃ foams: phase behaviour and catalytic performance”. In: *Applied Catalysis A: General* 338.1-2 (2008), S. 58–65. DOI: [10.1016/j.apcata.2007.12.019](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.12.019).
- [164] G. M. Schneider. “Physicochemical aspects of fluid extraction”. In: *Fluid Phase Equilibria* 10.2-3 (1983), S. 141–157. DOI: [10.1016/0378-3812\(83\)80030-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(83)80030-2).
- [165] N. G. Smart et al. “Solubility of chelating agents and metal-containing compounds in supercritical fluid carbon dioxide”. In: *Talanta* 44.2 (1997), S. 137–150. DOI: [10.1016/S0039-9140\(96\)02008-5](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(96)02008-5).
- [166] O. Aschenbrenner et al. “Solubility of β -diketonates, cyclopentadienyls, and cyclooctadiene complexes with various metals in supercritical carbon dioxide”. In: *The Journal of Supercritical Fluids* 41.2 (2007), S. 179–186. DOI: [10.1016/j.supflu.2006.10.011](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.10.011).
- [167] M. Ashraf-Khorassani, M. T. Combs und L. T. Taylor. “Solubility of metal chelates and their extraction from an aqueous environment via supercritical CO₂”. In: *Talanta* 44.5 (1997), S. 755–763. DOI: [10.1016/S0039-9140\(96\)02075-9](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(96)02075-9).
- [168] M. Türk, M. Crone und G. Upper. “Effect of gas pressure on the phase behaviour of organometallic compounds”. In: *The Journal of Supercritical Fluids* 58.1 (2011), S. 1–6. DOI: [10.1016/j.supflu.2011.05.016](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.05.016).

- [169] S. Urban et al. “Electrochemical multisensor system for monitoring the hydrogen peroxide direct synthesis in microreactors”. In: *Proceedings* 1.4 (2017), S. 630–634. DOI: [10.3390/proceedings1040630](https://doi.org/10.3390/proceedings1040630).
- [170] S. Urban et al. “Electrochemical multisensor system for monitoring hydrogen peroxide, hydrogen and oxygen in direct synthesis microreactors”. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 273 (2018), S. 973–982. DOI: [10.1016/j.snb.2018.07.014](https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.014).
- [171] T. J. Roussel et al. “Amperometric techniques”. In: *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*. Hrsg. von D. Li. Boston, MA: Springer US, 2008, S. 39–47. ISBN: 9780387324685.
- [172] P. Kissinger und W. R. Heineman. *Laboratory techniques in electroanalytical chemistry, revised and expanded*. 2. Aufl. Boca Raton, FL: CRC Press, 1996. ISBN: 9781351990714.
- [173] A. Weltin et al. “New life for old wires: electrochemical sensor method for neural implants”. In: *Journal of Neural Engineering* 17.1 (2019), S. 016007. DOI: [10.1088/1741-2552/ab4c69](https://doi.org/10.1088/1741-2552/ab4c69).
- [174] F. Moukalled, L. Mangani und M. Darwish. *The finite volume method in computational fluid dynamics*. 1. Aufl. Bd. 113. Cham: Springer International Publishing, 2016. ISBN: 9783319168739.
- [175] J. H. Ferziger und M. Perić. *Numerische Strömungsmechanik*. 1. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008. ISBN: 9783540675860.
- [176] H. Herwig und B. Schmandt. *Strömungsmechanik*. 4. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2018. ISBN: 9783662577721.
- [177] H. Altenbach. *Kontinuumsmechanik*. 2. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. ISBN: 9783642241185.
- [178] K. Schwister und V. Leven. *Verfahrenstechnik für Ingenieure: Lehr- und Übungsbuch : Tabellen*. 1. Aufl. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2013. ISBN: 9783446431362.
- [179] J. Spurk und N. Aksel. *Strömungslehre: Einführung in die Theorie der Strömungen*. 9. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019. ISBN: 9783662587638.
- [180] D. Gross et al. *Technische Mechanik*. 14. Aufl. Berlin: Springer Vieweg, 2019. ISBN: 9783662595503.

-
- [181] G. Emig und E. Klemm. *Technische Chemie: Einführung in die Chemische Reaktionstechnik ; mit 47 Tabellen*. 5. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, 2005. ISBN: 9783540234524.
- [182] E. Nagy. *Basic equations of the mass transport through a membrane layer*. 1. Aufl. Amsterdam, Niederlande und Boston, MA: Elsevier Science, 2012. ISBN: 9780124160255.
- [183] Y. P. Yampolskii, I. Pinnau und B. D. Freeman. *Materials science of membranes for gas and vapor separation*. 1. Aufl. Chichester, England und Hoboken, NJ: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. ISBN: 9780470853450.
- [184] T. Melin und R. Rautenbach, Hrsg. *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. 2. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. ISBN: 9783662086537.
- [185] M. Hägg. “Membrane purification of Cl₂ gas: I. permeabilities as a function of temperature for Cl₂, O₂, N₂, H₂ in two types of PDMS membranes”. In: *Journal of Membrane Science* 170.2 (2000), S. 173–190. DOI: 10.1016/S0376-7388(99)00371-3.
- [186] T. Merkel et al. “Gas sorption, diffusion, and permeation in polydimethylsiloxane”. In: *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 38.3 (2000), S. 415–434. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0488(20000201)38:3<415::AID-POLB8>3.0.CO;2-Z.
- [187] G. Firpo et al. “Permeability thickness dependence of polydimethylsiloxane (PDMS) membranes”. In: *Journal of Membrane Science* 481 (2015), S. 1–8. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.12.043.
- [188] L. L. Trinkies et al. “Investigation of mass transport processes in a microstructured membrane reactor for the direct synthesis of hydrogen peroxide”. In: *Chemical Engineering Science* 248 (2022), S. 117145. DOI: 10.1016/j.ces.2021.117145.
- [189] M. Selinsek et al. “Revealing structure and mechanism of palladium during direct synthesis of hydrogen peroxide in continuous flow using operando spectroscopy”. In: *ACS Catalysis* 8.3 (2018), S. 2546–2557. DOI: 10.1021/acscatal.7b03514.
- [190] E. Fuller, P. Schettler und J. Giddings. “New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients”. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 58.5 (1966), S. 18–27. DOI: 10.1021/ie50677a007.

- [191] VDI e.V., Hrsg. *VDI-Wärmeatlas*. 11. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg Berlin, Heidelberg, 2013. ISBN: 9783642199806.
- [192] S. Shoghl, A. Raisi und A. Aroujalian. “Modeling of gas solubility and permeability in glassy and rubbery membranes using lattice fluid theory”. In: *Polymer* 115 (2017), S. 184–196. DOI: [10.1016/j.polymer.2017.03.032](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.03.032).
- [193] S. Thomas, A. Seidel-Morgenstern und F. Klose. “Ausbeutesteigerung mittels Membranreaktoren bei Parallel- und Folgereaktionen”. In: *Chemie Ingenieur Technik* 77.12 (2005), S. 1901–1908. DOI: [10.1002/cite.200500076](https://doi.org/10.1002/cite.200500076).
- [194] B. J. Deschner et al. “Continuous-flow reactor setup for operando x-ray absorption spectroscopy of high pressure heterogeneous liquid-solid catalytic processes”. In: *The Review of Scientific Instruments* 92.12 (2021), S. 124101. DOI: [10.1063/5.0057011](https://doi.org/10.1063/5.0057011).
- [195] Solvay Chemicals, Inc. *Solvay chemicals technical publication: H₂O₂ passivation procedure*. Hrsg. von Solvay Chemicals, Inc. 2005. URL: <https://www.solvay.com/sites/g/files/srpend221/files/2019-10/H2O2%20Hydrogen%20Peroxide%20Passivation%20Procedure.pdf> (besucht am 06.02.2023).
- [196] L. L. Trinkies et al. “Direct synthesis of hydrogen peroxide at additively manufactured fluid guiding elements as structured catalysts”. In: *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 188 (2023), S. 109353. DOI: [10.1016/j.cep.2023.109353](https://doi.org/10.1016/j.cep.2023.109353).
- [197] E. Atzeni und A. Salmi. “Economics of additive manufacturing for end-usable metal parts”. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 62.9-12 (2012), S. 1147–1155. DOI: [10.1007/s00170-011-3878-1](https://doi.org/10.1007/s00170-011-3878-1).
- [198] J. Wegner, S. Ceylan und A. Kirschning. “Ten key issues in modern flow chemistry”. In: *Chemical Communications* 47.16 (2011), S. 4583–4592. DOI: [10.1039/c0cc05060a](https://doi.org/10.1039/c0cc05060a).
- [199] M. Schneck et al. “Evaluating the use of additive manufacturing in industry applications”. In: *Procedia CIRP* 81 (2019), S. 19–23. DOI: [10.1016/j.procir.2019.03.004](https://doi.org/10.1016/j.procir.2019.03.004).
- [200] A. Charles et al. “Down-facing surfaces in laser powder bed fusion of Ti6Al4V: effect of dross formation on dimensional accuracy and surface texture”. In: *Additive Manufacturing* 46 (2021), S. 102148. DOI: [10.1016/j.addma.2021.102148](https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102148).

-
- [201] K. Zeng. “Optimization of support structures for selective laser melting”. Dissertation. Louisville, KY: University of Louisville, 2015.
- [202] F. Calignano. “Design optimization of supports for overhanging structures in aluminum and titanium alloys by selective laser melting”. In: *Materials & Design* 64 (2014), S. 203–213. DOI: [10.1016/j.matdes.2014.07.043](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.07.043).
- [203] Z. Li et al. “The influence of scan length on fabricating thin-walled components in selective laser melting”. In: *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 126 (2018), S. 1–12. DOI: [10.1016/j.ijmactools.2017.11.012](https://doi.org/10.1016/j.ijmactools.2017.11.012).
- [204] C. Chen et al. “Deformation and control method of thin-walled part during laser powder bed fusion of Ti–6Al–4V alloy”. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 110.11-12 (2020), S. 3467–3478. DOI: [10.1007/s00170-020-06104-0](https://doi.org/10.1007/s00170-020-06104-0).
- [205] C. Hamel und A. Seidel–Morgenstern. “Potenzial von Membranen zur verbesserten Reaktionsführung von Selektivoxidationen: Katalysator-, Reaktor- und Prozessebene”. In: *Chemie Ingenieur Technik* 94.1-2 (2021), S. 56–69. DOI: [10.1002/cite.202100130](https://doi.org/10.1002/cite.202100130).
- [206] F. W. Giacobbe. “Oxygen permeability of Teflon-PFA tubing”. In: *Journal of Applied Polymer Science* 39.5 (1990), S. 1121–1132. DOI: [10.1002/app.1990.070390508](https://doi.org/10.1002/app.1990.070390508).
- [207] M. O’Brien, I. R. Baxendale und S. V. Ley. “Flow ozonolysis using a semipermeable Teflon AF-2400 membrane to effect gas–liquid contact”. In: *Organic Letters* 12.7 (2010), S. 1596–1598. DOI: [10.1021/ol100322t](https://doi.org/10.1021/ol100322t).
- [208] M. Brzozowski et al. “Flow chemistry: intelligent processing of gas–liquid transformations using a tube-in-tube reactor”. In: *Accounts of Chemical Research* 48.2 (2015), S. 349–362. DOI: [10.1021/ar500359m](https://doi.org/10.1021/ar500359m).
- [209] J. Caro et al. “Catalytic membrane reactors for partial oxidation using perovskite hollow fiber membranes and for partial hydrogenation using a catalytic membrane contactor”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46.8 (2007), S. 2286–2294. DOI: [10.1021/ie0609620](https://doi.org/10.1021/ie0609620).
- [210] Ivo Vankelecom. *Centre for surface chemistry and catalysis - membrane research; facilities; catalytic membrane reactors: 1 tubular catalytic membrane reactors*. Hrsg. von Katholieke Universiteit Leuven. 26.10.2010. URL: <https://www.biw.kuleuven.be/cok/membranes.htm> (besucht am 01. 12. 2022).

- [211] F. Otaola et al. “Additive manufacturing of microstructured reactors for organometallic catalytic reactions”. In: *Lab Chip* 23 (2023). DOI: [10.1039/d2lc00816e](https://doi.org/10.1039/d2lc00816e).
- [212] M. Doering et al. “In situ performance monitoring of electrochemical oxygen and hydrogen peroxide sensors in an additively manufactured modular microreactor”. In: *ACS Omega* 9.17 (2024), S. 19700–19711. DOI: [10.1021/acsomega.4c02210](https://doi.org/10.1021/acsomega.4c02210).
- [213] L. L. Trinkies et al. “Simulation of fluid flow during direct synthesis of H₂O₂ in a microstructured membrane reactor”. In: *Chemie Ingenieur Technik* 93.5 (2021), S. 789–795. DOI: [10.1002/cite.202000232](https://doi.org/10.1002/cite.202000232).
- [214] L. L. Trinkies et al. “Supercritical deposition of mono- and bimetallic Pd and Pt on TiO₂ coated additively manufactured substrates for the application in the direct synthesis of hydrogen peroxide”. In: *Chemical engineering and processing - process intensification* 195 (2024), S. 109618.
- [215] H. G. Weller et al. “A tensorial approach to computational continuum mechanics using object-oriented techniques”. In: *Computers in Physics* 12.6 (1998), S. 620–631. DOI: [10.1063/1.168744](https://doi.org/10.1063/1.168744).
- [216] K. Görner. “Bilanzierung von Zustandsgrößen”. In: *Technische Verbrennungssysteme*. Hrsg. von K. Görner. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1991, S. 85–94. ISBN: 978354053946.
- [217] R. Sander. “Compilation of Henry’s law constants (version 4.0) for water as solvent”. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 15.8 (2015), S. 4399–4981. DOI: [10.5194/acp-15-4399-2015](https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015).
- [218] V. Paunovic, J. C. Schouten und T. A. Nijhuis. “Direct synthesis of hydrogen peroxide in a wall-coated microchannel reactor over Au–Pd catalyst: a performance study”. In: *Catalysis Today* 248 (2015), S. 160–168. DOI: [10.1016/j.cattod.2014.04.007](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.04.007).
- [219] Y. Voloshin, R. Halder und A. Lawal. “Kinetics of hydrogen peroxide synthesis by direct combination of H₂ and O₂ in a microreactor”. In: *Catalysis Today* 125.1-2 (2007), S. 40–47. DOI: [10.1016/j.cattod.2007.01.043](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.043).
- [220] Y. Voloshin und A. Lawal. “Kinetics of hydrogen peroxide reduction by hydrogen in a microreactor”. In: *Applied Catalysis A: General* 353.1 (2009), S. 9–16. DOI: [10.1016/j.apcata.2008.10.019](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.10.019).
- [221] Y. Voloshin und A. Lawal. “Overall kinetics of hydrogen peroxide formation by direct combination of H₂ and O₂ in a microreactor”. In: *Chemical Engineering Science* 65.2 (2010), S. 1028–1036. DOI: [10.1016/j.ces.2009.09.056](https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.09.056).

