

Grimm, Heiner  
Kunz, Ulrich

Abschlussbericht für das DFG-geförderte Forschungsprojekt

**Kontinuierliche Edelmetallabscheidung auf  
kohlenstoffbasierten Trägermaterialien zur  
Herstellung von Katalysatoren für  
Brennstoffzellen**

März 2016

## **Inhaltsverzeichnis**

- 1 Einleitung
- 2 Grundlagen
- 3 Stand der Forschung
- 4 "Kontikat"-Versuchsanlage
  - 4.1 Prinzipieller Aufbau und Betriebsweise
  - 4.2 Aufheizrohre
    - 4.2.1 Auslegung
      - 4.2.1.1 Grundlagen
      - 4.2.1.2 Material
      - 4.2.1.3 Ermittlung des Innendurchmessers
    - 4.2.2 Anfertigung
    - 4.2.3 Elektrische Kontakte und Mechanische Fixierung
  - 4.3 Nachreaktionsrohre
    - 4.3.1 Material
    - 4.3.2 Anfertigung
    - 4.3.3 Isotherme Beheizung
  - 4.4 Fluidführung
    - 4.4.1 Fluidleitungen, Verbindungen und Ventile
    - 4.4.2 Fördereinrichtung
    - 4.4.3 Messvorrichtungen
      - 4.4.3.1 Volumenstrom
      - 4.4.3.2 Druck
      - 4.4.3.3 Temperatur am Austritt des Aufheizrohres
  - 4.5 Übliche Vorgehensweise beim Betrieb der Kontikat-Anlage
  - 4.6 Vorgehensweise bei den Batch-Versuchen
- 5 Präparation
  - 5.1 Reaktionsgemische
  - 5.2 Katalysatorproben
    - 5.2.1 Abtrennung und Reinigung
    - 5.2.2 Trocknung
    - 5.2.3 Ausbeutebestimmung
  - 5.3 Probenträger für die Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)