- [222] Y. Voloshin, J. Manganaro und A. Lawal. “Kinetics and mechanism of decomposition of hydrogen peroxide over Pd/SiO₂ catalyst”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47.21 (2008), S. 8119–8125. DOI: [10.1021/ie8000452](https://doi.org/10.1021/ie8000452).
- [223] R. K. Shah und A. L. London. *Laminar flow forced convection in ducts: a source book for compact heat exchanger analytical data*. 1. Aufl. Bd. 1. New York, NY: Academic Press, 1978. ISBN: 9781483191300.
- [224] D. Bothe und A. Reusken. *Transport processes at fluidic interfaces*. 1. Aufl. Cham: Birkhäuser, 2017. ISBN: 9783319566016.
- [225] S. J. Freakley et al. “Palladium-tin catalysts for the direct synthesis of H₂O₂ with high selectivity”. In: *Science* 351.6276 (2016), S. 965–968. DOI: [10.1126/science.aad5705](https://doi.org/10.1126/science.aad5705).
- [226] P. Kant et al. “Isophotonic reactor for the precise determination of quantum yields in gas, liquid, and multi-phase photoreactions”. In: *Chemical Engineering Journal* 452 (2023), S. 139204. DOI: [10.1016/j.cej.2022.139204](https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139204).
- [227] P. Löbmann und P. Röhlen. “Industrial processing of TiO₂ thin films from soluble precursor powders”. In: *Glass Science and Technology* 76 (2003), S. 1–7.
- [228] M. Crone et al. “Deposition of Pd, Pt, and PdPt nanoparticles on TiO₂ powder using supercritical fluid reactive deposition: application in the direct synthesis of H₂O₂”. In: *Molecules* 29.9 (2024). DOI: [10.3390/molecules29092142](https://doi.org/10.3390/molecules29092142).
- [229] F. Sandri et al. “Comparing catalysts of the direct synthesis of hydrogen peroxide in organic solvent: is the measure of the product an issue?” In: *ChemCatChem* 13.11 (2021), S. 2653–2663. DOI: [10.1002/cctc.202100306](https://doi.org/10.1002/cctc.202100306).
- [230] A. Pashkova, K. Svajda und R. Dittmeyer. “Direct synthesis of hydrogen peroxide in a catalytic membrane contactor”. In: *Chemical Engineering Journal* 139.1 (2008), S. 165–171. DOI: [10.1016/j.cej.2007.09.003](https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.09.003).
- [231] R. Dittmeyer und H. Richter. *Entwicklung eines inhärent sicheren, kostengünstigen und flexiblen Verfahrens zur Herstellung von Wasserstoffperoxidlösungen durch Direktsynthese mittels katalytisch beschichteter Membranen; Kurztitel: “H₂O₂-Membranreaktor”*. Schlussbericht AiF-Vorhaben Nr. 14782 BG/1. DE-CHEMA e.V., 2009.
- [232] H. E. Meijer, M. K. Singh und P. D. Anderson. “On the performance of static mixers: a quantitative comparison”. In: *Progress in Polymer Science* 37.10 (2012), S. 1333–1349. DOI: [10.1016/j.progpolymsci.2011.12.004](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.12.004).

- [233] R. K. Rahmani, T. G. Keith und A. Ayasoufi. “Numerical study of the heat transfer rate in a helical static mixer”. In: *Journal of Heat Transfer* 128.8 (2006), S. 769–783. DOI: [10.1115/1.2217749](https://doi.org/10.1115/1.2217749).
- [234] J. Brehm et al. “The direct synthesis of hydrogen peroxide over AuPd nanoparticles: an investigation into metal loading”. In: *Catalysis Letters* 152.1 (2022), S. 254–262. DOI: [10.1007/s10562-021-03632-6](https://doi.org/10.1007/s10562-021-03632-6).
- [235] N. Gemo et al. “The influence of catalyst amount and Pd loading on the H₂O₂ synthesis from hydrogen and oxygen”. In: *Catalysis Science & Technology* 5.7 (2015), S. 3545–3555. DOI: [10.1039/C5CY00493D](https://doi.org/10.1039/C5CY00493D).
- [236] Z. Panossian et al. “Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: a review”. In: *Corrosion Science* 58 (2012), S. 1–11. DOI: [10.1016/j.corsci.2012.01.025](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.01.025).
- [237] T. Satoh et al. “Effects of hydrogen peroxide on corrosion of stainless steel, (I): improved control of hydrogen peroxide remaining in a high temperature high pressure hydrogen peroxide loop”. In: *Journal of Nuclear Science and Technology* 41.5 (2004), S. 610–618. DOI: [10.1080/18811248.2004.9715524](https://doi.org/10.1080/18811248.2004.9715524).
- [238] M. Adamowska und P. Da Costa. “Structured Pd/ γ -Al₂O₃ prepared by washcoated deposition on a ceramic honeycomb for compressed natural gas applications”. In: *Journal of Nanoparticles* 2015 (2015), S. 1–9. DOI: [10.1155/2015/601941](https://doi.org/10.1155/2015/601941).
- [239] A. I. Avgustinik, V. Vigdergauz und G. I. Zharavlev. “Electrophoretic deposition of ceramic masses from suspension and calculation of deposit yields”. In: *Journal of Applied Chemistry USSR (English Translation)* 35.10 (1962), S. 2175–2180.
- [240] “Growth and properties of metal clusters: applications to catalysis and the photographic process”. In: *Proceedings of the 32nd international meeting of the Société de chimie physique, Villeurbanne, 24-28 September 1979*. Hrsg. von J. Bourdon. Bd. 4. Amsterdam, Niederlande und New York, NY: Elsevier Scientific, 2010. ISBN: 9780444418777.
- [241] J. M. Richter et al. “Application of catalyzed gasoline particulate filters to GDI vehicles”. In: *SAE International Journal of Engines* 5.3 (2012), S. 1361–1370. DOI: [10.4271/2012-01-1244](https://doi.org/10.4271/2012-01-1244).
- [242] European Industrial Gases Association (AISBL). *Fire hazards of oxygen and oxygen-enriched atmospheres: DOC 04/18*. Hrsg. von European Industrial Gases Association AISBL. Brüssel, Belgien. URL: <https://www.eiga.eu/uploads/documents/DOC004.pdf> (besucht am 12. 12. 2022).

- [243] O. Diegel, A. Nordin und D. Motte. *A practical guide to design for additive manufacturing*. 1. Aufl. Singapur, Singapur: Springer Singapore, 2020. ISBN: 9789811382819.
- [244] H. Rottländer, W. Umrath und G. Voss. *Fundamentals of leak detection*. Hrsg. von Leybold GmbH. Köln, 2016. URL: https://www.leyboldproducts.fr/media/pdf/90/c7/87/Fundamentals_of_Leak_Detection_EN.pdf (besucht am 12.12.2022).
- [245] C. Stegehake, J. Riese und M. Grünwald. “Aktueller Stand zur Modellierung von Festbettreaktoren und Möglichkeiten zur experimentellen Validierung”. In: *Chemie Ingenieur Technik* 90.11 (2018), S. 1739–1758. DOI: 10.1002/cite.201800130.
- [246] A. Pashkova et al. “Automated system for spectrophotometric detection of liquid phase hydrogen peroxide for concentrations up to 5% w/w”. In: *The Review of Scientific Instruments* 80.5 (2009), S. 055104. DOI: 10.1063/1.3120523.
- [247] A. Jess und P. Wasserscheid. *Chemical technology: an integral textbook*. 2. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2020. ISBN: 9783527344215.
- [248] D. E. Mears. “Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 10.4 (1971), S. 541–547.
- [249] P. B. Weisz und C. D. Prater. “Interpretation of measurements in experimental catalysis”. In: *Advances in Catalysis*. Hrsg. von W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky, E. K. Rideal. Bd. 6. Cambridge, MA: Academic Press, 1954, S. 143–196. ISBN: 9780120078066.
- [250] N. Gemo et al. “Mass transfer and kinetics of H₂O₂ direct synthesis in a batch slurry reactor”. In: *Chemical Engineering Journal* 207-208 (2012), S. 539–551. DOI: 10.1016/j.cej.2012.07.015.
- [251] B. Cornils et al., Hrsg. *Catalysis from A to Z: a comprehensive handbook in four volumes*. 5. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2019. ISBN: 9783527343119.
- [252] O. Görke, P. Pfeifer und K. Schubert. “Kinetic study of ethanol reforming in a microreactor”. In: *Applied Catalysis A: General* 360.2 (2009), S. 232–241. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.03.026.
- [253] P. Stephan et al., Hrsg. *VDI-Wärmeatlas*. 12. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg Berlin Heidelberg, 2019. ISBN: 9783662529881.

- [254] B. J. Deschner et al. “Effect of selectivity enhancers on the structure of palladium during high-pressure continuous-flow direct synthesis of hydrogen peroxide in ethanol”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 125.6 (2021), S. 3451–3462. DOI: [10.1021/acs.jpcc.0c11246](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c11246).
- [255] V. Paunovic, J. C. Schouten und T. A. Nijhuis. “Direct synthesis of hydrogen peroxide using concentrated H₂ and O₂ mixtures in a wall-coated microchannel – kinetic study”. In: *Applied Catalysis A: General* 505 (2015), S. 249–259. DOI: [10.1016/j.apcata.2015.07.029](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.07.029).
- [256] P. Warneck und J. Williams. *The atmospheric chemist’s companion*. 1. Aufl. Dordrecht, Niederlande: Springer Dordrecht, 2012. ISBN: 9789400722750.
- [257] G. Ertl, Hrsg. *Handbook of heterogeneous catalysis*. 2. Aufl. Weinheim, Deutschland und Chichester, England: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. ISBN: 9783527610044.
- [258] N. Mladenov et al. “Modeling of transport and chemistry in channel flows of automotive catalytic converters”. In: *Chemical Engineering Science* 65.2 (2010), S. 812–826. DOI: [10.1016/j.ces.2009.09.034](https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.09.034).
- [259] T. Inoue, M. A. Schmidt und K. F. Jensen. “Microfabricated multiphase reactors for the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46.4 (2007), S. 1153–1160. DOI: [10.1021/ie061277w](https://doi.org/10.1021/ie061277w).
- [260] T. Moreno, J. García-Serna und M. Cocero. “Decomposition reaction of H₂O₂ over Pd/C catalyst in an aqueous medium at high pressure: detailed kinetic study and modelling”. In: *The Journal of Supercritical Fluids* 57.3 (2011), S. 227–235. DOI: [10.1016/j.supflu.2011.04.001](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.04.001).
- [261] T. Salmi et al. “Product distribution analysis of the hydrogen peroxide direct synthesis in an isothermal batch reactor”. In: *Catalysis Today* 248 (2015), S. 108–114. DOI: [10.1016/j.cattod.2014.03.020](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.020).
- [262] J. P. Hartnett, J. C. Y. Koh und S. T. McComas. “A comparison of predicted and measured friction factors for turbulent flow through rectangular ducts”. In: *Journal of Heat Transfer* 84.1 (1962), S. 82–88. DOI: [10.1115/1.3684299](https://doi.org/10.1115/1.3684299).
- [263] L. S. Han. “Hydrodynamic entrance lengths for incompressible laminar flow in rectangular ducts”. In: *Journal of Applied Mechanics* 27.3 (1960), S. 403–409. DOI: [10.1115/1.3644015](https://doi.org/10.1115/1.3644015).

- [264] F. Durst et al. “The development lengths of laminar pipe and channel flows”. In: *Journal of Fluids Engineering* 127.6 (2005), S. 1154–1160. DOI: [10.1115/1.2063088](https://doi.org/10.1115/1.2063088).
- [265] I. Babuska und J. Oden. “Verification and validation in computational engineering and science: basic concepts”. In: *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 193.36-38 (2004), S. 4057–4066. DOI: [10.1016/j.cma.2004.03.002](https://doi.org/10.1016/j.cma.2004.03.002).
- [266] I. B. Celik et al. “Procedure for estimation and reporting of uncertainty due to discretization in CFD applications”. In: *Journal of Fluids Engineering* 130.7 (2008), S. 078001. DOI: [10.1115/1.2960953](https://doi.org/10.1115/1.2960953).
- [267] J. A. Thornton. “Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings”. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 11.4 (1974), S. 666–670. DOI: [10.1116/1.1312732](https://doi.org/10.1116/1.1312732).
- [268] C. Guillén und J. Herrero. “TiO₂ coatings obtained by reactive sputtering at room temperature: physical properties as a function of the sputtering pressure and film thickness”. In: *Thin Solid Films* 636 (2017), S. 193–199. DOI: [10.1016/j.tsf.2017.05.048](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.05.048).
- [269] B. Hunsche, M. Verghl und A. Ritz. “Investigation of TiO₂ based thin films deposited by reactive magnetron sputtering for use at high temperatures”. In: *Thin Solid Films* 502.1 (2006), S. 188–192. DOI: [10.1016/j.tsf.2005.07.272](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.272).
- [270] S.-H. Kim et al. “DC reactive magnetron sputtering with Ar ion-beam assistance for titanium oxide films”. In: *Surface and Coatings Technology* 158-159 (2002), S. 457–464. DOI: [10.1016/S0257-8972\(02\)00286-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00286-4).
- [271] C. Zhang et al. “Influences of working pressure on properties for TiO₂ films deposited by DC pulse magnetron sputtering”. In: *Journal of Environmental Sciences* 21.6 (2009), S. 741–744. DOI: [10.1016/S1001-0742\(08\)62334-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62334-7).
- [272] P. Baroch et al. “Reactive magnetron sputtering of TiO_x films”. In: *Surface and Coatings Technology* 193.1 (2005), S. 107–111. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2004.07.060](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.060).
- [273] P. S. Henderson et al. “Investigation into the properties of titanium based films deposited using pulsed magnetron sputtering”. In: *Surface and Coatings Technology* 174-175 (2003), S. 779–783. DOI: [10.1016/S0257-8972\(03\)00397-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00397-9).

- [274] M. T. Janicke et al. “The controlled oxidation of hydrogen from an explosive mixture of gases using a microstructured reactor/heat exchanger and Pt/Al₂O₃ catalyst”. In: *Journal of Catalysis* 191.2 (2000), S. 282–293. DOI: [10.1006/jcat.2000.2819](https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2819).
- [275] P. G. Karlsson et al. “TiO₂ chemical vapor deposition on Si(111) in ultrahigh vacuum: transition from interfacial phase to crystalline phase in the reaction limited regime”. In: *Surface Science* 605.13 (2011), S. 1147–1156. DOI: [10.1016/j.susc.2011.03.001](https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.03.001).
- [276] W.-Y. Li et al. “Significant influences of metal reactivity and oxide films at particle surfaces on coating microstructure in cold spraying”. In: *Applied Surface Science* 253.7 (2007), S. 3557–3562. DOI: [10.1016/j.apsusc.2006.07.063](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.07.063).
- [277] T. V. Steenkiste et al. “Kinetic spray coatings”. In: *Surface and Coatings Technology* 111.1 (1999), S. 62–71. DOI: [10.1016/S0257-8972\(98\)00709-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00709-9).
- [278] M. H. Hassim et al. “Mechanical and wear behaviour of nanostructure TiO₂-Ag coating on cobalt chromium alloys by air plasma spray and high velocity oxy-fuel”. In: *Journal of Materials Research and Technology* 8.2 (2019), S. 2290–2299. DOI: [10.1016/j.jmrt.2019.04.003](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.04.003).
- [279] E. Bannier et al. “Microstructure and photocatalytic activity of suspension plasma sprayed TiO₂ coatings on steel and glass substrates”. In: *Surface and Coatings Technology* 206.2 (2011), S. 378–386. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2011.07.039](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.07.039).
- [280] S. Forghani et al. “Effects of plasma spray parameters on TiO₂-coated mild steel using design of experiment (DoE) approach”. In: *Ceramics International* 39.3 (2013), S. 3121–3127. DOI: [10.1016/j.ceramint.2012.09.092](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.092).
- [281] W. Bleck und D. Beste. “Hot-dip coating”. In: *Modern surface technology*. Hrsg. von Fr.-W. Bach, A. Laarmann und T. Wenz. 1. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006, S. 221–237. ISBN: 9783527315321.
- [282] S. M. A. Shibli et al. “Incorporation of TiO₂ in hot dip zinc coating for efficient resistance to biogrowth”. In: *Surface and Coatings Technology* 200.16 (2006), S. 4791–4796. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2005.04.058](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.04.058).
- [283] S. M. A. Shibli und F. Chacko. “CeO₂-TiO₂ mixed oxide incorporated high performance hot dip zinc coating”. In: *Surface and Coatings Technology* 205.8 (2011), S. 2931–2937. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2010.10.067](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.067).

- [284] S. Karuppuchamy und J. M. Jeong. “Super-hydrophilic amorphous titanium dioxide thin film deposited by cathodic electrodeposition”. In: *Materials Chemistry and Physics* 93.2 (2005), S. 251–254. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2005.04.015](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.04.015).
- [285] M. Chigane und T. Shinagawa. “Titanium dioxide thin films prepared by electrolysis from aqueous solution of titanium-lactic acid complex for dye-sensitized solar cells”. In: *Thin Solid Films* 520.9 (2012), S. 3510–3514. DOI: [10.1016/j.tsf.2011.12.072](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.12.072).
- [286] A. M. Peiró et al. “Electrochemically assisted deposition of titanium dioxide on aluminium cathodes”. In: *Journal of Materials Chemistry* 12.9 (2002), S. 2769–2773. DOI: [10.1039/B203922B](https://doi.org/10.1039/B203922B).
- [287] A. Fernández et al. “Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification”. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 7.1-2 (1995), S. 49–63. DOI: [10.1016/0926-3373\(95\)00026-7](https://doi.org/10.1016/0926-3373(95)00026-7).
- [288] J.A. Byrne et al. “Immobilisation of TiO₂ powder for the treatment of polluted water”. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 17.1 (1998), S. 25–36. DOI: [10.1016/S0926-3373\(97\)00101-X](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(97)00101-X).
- [289] W. Benzinger, O. Goerke und P. Pfeifer. “Catalytic coating in microstructured devices and their performance in terms of the SO₂ oxidation”. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 80.3 (2016), S. 802–813. DOI: [10.1007/s10971-016-4174-1](https://doi.org/10.1007/s10971-016-4174-1).
- [290] S. Nagarajan und N. Rajendran. “Surface characterisation and electrochemical behaviour of porous titanium dioxide coated 316L stainless steel for orthopaedic applications”. In: *Applied Surface Science* 255.7 (2009), S. 3927–3932. DOI: [10.1016/j.apsusc.2008.10.058](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.10.058).
- [291] A. Balamurugan, S. Kannan und S. Rajeswari. “Evaluation of TiO₂ coatings obtained using the sol-gel technique on surgical grade type 316L stainless steel in simulated body fluid”. In: *Materials Letters* 59.24 (2005), S. 3138–3143. DOI: [10.1016/j.matlet.2005.05.036](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.05.036).
- [292] R. Cherrington et al. “Inkjet-printed TiO₂ nanoparticles from aqueous solutions for dye-sensitized solar cells (DSSCs)”. In: *Energy Technology* 3.8 (2015), S. 866–870. DOI: [10.1002/ente.201500096](https://doi.org/10.1002/ente.201500096).

- [293] I. Bernacka-Wojcik et al. “Inkjet printed and “doctor blade” TiO₂ photo-detectors for DNA biosensors”. In: *Biosensors and Bioelectronics* 25.5 (2010), S. 1229–1234. DOI: [10.1016/j.bios.2009.09.027](https://doi.org/10.1016/j.bios.2009.09.027).
- [294] M. Arin et al. “Inkjet printing of photocatalytically active TiO₂ thin films from water based precursor solutions”. In: *Journal of the European Ceramic Society* 31.6 (2011), S. 1067–1074. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.033](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.033).
- [295] I. Bernacka-Wojcik et al. “Inkjet printed highly porous TiO₂ films for improved electrical properties of photoanode”. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 465 (2016), S. 208–214. DOI: [10.1016/j.jcis.2015.11.070](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.070).
- [296] M. Yang et al. “Preparation, characterisation and sensing application of inkjet-printed nanostructured TiO₂ photoanode”. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 147.2 (2010), S. 622–628. DOI: [10.1016/j.snb.2010.03.048](https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.03.048).
- [297] M. Hočevar et al. “Sol-gel based TiO₂ paste applied in screen-printed dye-sensitized solar cells and modules”. In: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19.5 (2013), S. 1464–1469. DOI: [10.1016/j.jiec.2012.12.046](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.12.046).
- [298] K. Fan et al. “Effects of paste components on the properties of screen-printed porous TiO₂ film for dye-sensitized solar cells”. In: *Renewable Energy* 35.2 (2010), S. 555–561. DOI: [10.1016/j.renene.2009.07.010](https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.07.010).
- [299] P. São Marcos et al. “Screen-printing of TiO₂ photocatalytic layers on glazed ceramic tiles”. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 197.2 (2008), S. 125–131. DOI: [10.1016/j.jphotochem.2007.12.017](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.12.017).
- [300] P. M. Biesheuvel und H. Verweij. “Theory of cast formation in electrophoretic deposition”. In: *Journal of the American Ceramic Society* 82.6 (1999), S. 1451–1455. DOI: [10.1111/j.1151-2916.1999.tb01939.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01939.x).

Weiterführende Grundlagen und Gleichungen

A.1. Henry Gesetz

Nach beispielsweise Sander et al. 2015 [217]:

$$c = H \cdot p \quad (\text{A.1})$$

A.2. Berechnung der Katalysatorschichtdichte

Nach beispielsweise Jess et al. 2020 [247]:

$$\rho_{\text{Schütt}} = (1 - \varepsilon) \cdot \rho_{\text{Fest}} \quad (\text{A.2})$$

Kalibrierkurven und Messauswertungen

B.1. Kalibrierkurven Gaschromatograph

Abbildung B.1 zeigt die GC-Kalibrierkurven des zur Analyse der Zusammensetzung des Permeatstroms der Versuche zur Untersuchung der Membranpermeanz bei erhöhten Drücken genutzten GC.

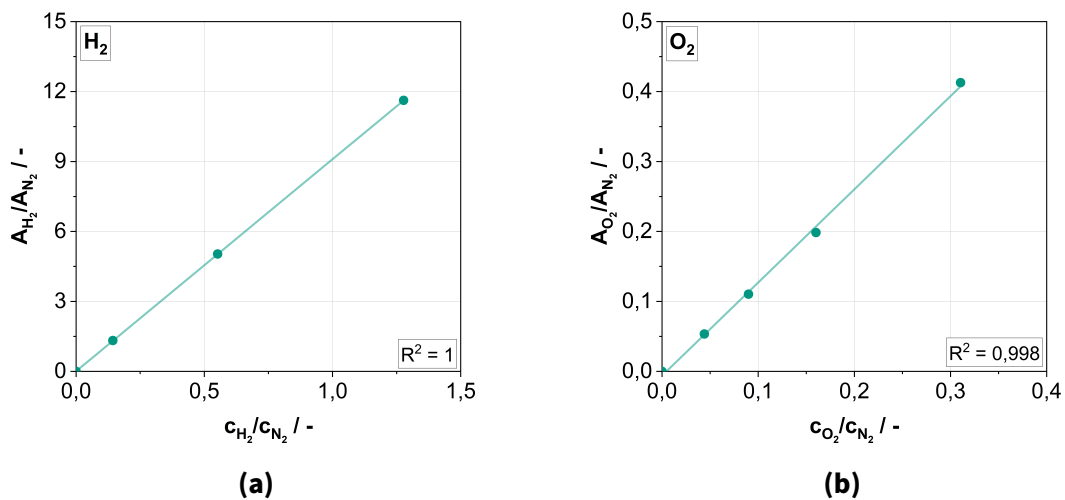


Abb. B.1.: H₂ (a) und O₂ (b) Kalibrierkurven des verwendeten Gaschromatographen, angepasst aus [188].

B.2. Kalibrierkurven elektrochemischer Sensoren

Um einen Zusammenhang zwischen Sensorausgangssignal (= Stromantwort) und gemessener Konzentration an gelöstem H₂, beziehungsweise O₂, herzustellen, müssen die verwendeten elektrochemischen Sensoren vor Experimentdurchführung unter Versuchsbedingungen im Reaktor kalibriert werden. Hierfür wurde das Reaktionsmedium jeweils mit H₂/N₂ beziehungsweise O₂/N₂ vorgesättigt. Das vorgesättigte Medium wurde dann in definierter Zusammensetzung mit einem Volumenstrom von 1,2 mL min⁻¹

durch die Flüssigseite des Membranreaktors geleitet. Um Veränderungen in der Zusammensetzung des Mediums durch Stofftransport über die Membran zu verhindern, wurde die Gasseite der Membran mit dem in das Medium eingebrachten Gasgemisch gespült. Gemäß des in [79] beschriebenen Vorgehens wurden die Stromantworten der einzelnen Sensoren bei unterschiedlichen Messpotentialen und Analytkonzentrationen aufgezeichnet. Abbildung B.2 zeigt die sich hieraus ergebenden Kalibrierkurven der Sensoren, die an Positionen ④, ⑥ und ⑧, wie in Abbildung 3.6 bereits eingeführt, montiert wurden. Für alle Sensoren ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Analytkonzentration und gemessenem Strom.

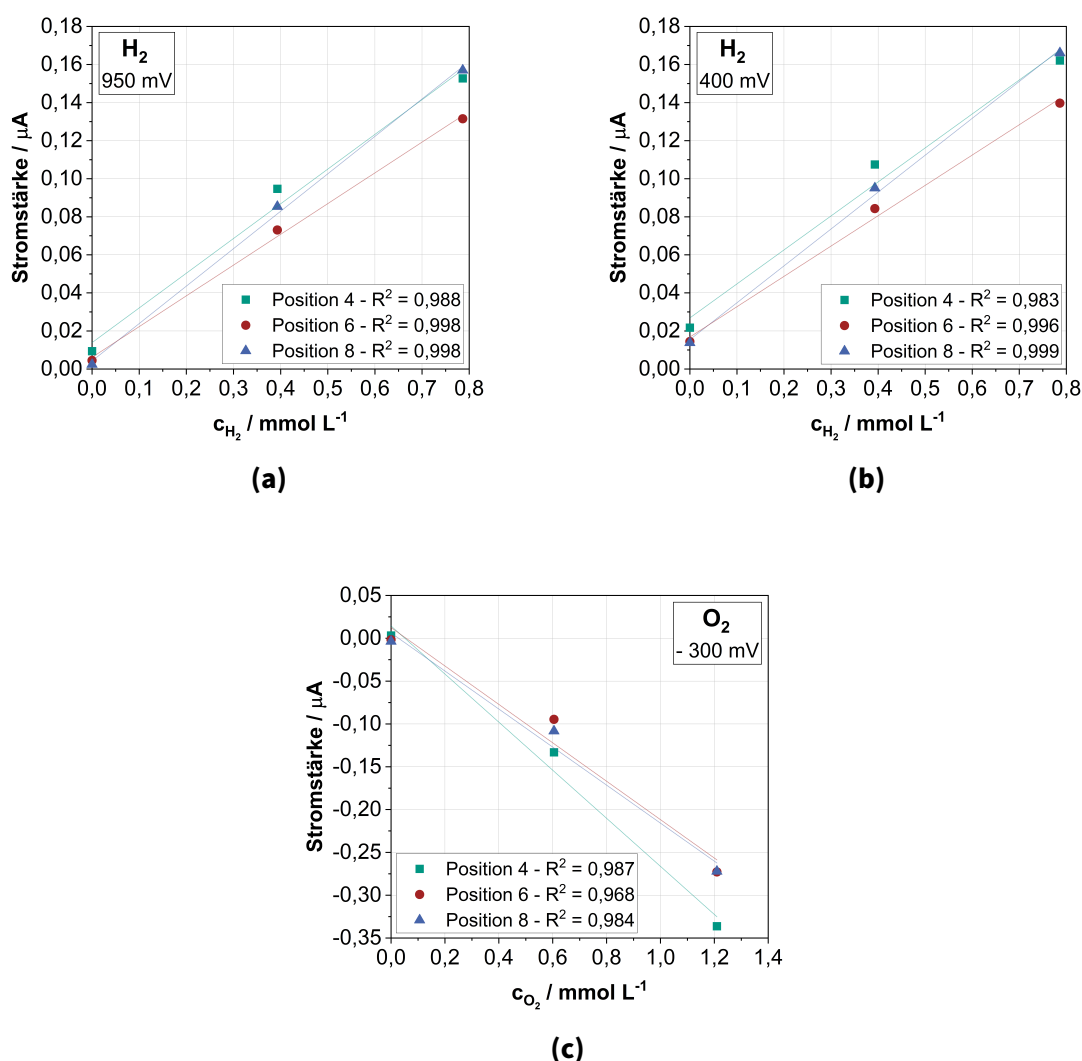


Abb. B.2.: Kalibrierkurven der elektrochemischen Sensoren für unterschiedliche Analyten bei entsprechenden Potentialen: H₂ (a), (b) und O₂ (c), angepasst aus [188].



Experimentelle Details der Stofftransportuntersuchungen an Membranen in einem mikrostrukturierten Reaktor

C.1. Methode des *konstanten Drucks – variablen Volumens*: Experimentelle Daten

Tab. C.1.: Methode des *konstanten Drucks – variablen Volumens*: Probengas, absoluter Systemdruck p , Leckagerate $\Delta p / \Delta t$ und gemessene Einlassvolumenströme $\dot{V}_{i, \text{Ein}}$, angepasst aus [188].

Index	Gas	p	$\Delta p / \Delta t$	$\dot{V}_{\text{Smp, Ein}}$	$\dot{V}_{\text{N}_2, \text{Ein}}$
-	-	bar	bar min ⁻¹	mL min ⁻¹	mL min ⁻¹
H1	H ₂	1,01	-	348,6	81,8
H2	H ₂	15,00	0,013	345,8	81,9
H3	H ₂	20,00	0,018	345,9	81,4
H4	H ₂	25,00	0,027	344,2	81,1
O1	O ₂	1,01	-	266,2	81,9
O2	O ₂	15,00	0,010	267,6	81,6
O3	O ₂	20,00	0,018	267,1	81,6
O4	O ₂	25,00	0,018	265,5	81,6

Tab. C.2.: Methode des *konstanten Drucks – variablen Volumens*: Proben- und Inertgastransmembranflüsse \dot{V}_i sowie absolute und relative Abweichungen des Proben- und Inertgases $\Delta\dot{V}_i$, angepasst aus [188]

Index	$\dot{V}_{\text{Smp, P}}$ mL min ⁻¹	$\dot{V}_{\text{N}_2, \text{R}}$ mL min ⁻¹	$\Delta\dot{V}_{\text{Smp}}$ mL min ⁻¹	$\Delta\dot{V}_{\text{N}_2}$ mL min ⁻¹	$\Delta\dot{V}_{\text{Smp, rel}}$ %	$\Delta\dot{V}_{\text{N}_2, \text{rel}}$ %
H1	12,9	8,5	6,9	-3,1	2,0	-3,8
H2	44,5	20,5	1,9	-0,2	0,5	-0,3
H3	47,8	22,6	-1,3	-0,6	-0,4	-0,7
H4	50,5	24,6	-4,7	-0,2	-1,4	-0,3
O1	6,7	4,2	3,2	-1,4	1,2	-1,7
O2	16,3	9,6	5,8	-0,1	2,2	-0,2
O3	17,2	10,9	-2,5	-0,4	-1,0	-0,5
O4	18,5	11,6	-2,5	0,8	-0,9	1,0

C.2. Vergleich der modellierten Ergebnisse der Stoffzusammensetzung von Permeat und Retentat mit experimentell bestimmten Ergebnissen: Weiterführende Daten

Tab. C.3.: Modellberechnete transmembrane Volumenflüsse des entsprechenden Probe-gases $\dot{V}_{\text{Smp, P}}$ und Stickstoff $\dot{V}_{\text{N}_2, \text{R}}$, angepasst aus [188].

Index	$\dot{V}_{\text{Smp, P}}$	$\dot{V}_{\text{N}_2, \text{R}}$
-	mL min ⁻¹	mL min ⁻¹
H1	7,2	3,4
H2	43,0	20,3
H3	46,9	22,2
H4	49,5	23,5
O1	4,1	3,0
O2	15,2	11,3
O3	15,9	11,9
O4	16,4	12,3

Heterogene Reaktionen



D.1. Abschätzung von Stofftransportlimitierungen

Der Einfluss externer und interner Stofftransportlimitierungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit kann anhand der Kriterien von Mears [248] und Weisz-Prater [249] abgeschätzt werden. Für die Reaktionsordnung wird hierbei jeweils ein Wert von 1 angenommen [250].