## 6 Charakterisierung

### 6.1 Platingehalt der Katalysatoren

### 6.2 Platin-Partikelgröße und spezifische Oberfläche

#### 6.2.1 Methoden

#### 6.2.2 Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)

#### 6.2.3 Chemisorption

#### 6.2.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

#### 6.2.5 Methodenvergleich

### 6.3 Räumliche Verteilung der Platinpartikel auf dem Trägermaterial

## 7 Versuche und Ergebnisse

### 7.1 Erste Betriebserfahrungen und Änderungen an der Versuchsanlage

### 7.2 Variation der Reaktionsgemische

#### 7.2.1 Variation des Trägermaterials

#### 7.2.2 Variation des NaOH-Pt-Verhältnisses

#### 7.2.3 Wasser-Beimengung

### 7.3 Vergleich Konti-Versuche mit Batch-Versuchen

### 7.4 Vergleich eines Katalysators aus dem kontinuierlichen Prozess mit einem kommerziell erhältlichen Produkt

### 7.5 Versuche ohne direktbeheiztes Aufheizrohr

### 7.6 Unterschiedliche Kombinationen der Verweilzeiten im Aufheiz- und Nachreaktionsrohr

### 7.7 Katalysatorrückstände aus der Reinigung des Reaktionssystems

### 7.8 Korrosionserscheinungen

## 8 Zusammenfassung

## 9 Ausblick

## 10 Anhang

### 10.1 Literaturverzeichnis

### 10.2 Verzeichnis der Symbole und Formelzeichen

### 10.3 Verzeichnis der Abkürzungen

### 10.4 Verzeichnis der aus dem Projekt hervorgegangenen Veröffentlichungen

#### 10.4.1 Veröffentlichungen mit wissenschaftlicher Qualitätssicherung (peer reviewed)

#### 10.4.2 Sonstige Veröffentlichungen

### 10.5 Danksagung

## **1 Einleitung**

Feinstverteiltes Platin, z. T. auch in Kombination mit anderen Metallen, auf kohlenstoffbasierten Trägermaterialien hat sich als Katalysator für Brennstoffzellen bewährt. Solche Katalysatoren werden zur Zeit, soweit öffentlich bekannt, ausschließlich mit Hilfe von diskontinuierlichen Verfahren hergestellt. In der Regel wird dabei ein gelöstes Platinsalz in Anwesenheit eines geeigneten Reduktionsmittels auf dem dispergierten Trägermaterial abgeschieden. Der Temperaturverlauf beeinflusst hierbei das Ergebnis (Abscheidegrad, Korngröße, Kornverteilung) erheblich, wobei sich eine hohe Aufheizgeschwindigkeit als vorteilhaft erwiesen hat [sakthivel-2010]. Mit Hilfe eines kontinuierlichen Verfahrens in einem geeignet dimensionierten, elektrisch direkt beheizten Rohrreaktor ließe sich eine sehr hohe Aufheizgeschwindigkeit realisieren. Ziel des Projekts ist es, ein am ICVT ansatzweise erprobtes [aoun-2012; schlange-2011] kontinuierliches Verfahren weiterzuentwickeln, und dessen grundsätzliche Eignung für einen industriellen Fertigungsprozess auszuloten.



## 2 Grundlagen

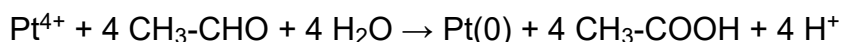
Eine übliche Methode zur Herstellung von kohlenstoffbasierten Platinkatalysatoren ist die sogenannte Polyol-Reduktion. Dabei werden ein Platin-Precursor, in der Regel Hexachloroplatinsäure oder eines ihrer Salze, in Anwesenheit des fein dispergierten Kohlenstoff-Trägermaterials bei erhöhter Temperatur mit Ethylenglykol reduziert, wobei sich nanoskalige Platinpartikel auf dem Trägermaterial abscheiden. Das Ethylenglykol wird dabei im Überschuss eingesetzt und ist gleichzeitig das Lösemittel.

Die Reaktion des Hexachloroplatinat-Ions mit dem Ethylenglykol verläuft nach [aoun-2016; lee-2006; li-2005-1; schlange-2011] über folgende Stufen:

In einem ersten Schritt entsteht aus Ethylenglykol durch Wasserabspaltung Acetaldehyd:



Der Acetaldehyd reduziert das vierwertige Platin zum metallischen Platin und wird dabei selbst zu Essigsäure oxidiert:



Dabei entstehen je Mol Pt(0) 4 Mol H<sup>+</sup>-Ionen, die den pH-Wert während der Reaktion absenken.

Die Umsetzung wird üblicherweise in einer satzweise betriebenen Apparatur, z. B. einem Glaskolben, durchgeführt. Hierbei werden zunächst der Platin-Precursor in Wasser oder Ethylenglykol gelöst und eine stabile Dispersion des Kohlenstoff-Trägermaterials in Ethylenglykol hergestellt. Das Dispergieren geschieht in der Regel mit Hilfe einer starken Ultraschallquelle. Das Mengenverhältnis zwischen Platin-Precursor und Kohlenstoff wird dabei so gewählt, dass der vorgesehene Platingehalt im Produkt erreicht werden kann. Die Precursor-Lösung und die Trägermaterial-Dispersion werden bei Raumtemperatur miteinander vermischt und das Gemisch zur pH-Einstellung mit einer bestimmten Menge NaOH-Lösung versetzt. Die NaOH-Zugabe erfolgt entweder bis zum Erreichen eines vorgegebenen pH-Wertes oder es wird die benötigte NaOH-Menge auf Basis stöchiometrischer Berechnungen ermittelt. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass bei Verwendung der freien Hexachloroplatinsäure zunächst deren 2 Wasserstoffionen durch das zugesetzte NaOH neutralisiert werden. Weitere zugefügte Natronlauge kann von den bei der Reduktionsreaktion gebildeten H<sup>+</sup>-Ionen einen entsprechenden Anteil neutralisieren, wobei sich der vor Reaktionsbeginn eingestellte pH-Wert während des Reaktionsablaufs stetig bis zum Erreichen des Endwertes verringert.