Externe Stofftransportlimitierung: Kriterium nach Mears Ist die Diffusion der Edukte aus dem sogenannten Bulk des Reaktionsmediums zur Katalysatoroberfläche langsamer als die Reaktionsrate an der Katalysatoroberfläche, wird der betrachtete Vorgang als extern stofftransportlimitiert bezeichnet [251]. Mit Hilfe des Mears-Kriteriums lässt sich abschätzen, ob der Stofftransport in der Katalysatorgrenzschicht die Reaktionsrate beeinflusst [248]. Eine externe Stofftransportlimitierung ist somit vernachlässigbar, wenn die Bedingung nach Gleichung D.1 erfüllt ist [252].

$$\frac{d_{\text{wb}} \cdot r_{\text{eff}}}{\beta \cdot c_{\text{O}_2}} < 0,05 \quad (\text{D.1})$$

d_{wb} beschreibt hierbei die Dicke der Katalysatorwandbeschichtung, r_{eff} die effektive Reaktionsgeschwindigkeit, β den Stoffübergangskoeffizienten des Eduktes und c_{Bulk} die O_2 -Konzentration im Bulk des Reaktionsmediums. Im Falle der Direktsynthesereaktion wird der Stofftransport von O_2 als limitierend angenommen, da der Diffusionskoeffizient von H_2 in H_2O bei Raumtemperatur circa doppelt so groß ist, wie der von O_2 , siehe beispielsweise [80]. Zur Abschätzung des Stoffübergangskoeffizienten für die vorliegende Konfiguration kann eine Annäherung über die Gnielinski-Korrelation für einen konzentrischen Ringspalt mit Stoffübergang am Innenrohr genutzt werden [253]. Unter Annahme einer vollständigen Sättigung des Reaktionsmediums mit O_2 bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck lässt sich die Bulk-Konzentration an O_2 für ein Eduktverhältnis von $\frac{c_{\text{H}_2}}{c_{\text{O}_2}} = 1$ nach Gleichung D.2 berechnen.

$$c_{\text{Bulk}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{c_{\text{max,H}_2} \cdot \frac{c_{\text{H}_2}}{c_{\text{O}_2}}}} \quad (\text{D.2})$$

Die auf das Katalysatorvolumen bezogene effektive Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} lässt sich nach Gleichung D.3 berechnen.

$$r_{\text{eff}} = \frac{|\Delta\dot{N}_{\text{O}_2}|}{V_{\text{Kat}}} \quad (\text{D.3})$$

Die Ableitung der Differenz des O_2 -Stoffmengenstroms $\Delta\dot{N}_{\text{O}_2}$ folgt dabei dem in [254] vorgeschlagenen Vorgehen. Über die Stoffstrombilanzen (Gleichungen D.4 und D.5) und die integrale, H_2O_2 -spezifische Selektivität S bezüglich H_2 (Gleichung D.6) ergibt sich $\Delta\dot{N}_{\text{O}_2}$ zum Ausdruck in Gleichung D.7.

$$\Delta\dot{N}_{\text{H}_2} = \Delta\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}_2} + \Delta\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{D.4})$$

$$\Delta\dot{N}_{\text{O}_2} = \Delta\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}_2} + \frac{1}{2}\Delta\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{D.5})$$

$$S_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_2} = \frac{\Delta\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}_2}}{\Delta\dot{N}_{\text{H}_2}} \quad (\text{D.6})$$

$$\Delta\dot{N}_{\text{O}_2} = \frac{1}{2}\Delta\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \left(1 + \frac{1}{S_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_2}}\right) \quad (\text{D.7})$$

Der Stoffstrom an H_2O_2 kann direkt über die gemessene Produktauslasskonzentration $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ und den Volumenstrom \dot{V} wie in Gleichung D.8 berechnet werden.

$$\Delta\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}_2} = c_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \dot{V} \quad (\text{D.8})$$

Weiter setzt sich das Katalysatorvolumen V_{Kat} zur Berechnung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit aus der Dicke der Katalysatorwandbeschichtung d_{wb} , der Oberfläche der Geometrie A_{SLE} und dem Einfluss der Porosität ε der Schicht nach Gleichung D.9 zusammen.

$$V_{\text{Kat}} = d_{\text{wb}} \cdot A_{\text{SLE}} \cdot (1 - \varepsilon) \quad (\text{D.9})$$

Die Ungleichung des Mears-Kriteriums ergibt sich so zu Gleichung D.10.

$$\frac{\Delta\dot{N}_{\text{O}_2}}{\beta \cdot c_{\text{Bulk}} \cdot A_{\text{SLE}} \cdot (1 - \varepsilon)} < 0,05 \quad (\text{D.10})$$

In Abhängigkeit der spezifischen Selektivität lassen sich so verschiedene Werte der linken Seite der Ungleichung unter Annahme der Stoffwerte in Tabelle D.1 berechnen. In Abbildung D.1 sind diese für verschiedene H_2O_2 -Auslasskonzentrationen gegeben. Es ist deutlich zu erkennen, dass selbst bei einer hohen spezifischen Selektivität von 1, der Grenzwert des Kriteriums von 0,05 nicht unterschritten wird. Dies bedeutet, dass davon auszugehen ist, dass die Reaktionsrate bei den vorliegenden Bedingungen durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Edukte limitiert ist und somit eine externe Stofftransportlimitierung anzunehmen ist.

Tab. D.1.: Zur Abschätzung der internen und externen Stofftransportlimitierung verwendete Stoffwerte.

Parameter	Wert (bei 25 °C, 1 bar)	Einheit	Quelle
η	0,95	-	[254]
ε	0,3	-	[255]
τ	2,5	-	[255]
$D_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}_2}$	$2,49 \cdot 10^{-9}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	[80]
\dot{V}	5	mL min^{-1}	-
$c_{\text{H}_2\text{O}_2}$	0,4/0,8	mmol L^{-1}	-
c_{O_2}	0,473	mmol L^{-1}	[256]

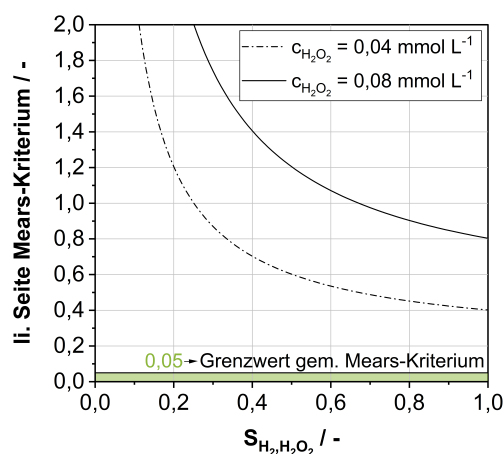


Abb. D.1.: Errechnete Werte der Ungleichung des Mears-Kriteriums in Abhängigkeit der Selektivität für verschiedene H_2O_2 -Konzentrationen.

Interne Stofftransportlimitierung: Kriterium nach Weisz-Prater Ist die Diffusionsgeschwindigkeit in den Poren der Katalysatorschicht langsamer als die Reaktionsgeschwindigkeit, liegt ein intern stofftransportlimitierter Vorgang vor, z.B. [251]. Das Weisz-Prater-Kriterium kann genutzt werden, um das Vorhandensein einer internen Stofftransportlimitierung abzuschätzen [249]. Ist die Ungleichung D.11 erfüllt, kann davon ausgegangen werden, dass keine interne Stofftransportlimitierung vorliegt.

$$\frac{d_{\text{wb}}^2 \cdot r_{\text{eff}}}{c_{\text{Bulk}} \cdot D_{\text{eff}}} < 12(1 - \eta) \quad (\text{D.11})$$

D_{eff} bezeichnet hierbei den effektiven Diffusionskoeffizienten der limitierenden Komponente O_2 in H_2O . D_{eff} kann wiederum aus dem entsprechenden binären Diffusionskoeffizienten D der Spezies i und der Porosität ε sowie der Tortuosität τ der Katalysatorschicht nach Gleichung D.12 bestimmt werden.

$$D_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_i \quad (\text{D.12})$$

Die verwendeten Stoffwerte sind Tabelle D.1 zu entnehmen.

Durch Einsetzen der Werte lässt sich eine kritische Schichtdicke ableiten. Für Schichtdicken unterhalb dieses Grenzwertes kann davon ausgegangen werden, dass keine interne Stofftransportlimitierung vorliegt. In Abbildung D.2 sind diese Grenzsichtdicken für verschiedene Produktkonzentrationen in Abhängigkeit der H_2 -spezifischen Selektivität gegeben. Als Vergleich sind die mit dem einstufigen Tauchbeschichtungsverfahren und den zweistufigen Beschichtungsverfahren aus REM-Aufnahmen abgeleiteten Schichtdicken gegeben. Es ist zu erkennen, dass in diesen Fällen unter den angenommenen Betriebsbedingungen von einer internen Stofftransportlimitierung der Reaktion auszugehen ist.

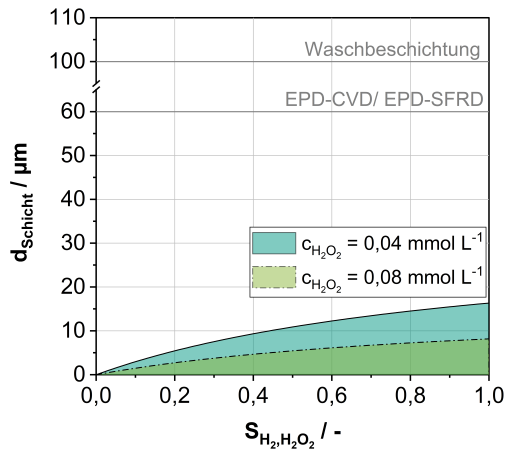


Abb. D.2.: Errechnete kritische Schichtdicken nach Weisz-Prater zum Ausschluss einer internen Stofftransportlimitierung für verschiedene H_2O_2 -Konzentrationen in Abhängigkeit der H_2 -spezifischen Selektivität.

D.2. Abbildung der Diffusionslimitierung in heterogenen Reaktionssystemen

Die katalytisch aktiven Edelmetallpartikel wurden im Rahmen dieser Arbeit in eine dünne, poröse Schicht der Dicke δ_{wb} gebettet. Da die Substratstruktur (noch) nicht bekannt war und eine gleichzeitige räumliche Auflösung von Fließkanalgeometrie und der Schicht zu teuren Berechnungen führen würde, wurde letztere in den CFD-Simulationen als Ebene mit einer Dicke von Null betrachtet.

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit kann in Realität jedoch erheblich von den theoretischen Werten abweichen, die auf der Grundlage eines mikrokinetischen Modell und den an der Feststoff-Fluid-Grenzfläche vorherrschenden Reaktandenkonzentrationen berechnet wurden [257]. Dies ist auf Transportprozesse innerhalb der porösen Strukturen zurückzuführen. Diese mit endlichen Raten ablaufenden Prozesse wiederum haben Konzentrationsgradienten und damit räumlichen Unterschieden in den Reaktionsraten innerhalb der Katalysatorschicht zur Folge [257]. Unter der Annahme, dass die axialen Konzentrationsgradienten im Vergleich zu den normal zur Flussrichtung orientierten vernachlässigbar sind, kann die eindimensionale Reaktions-Diffusions-Gleichung in Gleichung D.13 angewendet werden. Diese berücksichtigt eine pseudohomogene Reaktion innerhalb der Katalysatorschicht um die Konzentrationsprofile zu bestimmen, die sich innerhalb der Katalysatorschicht unter stationären Bedingungen entwickeln [258].

In Gleichung D.13 stellt $D_{i,eff}$ den effektiven Diffusionskoeffizient einer Spezies i in einem flüssigen Reaktionsmedium dar.

$$-D_{eff,i} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} = \rho_{Kat} r_i \quad (D.13)$$

Wie in Gleichung D.14 angegeben, wird die Konzentration gleich der bekannten Konzentration in der flüssigen Phase an der Grenzfläche zwischen der Flüssigkeit und der porösen Katalysatorschicht gesetzt. Es wird außerdem angenommen, dass der Konzentrationsgradient an der Grenzfläche zwischen beschichtetem Träger (z.B. dem SLE) und der Katalysatorschicht verschwindet.

$$c_i \Big|_{x=\delta_{wb}} = c_{i,Fl} \quad \text{und} \quad \frac{\partial c_i}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 \quad (D.14)$$

Ausgehend von dem Konzentrationsgradienten an der Grenzfläche zwischen flüssiger Phase und Katalysatorschicht ergibt sich die effektive Reaktionsrate pro Volumeneinheit $R_{i,eff}^V$. Daraus abgeleitet kann der Katalysatorwirkungsgrad η als Verhältnis zwischen effektiver Reaktionsrate pro Volumeneinheit $R_{i,eff}^V$ und theoretischer Reaktionsrate pro Volumeneinheit R_i^V (berechnet in Abwesenheit von Transportbeschränkungen) ausgedrückt werden [257] (Gleichung D.15).

$$\eta_i = \frac{R_{i,eff}^V}{R_i^V} \quad \text{mit} \quad R_{i,eff}^V = -\frac{D_{i,eff}}{\delta_{wb}} \frac{\partial c_i}{\partial x} \Big|_{x=\delta_{wb}} \quad (D.15)$$

D.3. Kinetische Modelle heterogener Reaktionen

D.3.1. Grundlagen der Kinetik heterogener Reaktionen

In der verfahrenstechnischen Literatur werden die Einzelreaktionen, aus denen sich das Reaktionsnetzwerk der Direktsynthese von H_2O_2 zusammensetzt, häufig mit einfachen, formalkinetischen Potenzgesetzausdrücken modelliert, insbesondere im Fall von alkoholischen Reaktionsmedien und niedrigen H_2O_2 -Konzentrationen, siehe z.B. [231, 250, 259–261]. Eine beispielhafte Formulierung für eine Reaktion der Form $A + B \rightarrow P$ wie die direkte Bildung von H_2O_2 , wird in Gleichung D.16 dargestellt, wobei die Reaktantenkonzentrationen und die entsprechenden Exponenten mit c_i beziehungsweise e_i bezeichnet werden. Die kinetische Geschwindigkeitskonstante k wird gemäß der Arrhenius-Gleichung in Abhängigkeit von einem vorexponentiellen

Faktor k_0 , der Aktivierungsenergie der Reaktion E_a , der idealen Gaskonstante R sowie der Systemtemperatur T angeben.

$$r_j = k c_A^{e_A} c_B^{e_B} \quad \text{mit} \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{D.16})$$

D.3.2. Reaktionskinetiken zur Beschreibung der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid

Tab. D.2.: Kinetische Zeitmodelle aus der Literatur für die Direktsynthese von H_2O_2 an Pd-basierten Katalysatoren in wässrigen Medien: Katalysatorart, Additive, Systemdruck und -temperatur, sowie der beschriebene Reaktionsschritt nach Abbildung 1.2.

Quelle	Katalysator	Lösungsmittel & Additive	p / bar	T / °C	Reaktionspfad
[222]	2 wt.% Pd/SiO ₂	H ₂ O NaBr (10 ppm) H ₂ SO ₄ (0/ 0,05 wt.%)	21,6	30 - 50	(IV)
[219]	2 wt.% Pd/SiO ₂	H ₂ O NaBr (10 ppm) H ₂ SO ₄ (1% _{wt})	20,7	35 - 50	(I)
[220]	2 wt.% Pd/SiO ₂	H ₂ O NaBr (10 ppm) H ₂ SO ₄ (1 wt.%)	20,7	30 - 50	(III)
[255]	Au-Pd/SiO ₂	H ₂ O NaBr (10ppm) H ₂ SO ₄ (0,05 M)	20	30 - 50	(I)
[260]	5 wt.% Pd/C	H ₂ O NaBr (0,5 - 4 mmol/L) H ₃ PO ₄ (0,03 mol/l)	50	23 - 50	(IV)
[259]	5 wt.% Pd/C	H ₂ O NaBr (0,51 mmol/L) H ₂ SO ₄ (0,05 N) H ₃ PO ₄ (0,015 N)	20	20	(I)

D.3.3. Kinetische Parameter nach Voloshin *et al.*

$$k_h^* = \frac{k_h K_{H_2,h} K_{H_2O_2,h}}{H_{H_2}} \quad (D.17)$$

$$K_{H_2,h}^* = \frac{K_{H_2,h}}{H_{H_2}} \quad (D.18)$$

$$K_{H_2O_2,h}^* = K_{H_2O_2,h} \quad (D.19)$$

$$k_f^* = \frac{k_f K_{H_2,f} K_{O_2,f}}{H_{H_2} H_{O_2}} \quad (D.20)$$

$$K_{H_2,f}^* = \frac{K_{H_2,f}}{H_{H_2}} \quad (D.21)$$

$$K_{O_2,f}^* = \frac{K_{O_2,f}}{H_{O_2}} \quad (D.22)$$

Die kinetischen Gleichgewichtskonstanten und Sorptionsgleichgewichtskonstanten bei Systemtemperatur können mit Hilfe der in Tabelle D.3 gegebenen Referenzwerte über die Arrheniusgleichung nach D.16 berechnet werden.

Tab. D.3.: Reaktionskinetische Parameter der Geschwindigkeitsgesetze nach Voloshin *et al.* [219, 220].

Merkmal	Einheit	Wert
$k_{0,h}$	$\text{mol}_{H_2O_2} \text{ kg}_{\text{kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$	25 571 895,42
$K_{0,H_2,h}$	Pa^{-1}	$3,36 \cdot 10^{-10}$
$K_{0,H_2O_2,h}$	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$2,95 \cdot 10^{-4}$
$k_{0,f}$	$\text{mol}_{H_2O_2} \text{ kg}_{\text{kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$	1 602,94
$K_{0,H_2,f}$	Pa^{-1}	$2,76 \cdot 10^{-4}$
$K_{0,O_2,f}$	Pa^{-1}	$3,38 \cdot 10^{-8}$
$E_{a,h}$	J mol^{-1}	43 710
$\Delta H_{H_2,h}$	J mol^{-1}	-23 080
$\Delta H_{H_2O_2,h}$	J mol^{-1}	-4 680
$E_{a,f}$	J mol^{-1}	22 340
$\Delta H_{H_2,f}$	J mol^{-1}	10 050
$\Delta H_{O_2,f}$	J mol^{-1}	-12 190

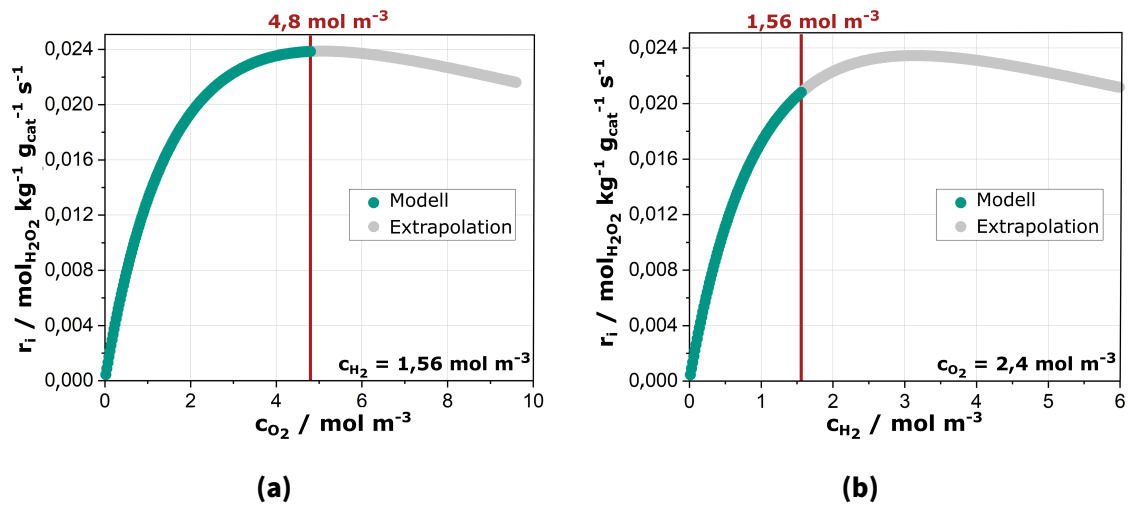
D.3.4. Extrapolation der kinetischen Daten nach Voloshin *et al.*

Abb. D.3.: H_2O_2 -Bildungsraten gemäß Gleichung 4.2 in Abhängigkeit der O_2 - (a) und H_2 -Konzentration (b) unter Annahme der Sättigungskonzentration des jeweils anderen Eduktes. Berechnet und extrapoliert bei einem Druck von 2 bar und einer Temperatur von 298,15 K.

OpenFOAM[®]-Modell: Erweiterte Betrachtungen



E.1. SLE-Formen

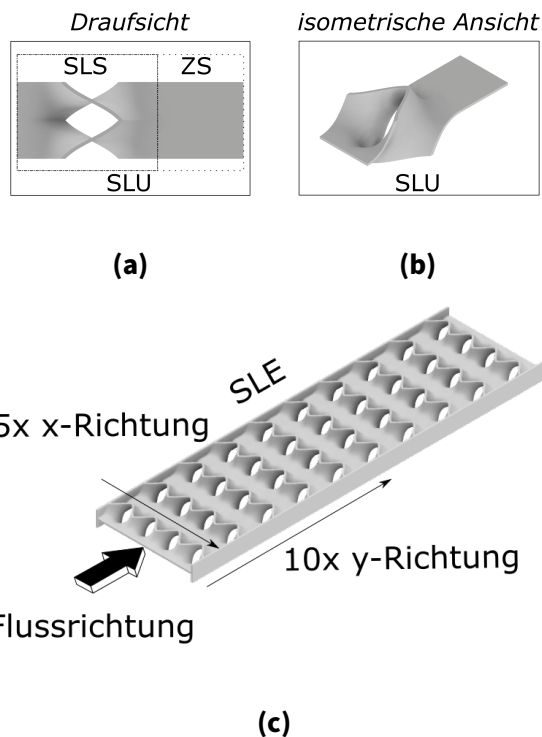


Abb. E.1.: Schematische Darstellung einer planaren SLU, bestehend aus SLS und ZS als Draufsicht (a) und in isometrischer Ansicht (b), sowie eines gesamten planaren SLE aus fünf in x-Richtung und zehn in y-Richtung angeordneten SLS mit entsprechenden ZS (c). Die spätere Anströmrichtung ist durch einen Pfeil gegeben.

E.2. Fluiddynamische Betrachtungen

Da die in der Simulation betrachtete Geometrie durch die integrierten mikrostrukturierten Kanaleinbauten sehr komplex ist, wurden die charakteristischen fluiddynamischen Kenngrößen für drei vereinfachende Grundgeometrien berechnet.

E.2.1. Berechnung der Reynolds-Zahl für die betrachteten Kanalgeometrien

Die Reynoldszahl als Kenngröße zur Beschreibung von Strömungen lässt sich allgemein nach [191] durch Gleichung E.1 ausdrücken:

$$Re = \frac{v d_h}{\nu} \quad (\text{E.1})$$

Sie kann als Verhältnis zwischen Trägheits- und Reibungskraft verstanden werden [191]. Für sich ergebende niedrige Reynoldszahlen dominieren die viskosen Kräfte, bei großen hingegen kann der Reibungsanteil als vernachlässigbar klein angesehen werden.

Rechteckiger Kanal Für eine abrupte Einlassströmung, kann der Fluss in rechteckigen Kanälen für Reynoldszahlen bis hin zu $Re = 2\,200$ ($\alpha^* = 1$) als laminar betrachtet werden. Für Aspektverhältnisse bis $\alpha^* = 0,1$ sogar bis $Re = 2\,500$ [262].

Die maximal zu erwartende Reynoldszahl Re , die für eine Abschätzung in einem leeren rechteckigen Kanal mit einer Breite von 6 mm und einer Höhe von 1,97 mm für eine geschätzte, erhöhte Durchflussrate von 16 mL min^{-1} berechnet wurde, betrug 75, was die Gültigkeit der Annahme eines laminaren Strömungsfeldes in den Simulationen bestätigte. Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle noch angemerkt, dass sich die Reynoldszahl in den Bereichen der Zwischenstücke über die Annäherung eines rechteckigen Kanals und unter Annahme des halben Volumenstroms zu 43 ergab. Auch dieser Wert liegt im Bereich der für laminare Strömungen geforderten Reynoldszahlen.

Rohrreaktor Für Re -Zahlen unter 2 300 können Strömungen in Rohren als laminar betrachtet werden [191]. Der hydraulische Durchmesser d_h entspricht bei Rohren dem Rohrrinnendurchmesser.

Unter den den Experimenten angepassten Durchflussraten von 5 mL m^{-1} ergab sich somit eine Reynoldszahl von 19. Diese liegt weit unter der für Rohre als kritisch betrachteten Reynoldszahl, wodurch davon auszugehen ist, dass im Rohr ein laminares Strömungsfeld vorliegt.

E.2.2. Berechnung der Flüssigkeitsgrenzschichtdicke

Die Dicke der flüssigen Grenzschicht wurde unter Annahme einer ausgebildeten, hydrodynamischen und Konzentrationsgrenzschicht nach Gleichung E.2 berechnet.

$$\delta_{gs} = \frac{D}{\beta} \quad (\text{E.2})$$

Der hierfür benötigte Stoffübergangskoeffizient kann je nach Kanalgeometrie über entsprechende Sherwood-Korrelationen bestimmt werden. Die Sherwood-Zahl Sh als dimensionsloser Stoffübergangskoeffizient ist durch den Zusammenhang in Gleichung E.3 gegeben.

$$Sh = \frac{\beta d_h}{D} \quad (\text{E.3})$$

Des Weiteren wird die als Stoffwertverhältnis definierte Schmidt-Zahl Sc nach Gleichung E.4 benötigt.

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (\text{E.4})$$

Zur Berechnung der Flüssigkeitsgrenzschicht an planaren SLE wurde die Geometrie über vereinfachende Fälle angenähert. Abbildung E.2 zeigt eine schematische Darstellung. Zum einen wurde der rechteckige Kanal als Basis für die Betrachtung eines „leeren“ Strömungsraums gewählt. Vereinfachend stellt die zweite Geometrie die planaren Zwischenstücke der SLE dar, während ein kreisförmiger Kanal zur Approximation des Strömungsquerschnitts einer Schaufel gewählt wurde.

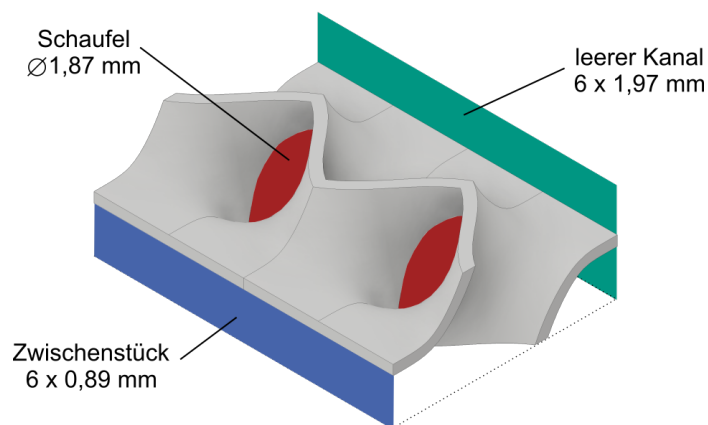


Abb. E.2.: Schematische Darstellung der drei betrachteten Bereiche bei der Berechnung der Flüssigkeitsgrenzschichtdicke: leerer Kanal (grün), planares Zwischenstück (blau) und Schaufeldurchlass (rot).

Rechteckiger Kanal Unter Annahme einer ausgebildeten, hydrodynamischen und Konzentrationsgrenzschicht kann die Sherwood-Zahl in Abhängigkeit der definierten Randbedingung nach Gleichungen für typische Randbedingungen angenähert werden [223].

- Konstante Konzentration an der inneren Wand, sowohl in axialer als auch in peripherer Richtung [T1]

$$Sh = 4,861 - 5,817\alpha^* + 6,312(\alpha^*)^2 - 2,928(\alpha^*)^3 \quad \text{mit } 0 < \alpha^* \leq 1 \quad (\text{E.5})$$

- Konstanter Speziesfluss in axialer Richtung und konstante Konzentration in peripherer Richtung [H1]

$$Sh = 5,385 - 5,766\alpha^* + 5,117(\alpha^*)^2 - 2,027(\alpha^*)^3 \quad \text{mit } 0 < \alpha^* \leq 1 \quad (\text{E.6})$$

Für den Fall eines gekoppelten Problems, liegt die wahre Lösung zwischen diesen beiden Grenzfällen.

Das Aspektverhältnis α^* in Kanälen mit rechteckigem Querschnitt ist hierbei gemäß Gleichung E.7 definiert.

$$\alpha^* = \frac{h}{w} \quad (\text{E.7})$$

Zur Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten liegen laut [191] keine geschlossenen Ausdrücke für den Fall einer sich entwickelnden Grenzschicht in einem rechteckigen Kanal für laminare Strömungen vor. Die in Gleichung E.9 gegebene Näherung zur Bestimmung der lokalen Sherwood-Zahl als Funktion des dimensionslosen Abstandes z^* von der Wand nach Gleichung E.8 liefert jedoch Abschätzung mit einer ungefähren Genauigkeit von 10% für den Fall, dass z^* kleiner 0,005 ist.

$$z^* = \frac{z}{Re Sc d_h} \quad (\text{E.8})$$

$$Sh = C \left(\frac{f Re}{z^*} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{mit } z^* \leq 0,001 \quad \text{und} \quad C = \begin{cases} 0,427 & \text{Fall [T1]} \\ 0,517 & \text{Fall [H1]} \end{cases} \quad (\text{E.9})$$

Für eine hydrodynamisch entwickelte Strömung, kann das Produkt aus Fanning Reibungsfaktor f und Reynolds Zahl als unabhängig von dem Aspektverhältnis des Kanals betrachtet werden [223], wie Gleichung E.10 zeigt.

$$f Re = 24 (1 - 1,36\alpha^* + 1,95(\alpha^*)^2 - 1,70(\alpha^*)^3 + 0,96(\alpha^*)^4 - 0,25(\alpha^*)^5) \quad (\text{E.10})$$

Hieraus ergab sich eine Flüssigkeitsgrenzschichtdicke von 0,35 mm für die Approximation der Strömung entlang der ZS der SLE. Dabei wurde von einem Einlassvolumenstrom von $7,97 \text{ mL min}^{-1}$, einem hydraulischen Durchmesser von 1,54 mm und einem sich ergebenden Aspektverhältnis von 0,15 ausgegangen.

Rohr Für den Fall einer entwickelten hydrodynamischen Grenzschicht aber einer sich entwickelnden Konzentrationsgrenzschicht, ist die lokale Sherwoodzahl Sh_x in einem Rohr mit Innendurchmesser d_i nach Gleichung E.11 für den Fall einer festen Konzentrationsgrenzschicht gegeben. Gleichung E.12 gibt den Zusammenhang für den Fall der Randbedingung des festen Flusses wieder. Der maximal zu erwartende Fehler liegt hierbei bei 6% beziehungsweise 4%. Diese Spezialfälle bilden wieder die Extremfälle für gekoppelte Probleme ab, für die die Randbedingungen an der Grenzfläche nicht *a priori* definiert sind [191].

$$Sh_x = \left[3,66^3 + 0,7^3 + \left(1,077 \left(Re Sc \frac{d_i}{x} \right)^{\frac{1}{3}} - 0,7 \right)^3 \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{E.11})$$

$$Sh_x = \left[4,364^3 + 1 + \left(1,302 \left(Re Sc \frac{d_i}{x} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right)^3 \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{E.12})$$

Die Flüssigkeitsgrenzschichtdicke an den durch Rohre approximierten Schaufeln der planaren SLE ergab sich zu 0,47 mm. Über den Flächenanteil des Querschnitts korreliert wurde hierbei von einem Einlassvolumenstrom von 3,99 mm und einem hydraulischen Durchmesser von 1,87 mm ausgegangen.

E.2.3. Berechnung der hydrodynamischen Entwicklungslänge

Folgender Abschnitt beschreibt das Vorgehen zur Berechnung der hydrodynamischen Entwicklungslänge für die Fälle eines rechteckigen und eines rohrförmigen Kanals.

Rechteckiger Kanal Im laminaren Fall lässt sich die hydrodynamische Entwicklungslänge für rechteckige Kanalquerschnitte nach Gleichung E.13 abschätzen. Die Parameter sind hierbei an Daten aus [263] gefittet.

$$l = C Re d_h \quad \text{mit} \quad C = \begin{cases} 0,1141 \alpha^* + 0,0104, & 0 < \alpha^* \leq 0,5 \\ 0,0184 \alpha^* + 0,0578, & 0,5 \leq \alpha^* \leq 1 \end{cases} \quad (\text{E.13})$$

Der hydraulische Durchmesser d_h der Geometrie ergibt sich aus Gleichung E.14.

$$d_h = 2 \frac{wh}{(w+h)} \quad (\text{E.14})$$

Unter den getroffenen Annahmen ergab sich für den leeren, rechteckigen Kanal eine hydrodynamische Entwicklungslänge l von 10,6 mm.

Rohr Zur Bestimmung der Entwicklungslänge im Rohrreaktor wird eine analytische Beziehung zwischen Reynolds-Zahl Re , Rohrdurchmesser d und Entwicklungslänge l verwendet, die aus der Arbeit von Durst *et al.* [264] hervorgeht. Die analytische Lösung berechnet sich über Gleichung E.15.

$$l = d \cdot \left[(0,619)^{1,6} + (0,0567Re)^{1,6} \right]^{\frac{1}{1,6}} \quad (\text{E.15})$$

Unter den gegebenen Bedingungen ergab sich hieraus eine analytisch bestimmte Entwicklungslänge l von 8,29 mm. In den Simulationen wurde aus diesem Grund eine mit einem Sicherheitsfaktor versehene Entwicklungslänge zwischen 10 mm und 15 mm implementiert.

Die analytische Abschätzung der Entwicklungslänge wurde für den Fall eines einfachen, leeren Rohres der dem Simulationsaufbau nachempfundenen Geometrie validiert, indem der Ort entlang des Strömungsrohres bestimmt wurde, an dem die Geschwindigkeit das in der in [223] vorgestellte Definition gegebene Kriterium einer Mittelliniengeschwindigkeit von 99 % der vollentwickelten Geschwindigkeit erreicht hat [223]. Die numerische Lösung lag unter den herrschenden Bedingungen bei 8,13 mm. Die Abweichung zwischen numerischer und analytischer Lösung lag somit bei etwa 2 % und wurde als vernachlässigbar angesehen.

E.3. Case-Setup

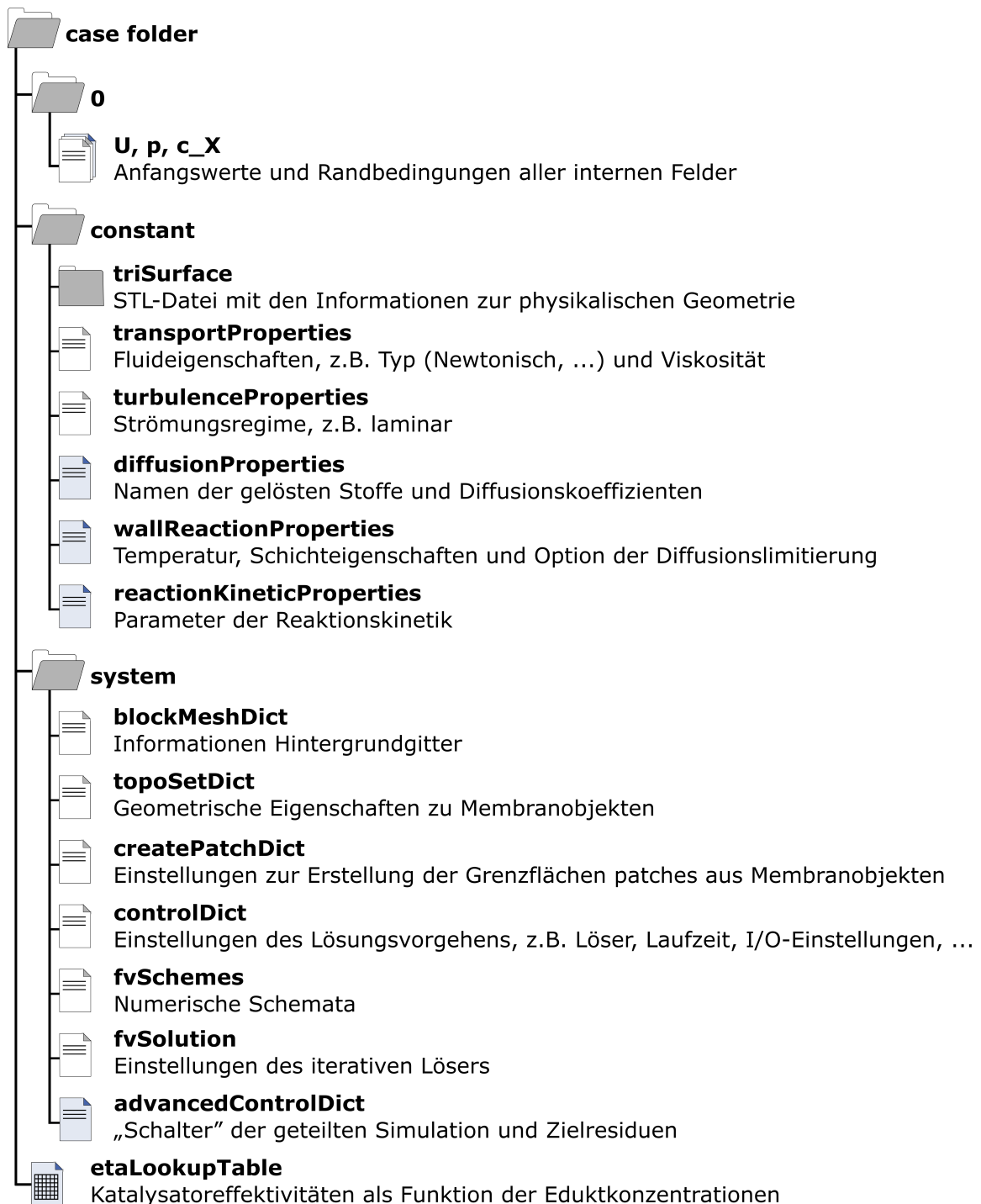


Abb. E.3.: Darstellung der Ordnergrundstruktur in OpenFOAM[®] mit allen relevanten Ordnern und Dateien zur Durchführung einer Simulation, sowie ergänzenden Beschreibungen des jeweiligen Inhalts. Dateien, die der OpenFOAM[®]-Standardumgebung hinzugefügt wurden, sind farblich hellgrau hinterlegt.

E.4. Lösungsalgorithmus: Residuenplot und Konvergenzkriterium

Abbildung E.4 zeigt den exemplarischen Residuenplot eines Simulationsdurchlaufs mit DSFoam zur Veranschaulichung der Konvergenzkriterien als Flag des Löser. Im grau markierten Bereich wird zuerst das Geschwindigkeits- und das Druckfeld gelöst. Bei Erreichen des Umschaltkriteriums findet der Wechsel des Löser zur Berechnung der Konzentrationsfeldberechnungen statt. Nach Erreichen von 5 000 Iterationen wird die Berechnung der Konzentrationen beendet. Die erzielten Residuen zu diesem Punkt lagen für die Konzentrationen für die durchgeführten Simulationen unter einem Wert von 10^{-3} . Die prozentuale Abweichung zwischen den Ergebnissen zweier konsekutiver Schritte lag bei unter 0,1 %. Es ist davon auszugehen, dass beide Kriterien nach einer noch höheren Anzahl an Iterationen gegen noch niedrigere Werte gestrebt hätten, jedoch hätte sich die hierfür notwendige Rechenzeit ebenfalls deutlich weiter erhöht. Aus diesem Grund wurde nur die festgelegte Anzahl an Iterationen durchgeführt.

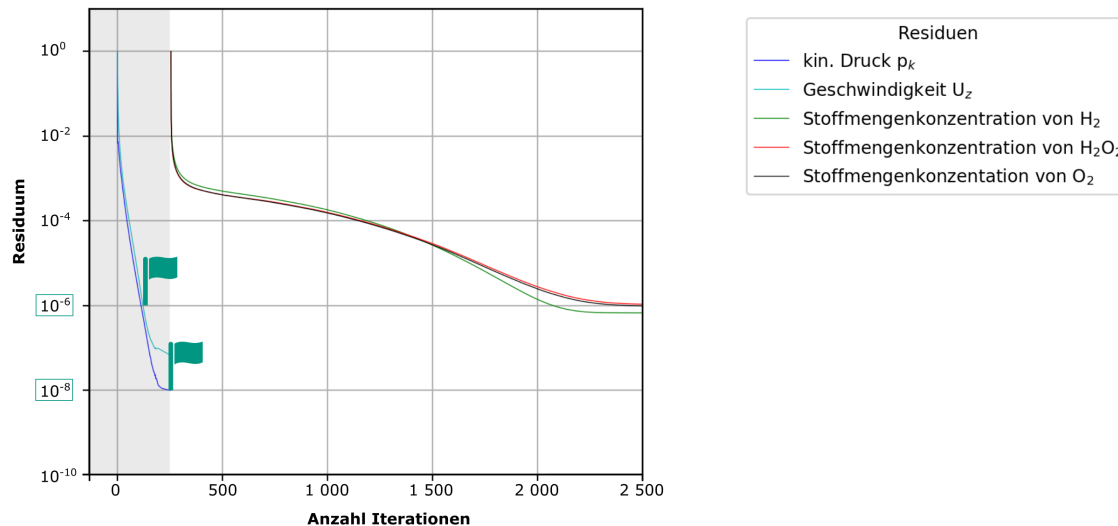


Abb. E.4.: Residuenplot der Systemgrößen eines Simulationsdurchlaufs zur Veranschaulichung der Konvergenzkriterien als Flag von DSFoam. Betrachtetes Modell: tubuläres SLE mit je fünf Elementen in radialer und axialer Richtung. Die Umschaltkriterien des Löser für das Geschwindigkeits- und Druckfeld sind mit grünen Flaggen markiert.

E.5. Vergleich verschiedener Hilfsstrukturen zur Geometrieabbildung in der Simulation

Die Struktur der SLS wird nahe der Reaktorachse unendlich fein, daher kann dieser Teil der Einbauten durch das erzeugte OpenFOAM®-Gitter nicht aufgelöst werden. Um das Gitter dennoch zu erstellen, wurden an dieser Stelle deshalb verschiedene Hilfsstrukturen hinzugefügt. Im Bereich der ZS waren keine Hilfsstrukturen erforderlich, da die SLE hier eine ausreichende Dicke besitzen. Die SLE-Geometrie wurde im inneren Bereich der SLS mit einem Zylinder auf der Mittelachse ergänzt. In einer weiteren Variante wurde ein Zylinder hinzugefügt, auf dessen Stirnflächen je ein Kegel sitzt.

Beide Hilfsstrukturen wurden in der CAD-Umgebung von Autodesk® Inventor® erstellt. Der Durchmesser des Zylinders betrug 0,3 mm, wohingegen der Zylinder mit aufgesetzten Kegeln einen Durchmesser von 0,6 mm hatte. Da die Strömung durch die Einführung der Hilfsstruktur nicht wesentlich beeinflusst werden soll, spielte die Wahl dieses Durchmessers eine entscheidende Rolle. Deshalb wurden bei der Gitterunabhängigkeitsstudie die beiden Modelle miteinander verglichen.

In Abbildung E.5 ist der Druckverlust des Rohrreaktors für beide Modelle in Abhängigkeit von der Zellenanzahl grafisch dargestellt. Die Differenz des gemittelten Drucks an Einlass- und Auslassfläche des betrachteten Simulationsgebietes ist hier für einen Einlassvolumenstrom von 5 mL min^{-1} gegeben. Der auftretende Druckverlust bei Nutzung der Kegel-Variante ist um weniger als 1 % größer als bei der Zylinder-Variante. Der Anstieg des Druckverlustes ist auf die größere Oberfläche und die damit erhöhte Wandreibung der Struktur zurückzuführen. Dies widerspricht der ursprünglich getroffenen Erwartung, dass der Druckverlust des Zylinder-Modells durch die entstehende Staupunktströmung an der Zylinderstirnfläche größer ist (vgl. Abbildung E.6 (b)). Zwar wird die Umströmung der Hilfsstruktur durch die stirnseitig ergänzten Kegel verbessert (siehe Abbildung E.6 (a)), jedoch scheint der Druckverlust infolge der Durchmessererhöhung der Hilfsstruktur einen größeren Einfluss zu haben.

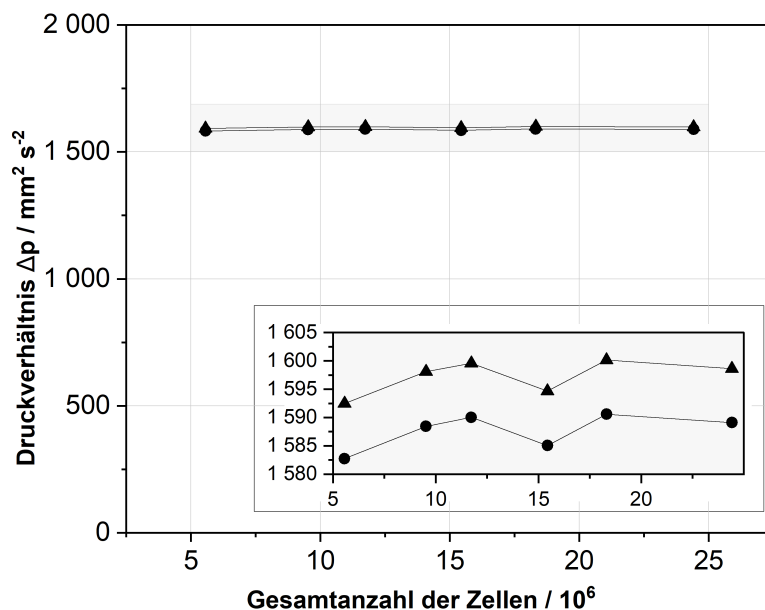
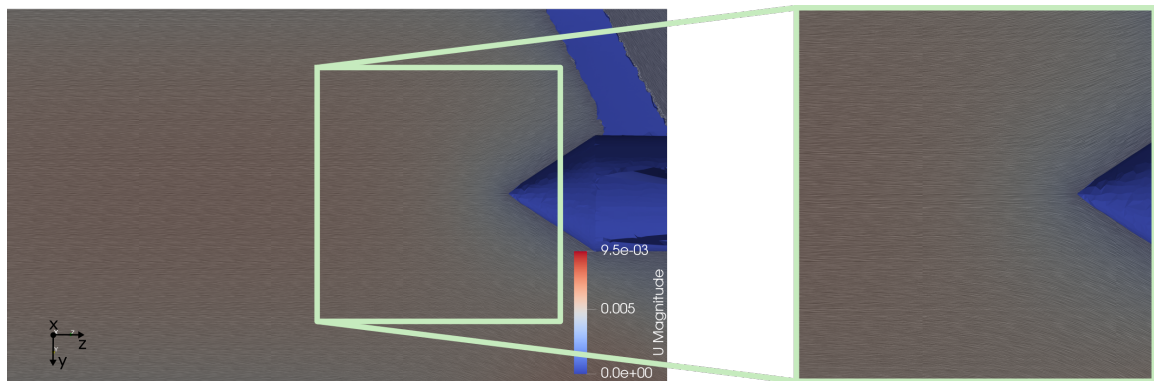


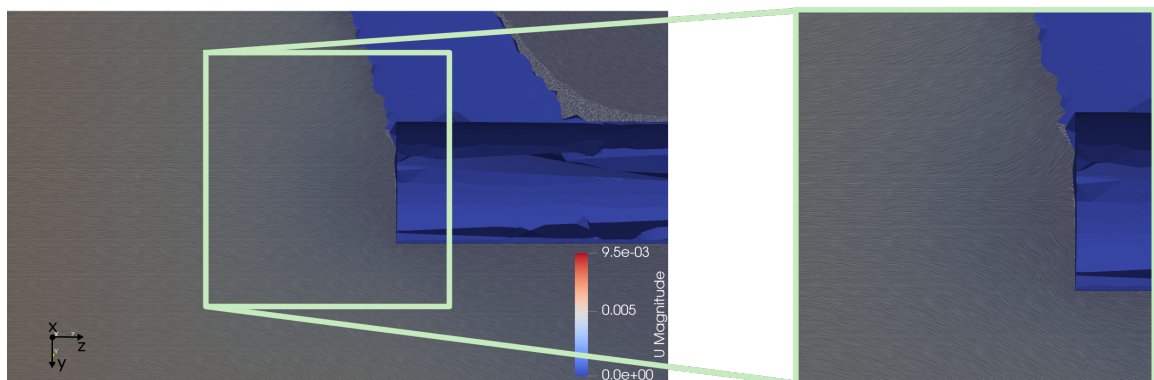
Abb. E.5.: Vergleich des Druckverlustes in Abhängigkeit der Zellenanzahl verschiedener Gitter für zwei untersuchte Hilfsstrukturen. Vergrößerte Darstellung: Abweichung des 15-Millionen-Zellen-Gitters.

Aufgrund des geringen Unterschieds im Druckverlust, wurde für die numerische Simulation des Rohrreaktors zur Untersuchung der katalytisch beschichteten Einbauten das Modell mit Kegelstrukturen auf der Stirnfläche eines Hilfszylinders verwendet. Ein Grund dafür ist, dass davon auszugehen ist, dass bei Veränderung des Volumenstroms (Zunahme) der Staupunkt am Zylinder doch einen größeren Einfluss bekommen könnte. Da der Druckverlust hauptsächlich vom Durchmesser der Hilfsstruktur abzuhängen scheint, wurde dieser für die weiteren Simulationen auf 0,45 mm verringert. Kleinere Durchmesser führten bei Modellen mit sechs radial angeordneten SLS zum Abbruch des Löser.

Der vergrößerte Ausschnitt in Abbildung E.5 zeigt eine ungewöhnliche Abnahme des Druckverlustes bei einer Gitterzellanzahl von 15 Millionen. Eine detaillierte Erklärung für das Verhalten des 15-Millionen-Zellen-Gitters ist in Abschnitt F.1.3 gegeben.



(a)



(b)

Abb. E.6.: Visualisierung des Geschwindigkeitsfeldes der beiden untersuchten Hilfsstrukturen Kegel (a) und Zylinder (b). Der vergrößerte Ausschnitt verdeutlicht noch einmal den an den interessierenden Stellen zu beobachtenden Strömungsverlauf.



Verifikation der numerischen Ergebnisse zur Abbildung der katalytischen Einbauten in CFD-Simulationen

Zur Überprüfung der Ergebnisse aus computergenerierten Modellen sind diese vorab zu verifizieren und zu validieren. Unter Verifikation ist hierbei das Vorgehen zu verstehen, bei dem geprüft wird, ob das rechnerische Modell, welches aus der Diskretisierung des mathematischen Modells zur Beschreibung der physikalischen Wirklichkeit abgeleitet wurde, und die Implementierung des rechnerischen Modells geeignet sind, das eigentliche mathematische Modell hinreichend genau abzubilden. Es ist somit die Frage zu beantworten, ob die verwendeten Gleichungen richtig gelöst werden. Die dem häufig folgende Validierung zielt darauf ab zu zeigen, dass das gewählte mathematische Modell die physikalische Wirklichkeit hinreichend genau abbildet. Hierbei ist die Frage zu beantworten, ob die richtigen Gleichungen gelöst werden (z.B. [265]).

F.1. Verifikation durch Gitterunabhängigkeitsstudien

Ziel der Gitterunabhängigkeitsstudien ist es zum einen, die Gitterunabhängigkeit der Simulationsergebnisse von der Auflösung und somit der Wahl der Anzahl der Gitterzellen zu prüfen und zum anderen den Rechenaufwand möglichst gering zu halten. Hierbei wird ein Gitter mit zunehmender Zellenanzahl als zunehmend fein bezeichnet. Über den Vergleich des Geschwindigkeits-, Druck- und in diesem Fall Konzentrationsfeldes kann untersucht werden, ab welchem Gitterfeinheitsgrad eine Erhöhung der Zellenanzahl keine, beziehungsweise vernachlässigbare Auswirkungen auf das Simulationsergebnis hat.

Zur Gitterverfeinerung wird nach [266] ein Gitterverfeinerungsfaktor von größer 1,3 empfohlen. In Anlehnung hieran wurden die untersuchten Gitter definiert. Bei der Betrachtung der Gitter zur Abbildung des Rohrreaktors wurden zusätzlich weitere Zwischenstufen gewählt.

F.1.1. Gitter zur Betrachtung des Einfluss der Einbaugeometrie von Strömungselement und herkömmlichen statischen Mischern

Um den Einfluss der Gitterauflösung auf die Simulationsergebnisse zu bestimmen, wurden vier unterschiedlich verfeinerte Gitter erzeugt, indem die im `blockMeshDict`-Verzeichnis angegebenen Zellzahlen des Hintergrundgitters um den Faktor 1,3 [266] in jeder der drei Dimensionen des Netz skaliert wurden. Die endgültigen Zellzahlen des resultierenden Gitters sind in Tabelle F.1 zusammengefasst.

Tab. F.1.: Zellanzahl der unterschiedlichen Gitterverfeinerungsstufen der Gitterunabhängigkeitsstudie zur Betrachtung planarer SLE.

Gitter	Zellzahl
G1	1 931 654
G2	3 370 548
G3	7 070 086
G4	16 818 258

Die relativen Unterschiede zwischen den Volumenströmen, den durchschnittlichen Auslasskonzentrationen und Eintrittsdrücken, die mit den Gittern ermittelt wurden, sind in Abbildung F.1 für verschiedene Gitterverhältnisse dargestellt. Die vier numerischen Gitter liefern vergleichbare Ergebnisse. Die Unterschiede zwischen den interessierenden Variablen lagen in allen drei Fällen unter einem Promille. Vernachlässigbare Abweichungen wurden für die beiden globalen Strömungsfeldvariablen Druck und Geschwindigkeit festgestellt, während die größten Abweichungen zwischen den berechneten Auslasskonzentrationen sowie den den Transmembranflüssen auftraten. Da die beiden letztgenannten bei der Verfeinerung von G1/G2 auf G2/G3 deutlich reduziert wurden – während dieser Effekt zwischen G2/G3 und G3/G4 deutlich weniger ausgeprägt ist – wurde Gitter G3 für weitere Simulationen mit dieser Art von Geometrie gewählt und die erhaltene Lösung als gitterunabhängig betrachtet.

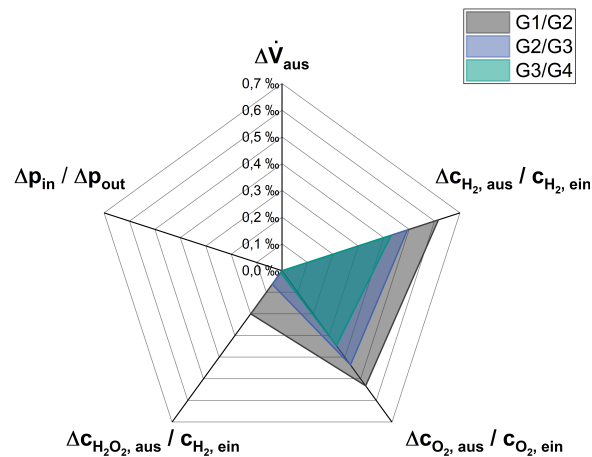


Abb. F.1.: Verhältnisse des Drucks, des Volumenstroms, beziehungsweise der gemittelten Edukt- und Produktkonzentrationen in Abhängigkeit der Gitterverfeinerungsfaktoren zur Ermittlung der Gitterunabhängigkeit für die Vernetzung der planaren SLE.

F.1.2. Gitter zur Ableitung einer optimierten Geometrie eines tubulären Strömungselements

Vier unterschiedlich feine Gitter wurden zur Beurteilung der Gitterunabhängigkeit für den Simulationsfall zur Betrachtung eines tubulären SLE in einer tubulären Membran untersucht. Als Kriterien wurden die Geschwindigkeitsprofile und der Druckverlust betrachtet. Die Gittervariationen entstanden durch eine Verfeinerung bei der Erstellung der finalen Gittergeometrie mit `snappyHexMesh`. Die resultierenden Gitter sind Tabelle F.2 zu entnehmen. Das an einer ausgewählten Stelle exemplarisch errechnete Geschwindigkeitsprofil, sowie die Auftragung des Druckverlustes im Verhältnis zum mit dem größten Gitter errechneten Druckverlust in Abhängigkeit der Gitterzellanzahl ist in Abbildung F.2 dargestellt.

Wie anhand der quasi deckungsgleichen Auftragung der Geschwindigkeitsprofile für verschiedene Gitterzellzahlen am Ort der dritten SLU in Abbildung F.2 (a) zu erkennen ist, konnte anhand dieser Betrachtungen keine Aussage über die benötigte Gitterfeinheit getroffen werden. Aus diesem Grund wurde der Vergleich des berechneten Druckverlustes zwischen Reaktoreinlass- und -auslass hinzugezogen. Es ist zu sehen, dass ab einer Zellanzahl von circa 9 Millionen Zellen (G3) keine wesentliche Veränderung mehr zu beobachten ist. Für die in diesem Kontext durchgeführten Simulationen wurde deshalb auf Gitter G3 zurückgegriffen.

Tab. F.2.: Zellanzahl der unterschiedlichen Gitterverfeinerungsstufen und resultierende Gitterverfeinerungsfaktoren der Gitterunabhängigkeitsstufe für Simulationsfall [GeoMem].

Gitter	Zellzahl
G1	1 962 740
G2	4 881 024
G3	9 031 818
G4	20 117 938

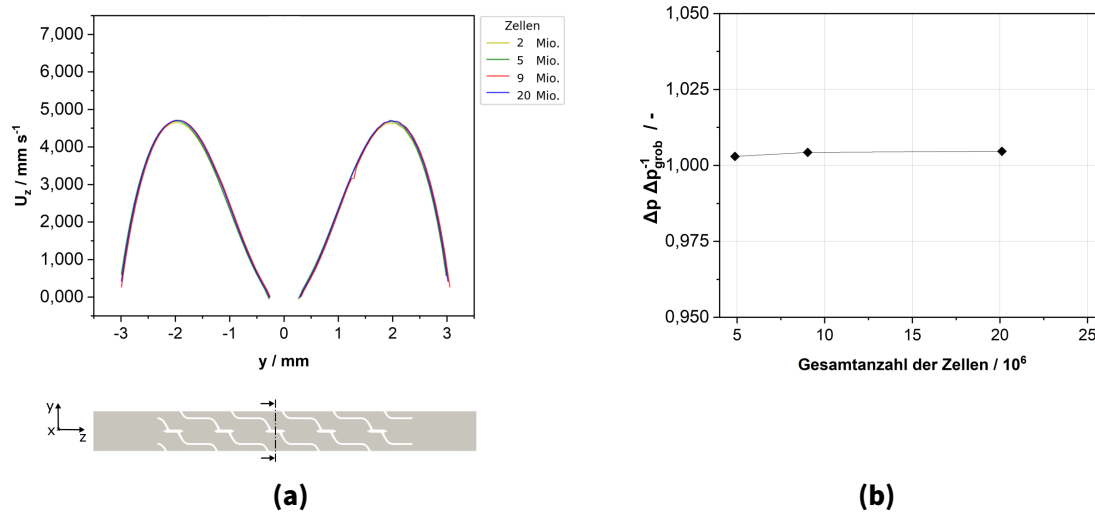


Abb. F.2.: (a) Berechnete Geschwindigkeitsprofile über den Kanalquerschnitt für verschiedene Gitterzellzahlen und (b) Verhältnisse des gemittelten Drucks in Abhängigkeit der Gesamtanzahl an Zellen zur Untersuchung der Gitterunabhängigkeit bei der Simulation der tubulären SLE im Membranreaktor. Die Position des Geschwindigkeitsprofils in (a) wird durch die gestrichelte Markierung in der Darstellung des Querschnitts des Reaktionsvolumens normal zur Flussrichtung verdeutlicht.

F.1.3. Gitter zur Beurteilung der in einem Rohrreaktor experimentell untersuchten Beschichtungen auf Freiformkanaleinbauten

Auf einem Intervall zwischen 5 und 24 Millionen Zellen wurden sechs unterschiedlich feine Gitter untersucht. Hierbei wurde die Zellenzahl über den Verfeinerungsschritt mittels `snappyHexMesh` variiert. Als Einlassvolumenstrom wurde für alle Betrachtungen ein Strom von 5 mL min^{-1} gewählt. Die vernetzte Geometrie bildete ein tubuläres SLE mit je fünf axial und radial angeordneten SLU ab.

Bei der Auswertung der untersuchten Geschwindigkeitsprofile war auffällig, dass die mit 5 und 15 Millionen Zellen berechneten Verläufe an der untersuchten Stelle identisch sind und eine geringere maximale Strömungsgeschwindigkeit als die mit anderen Zellzahlen erzielten Verläufe aufweisen, siehe vergrößerter Ausschnitt Abbildung F.3 (a). Der zu erwartende Trend, dass sich die Profile mit zunehmender Zellzahl weiter annähern, bestätigte sich hierbei nicht.

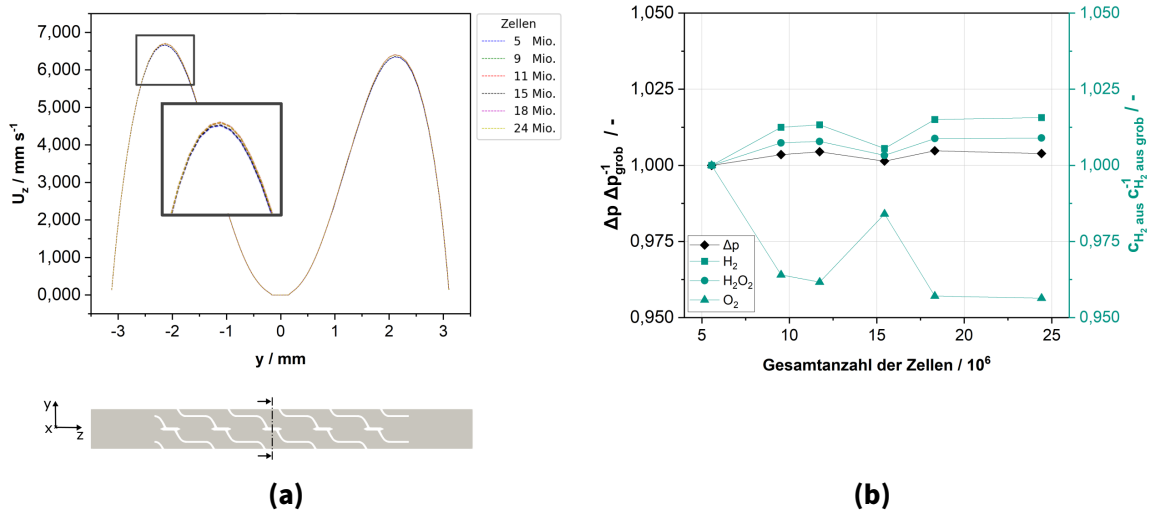


Abb. F.3.: (a) Berechnete Geschwindigkeitsprofile über den Kanalquerschnitt für verschiedene Gitterzellzahlen und (b) Verhältnisse des gemittelten Drucks, beziehungsweise der gemittelten Edukt- und Produktkonzentrationen in Abhängigkeit der Gesamtanzahl an Zellen zur Untersuchung der Gitterunabhängigkeit bei der Simulation der tubulären SLE im Rohr. Die Position des Geschwindigkeitsprofils in (a) wird durch die gestrichelte Markierung in der Darstellung des Querschnitts des Reaktionsvolumens normal zur Flussrichtung verdeutlicht.

Zur Untersuchung des Druckfeldes in Abhängigkeit der Zellenanzahl wurde der gemittelte Druck an der Einlass- und Auslassfläche des Rohrreaktors über die OpenFOAM®-interne Funktion `patchAverage` ermittelt. Zur Auswertung wurde das Druckverlustverhältnis in Bezug auf den mit 5 Millionen Zellen errechneten Druckverlust genutzt. Insgesamt ist der beobachtete Druckverlust vernachlässigbar gering, jedoch unterscheidet sich auch hier das mit dem 15-Millionen-Zellen-Gitter erzielte Ergebnis von den erwarteten Trends, wie in Abbildung F.3 (b) aus dem Knick in der entsprechenden, schwarz dargestellten Auftragung ersichtlich ist.

Ein ähnliches Verhalten ist bei der Betrachtung der Auslasskonzentrationen der Edukte und des Produktes in Abhängigkeit der Zellanzahl zu beobachten. Auch hier wurde die jeweilige gemittelte Auslasskonzentration ins Verhältnis zur mit dem größten Gitter errechneten gemittelten Auslasskonzentration gesetzt. Die berechneten Verhältnisse zueinander sind in Abbildung F.3 (b) grün markiert.

Da sich die beobachteten Ergebnisse durch eine weitere Verfeinerung des Gitters um weniger als 1 % verändern, wurden die Simulationen dieser Kategorie mit einem Gitter mit ungefähr 9 Millionen Zellen durchgeführt. Die Ergebnisse können aus diesem Grund als gitterunabhängig betrachtet werden und der benötigte Rechenaufwand als vertretbar.

Die mit dem 15-Millionen-Zellen-Gitter erhobenen Ergebnisse lassen sich auf die Art der Gitterverfeinerung mittels `snappyHexMesh` zurückführen. Es konnte beobachtet werden, dass für diese Zellzahl die Auflösung der der Elementoberfläche nahen Volumenbereiche nicht stark genug verfeinert wurde. Somit konnten in diesen Gebieten keine gitterunabhängigen Ergebnisse erzielt werden.

F.2. Erste Validierung durch den Vergleich von DSFoam mit simpleFoam

Zur Validierung des entwickelten Solvers wurden Vergleichsrechnungen mit dem bereits etablierten OpenFOAM®-Löser `simpleFoam` durchgeführt. Hierfür wurden die Geschwindigkeitsprofile und Druckprofile aus Simulationen mit der SLE-Konfiguration R4A3 unter den selben Randbedingungen betrachtet. Es wurde ein Einlassvolumenstrom von 1 mL min^{-1} gewählt. Für die Vergleichsrechnung mit `simpleFoam` wurde von einem durchgehenden Rohr ausgegangen und die entsprechenden Randbedingungen passend ersetzt.

Der Vergleich der erhaltenen Geschwindigkeitsprofile an drei Stellen entlang des Strömungsverlaufs zeigt keine Unterschiede. Der Vergleich der auftretenden Druckverluste

entlang des Reaktorrohrs liefert einen Druckverlust von $1,550623 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$ bei der Berechnung mit DSFoam im Gegensatz zu einem Druckverlust von $1,550622 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$ bei der Berechnung mit simpleFoam. Auch dieser Unterschied wird als vernachlässigbar eingeschätzt, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Nutzung von DSFoam prinzipiell zu validen Ergebnissen führt.

F.3. Weiterführende Ergebnisse der OpenFOAM[®]-Simulationen

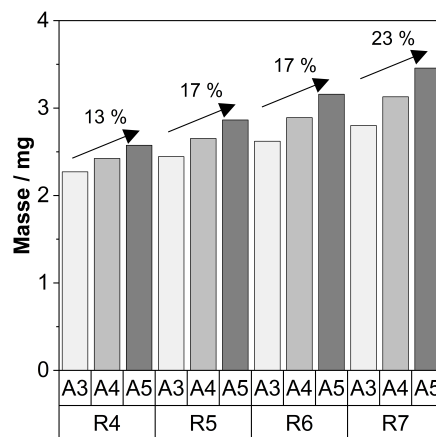


Abb. F.4.: Errechnete Pd-Massen für verschiedene SLE-Konfigurationen.

Anhang

**Literaturbasierte
Beschichtungsprozessauswahl**



Tab. G.1.: Bewertungsmatrix für Methoden zur Aufbringung von TiO₂, basierend auf Literaturinformationen.

Einflussfaktor	Gewichtungsfaktor ¹	Vakuumabscheidemethoden		Sprühbeschichtungen			immersive Methoden			Andere	
		Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD)	Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)	Hybridphysikalisch-chemische Gasphasenabscheidung	Kaltmetall	Thermisch	Heißtauchen	Elektroabscheidung	Sol-gel	Tintendruck	Siebdruck
Quellen	[267–273]	[274, 275]	[267–275]	[276, 277]	[277–280]	[281–283]	[284–288]	[274, 289–291]	[292, 297–299]		
Beschichtungseigenschaften	Porosität:										
	<i>porös</i> 5	1	2	2	2	2	4	5	5	5	5
	<i>nicht porös</i> 1										
	Oberflächenverbesserung:										
	<i>sehr hoch</i> 5	1	2	2	2	2	2	4	5	5	5
	<i>sehr niedrig</i> 1										
	Oberflächenadhäsion:										
	<i>hoch</i> 5	2	2	2	5	5	4	4	3	3	2
	<i>niedrig</i> 1										
	Homogenität der Schichtdicke:										
<i>homogen</i> 5	5	5	5	3	3	2	2	3	3	2	
<i>heterogen</i> 1											
Homogenität der Beschichtungsverteilung:											
<i>homogen</i> 5	5	5	5	3	3	3	4	2	5	4	
<i>heterogen</i> 1											
Prozesseigenschaften	Abscheidepad:										
	<i>immersiv/diffusiv</i> 5	2	4	3	1	1	5	5	3	2	
	<i>Sichtschse</i> 1										
	Temperatur:										
	<i>Raumtemperatur</i> 5	3	3	3	5	1	1	4	5	5	
	<i>sehr hoch</i> 1										
	Druck:										
	<i>atmosphärisch</i> 5	1	2	2	5	5	5	5	5	5	
	<i>extrem (hoch/niedrig)</i> 1										
	Chemische Anforderungen:										
<i>einfach</i> 5	5	3	3	2	2	4	3	3	3		
<i>komplex/ungewöhnlich</i> 1											
Zeitaufwand:											
<i>kurz</i> 5	4	4	4	5	5	3	3	3	2		
<i>lang</i> 1											
Parallelisierbarkeit/Eignung Scale-Up:											
<i>hoch</i> 5	1	1	1	1	1	2	2	5	1		
<i>gering</i> 1											
Freiheit in der chemischen Zusammensetzung:											
<i>frei</i> 5	3	4	4	4	4	1	3	4	3		
<i>strikt</i> 1											
Summen	119	134	134	156	148	132	165	183	170	158	

¹sehr wichtig (5), wichtig (4), normal (3), weniger wichtig (2), nicht wichtig (1)



Detaillierte Herstellung der Präkursor-Pulver und Beschichtungen

H.1. Herstellung des verwendeten TiO_2 -Sol-Präkursors und des abgeleiteten Sols

TEOT (Titan(IV)-ethoxid, Thermo Fisher Scientific, Waltham, U.S.A) wurde als TiO_2 -Metallalkoxid mit Acetylaceton (Acetylaceton zur Synthese, Sigma-Aldrich, St. Louis, U.S.A.) als Chelatbildner im Molverhältnis 1:1 für eine Stunde bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach Abkühlen des Ansatzes auf Raumtemperatur wurde tropfenweise DI-Wasser unter Rühren bis zu einem molaren Verhältnis von 3:1 zu TEOT zu der Lösung gegeben. Mit Hilfe eines Rotationsverdampfers wurden die flüchtigen Bestandteile bei 20 mbar und $80\text{ }^\circ\text{C}$ verdampft, sodass ein gelb-oranger Precursor in Pulverform zurückblieb. Nach [136] ergibt sich so ein Gewichtsanteil von 47 wt.-% an TiO_2 . Zur Herstellung des Hydrogels wurde der Precursor mit Ethanol, 1,5-Pentandiol und PVP (Polyvinylpyrrolidon M.W. 8,000, Alfa Aesar, Haverhill, U.S.A) gemischt, sodass sich ein finaler Massenanteil von 6 wt.-% an TiO_2 ergibt. PVP diente hierbei als stabilisierendes Additiv zur Verhinderung der Ausflockung der Lösung sowie zur Reduktion ebener Spannungen in der Dünnschicht bei der thermischen Nachbehandlung [143]. Tabelle H.1 gibt eine Übersicht der Stoffmengenverhältnisse zur Herstellung des Precursors und des Hydrogels.

Tab. H.1.: Übersicht der verwendeten molaren Stoffmengenverhältnisse zur Herstellung des Sol-Precursors und des resultierenden Hydrogels in Bezug auf TEOT.

	TEOT	Acetyl- aceton	Wasser	1,5-Pentandiol	Ethanol	PVP
Precursor	1	1	3	-	-	-
Hydrogel	1	-	-	1	9	1

H.2. Avgustinik-Korrelation

Um die theoretische Masse an abgeschiedenem keramischem Material über elektrophoretische Prozesse zu beschreiben, kann die Korrelation nach Avgustinik verwendet werden [239, 300]. Unter Annahme eines zylindrischen Substrats, einer Näherung, die für die tubulären SLE getroffen wurde, ergibt sich hieraus folgender Zusammenhang:

$$m = \frac{L \cdot E_a \cdot \epsilon_P \cdot \zeta \cdot c_V \cdot t}{3 \cdot \ln(a/b) \cdot \eta} \quad (\text{H.1})$$

L entspricht in dieser Korrelation der Länge der zu beschichtenden Elektrode mit dem Radius a , während b dem Radius der Gegenelektrode zugeordnet ist, wobei $b > a$ gilt. E steht für das elektrische Potential, welches über den Zusammenhang des mittleren elektrischen Feldes für einen Zylinderkondensator, des Abstandes der Platten und der angelegten Spannung U an einem Plattenkondensator beschrieben werden kann. ϵ_P ist die Permittivität des Lösungsmittels und η beschreibt in diesem Zusammenhang dessen dynamische Viskosität. Das ζ -Potential des verwendeten TiO_2 in Ethanol wurde hierfür mit einem Delsa™Nano C Particle Analyzer (Beckmann Coulter, Brea, U.S.A.) bestimmt. Es sei an dieser Stelle hervorgehoben, dass in der ursprünglichen Korrelation vermutlich ein negatives ζ -Potential angesetzt wurde [300], sodass sich ein positiver Wert für die abgeschiedene Masse m ergibt. c_V stellt die Volumenkonzentration der dispergierten Partikel im Lösungsmittel dar und t die definierte Beschichtungsdauer. Tabelle H.2 fasst die verwendeten Parameter zusammen.

Tab. H.2.: Zur Bestimmung der abgeschiedenen Masse an keramischem Material mit Hilfe der Avgustinik-Korrelation genutzte Parameter.

Parameter	Wert	Einheit
L	0,04	m
a	0,0025	m
b	0,0275	m
ϵ_P	$2,284 \cdot 10^{-10}$	As V ⁻¹ m ⁻¹
η	0,0011015	Pa s
ζ	0,01393	V
c_V	10	kg m ⁻³
t	300	s
U	50	V

Materialanalysen: ICP-OES Analysen

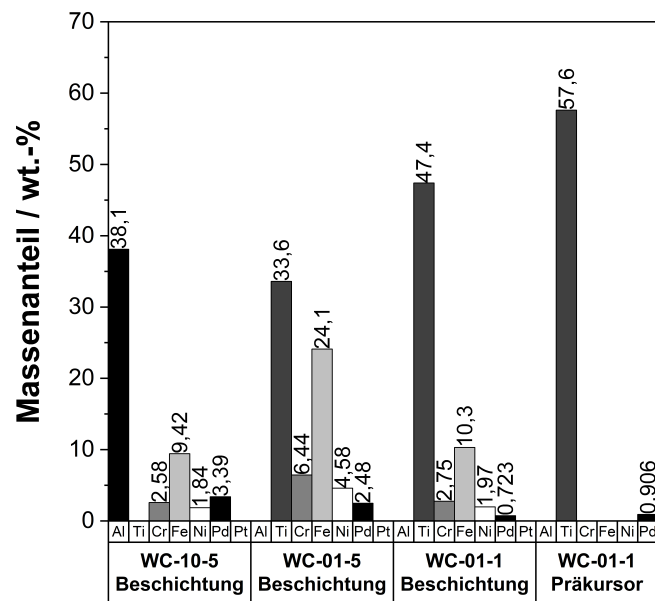


Abb. I.1.: ICP-OES Analysenergebnisse der untersuchten Tauchbeschichtungsschichten mit variiertem Trägermaterial und Variation der Edelmetallbeladung, sowie des verwendeten Präkursors im Vergleich, angepasst aus [196].

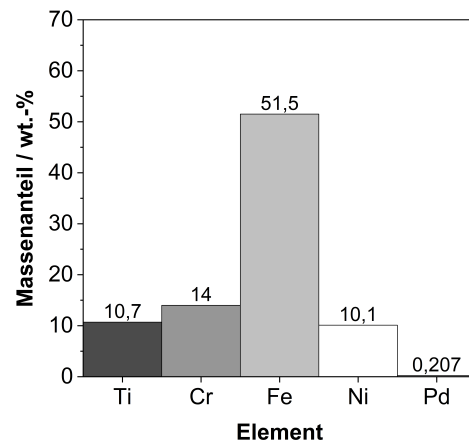


Abb. I.2.: ICP-OES Analysenergebnisse der abgekratzten, untersuchten 1-% Pd/TiO₂ Beschichtung EPD-SG-1-3D.

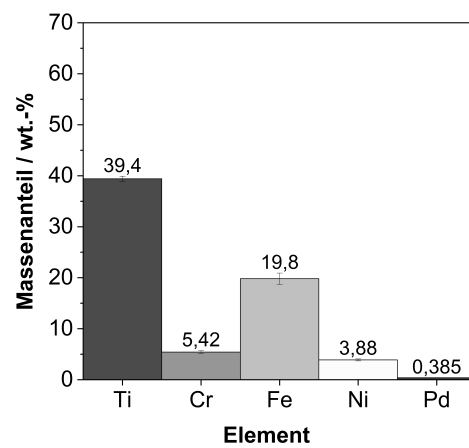


Abb. I.3.: ICP-OES Analysenergebnisse der abgekratzten, untersuchten 1-% Pd/TiO₂ Beschichtung EPD-SFRD-1-3D.

Dichtigkeitsuntersuchungen am additiv gefertigten Reaktor



Tab. J.1.: Gemessene Volumenströme \dot{V} hinter der Mikrozahlringpumpe mit und ohne zwischengeschaltetem Reaktor bei Umgebungsbedingungen bei unterschiedlichen Nenndrehzahlen.

Nenndrehzahl min^{-1}	$\dot{V}_{\text{ohne Reaktor}}$ mL min^{-1}	$\dot{V}_{\text{mit Reaktor}}$ mL min^{-1}
100	4,208	4,208
121	5,010	5,010