Die gewählte NaOH-Menge bzw. der eingestellte Anfangs-pH-Wert haben einen erheblichen Einfluss auf die Größe der abgeschiedenen Platinpartikel [li-2005-1]. Diese sollten eher klein sein, da die Performance für die oxygen reduction reaction (ORR) bei kleineren Pt-Partikeln normalerweise besser ist [li-2005-2].

Das Reaktionsgemisch ist bei Raumtemperatur zumindest über mehrere Stunden stabil. Die Reduktionsreaktion findet erst bei erhöhter Temperatur mit hinreichend großer Geschwindigkeit statt. Hierbei ist davon auszugehen, dass auch die Reaktionstemperatur den Ablauf der Platinabscheidung beeinflussen kann. Insbesondere ist zu vermuten, dass sich der Verlauf der Keimbildungsrate und der Reduktionsgeschwindigkeit über der Temperatur voneinander unterscheiden, und demzufolge die Größe der abgeschiedenen

Platinpartikel von der Reaktionstemperatur und deren Entwicklung über der Zeit abhängig sein sollte.

Die Größe der Platinpartikel korreliert bekanntermaßen mit der spezifischen Oberfläche des katalytisch aktiven Platins und ist damit einer der bestimmenden Parameter für die katalytische Aktivität des Katalysators.

Andererseits sollen die Platinpartikel möglichst gleichmäßig auf dem Trägermaterial verteilt sein, um die mittleren Diffusionswege der betreffenden Reaktanden zu den Pt-Partikeln zu minimieren.

### 3 Stand der Forschung

Katalysatoren werden auch heute noch größtenteils in Batch- oder Semi-Batch-Verfahren hergestellt. Kontinuierlich arbeitende Verfahren sind in der Katalysatorproduktion demgegenüber selten. Die Ergebnisse aus unterschiedlichen Forschungsarbeiten, die eine kontinuierliche Produktion sehr unterschiedlicher Katalysatortypen, oder zumindest die Fällung nanoskaliger Feststoffe zum Thema haben, lassen darauf schließen, dass mit Hilfe kontinuierlicher Verfahren in den meisten Fällen gleichmäßigere, reproduzierbare und aktivere Katalysatoren gewonnen werden können als im entsprechenden Batch-Verfahren [aoun-2012; chen-2006; choi-2010; horn-2001; hung-2007; kaluza-2011; kawaguchi-1988; niesz-2008; sakthivel-2010; schlange-2011; schur-2003; yu-long-1996]. Untersucht wurden unterschiedliche kontinuierlich betriebene Reaktortypen, namentlich Rührkessel [chen-2006], Flammenreaktoren [choi-2010], Wirbelschichtreaktoren [kawaguchi-1988], Mikroreaktoren oder Mikromixer-Kaskaden [horn-2001; hung-2007; kaluza-2011; niesz-2008; schur-2003] und Rohrreaktoren [chen-2006; kunz-2009; yu-long-1996]. In einigen Fällen waren Rohrreaktoren einem anderen Reaktortyp als Alterungs- oder Konditionierungsstufe nachgeschaltet [chen-2006; kaluza-2011; kim-2002; schur-2003].

Die Ergebnisse anderer Arbeiten, bei denen alternative Aufheizmethoden, in der Regel Mikrowellenheizungen, aber auch ein direktbeheiztes Rohr, mit konventionellen Heizungen verglichen werden [aoun-2012; deiwaraj-2003; sakthivel-2010; schlange-2011], legen zusätzlich den Schluss nahe, dass eine kurze Aufheizzeit die Eigenschaften der erzeugten Katalysatoren positiv beeinflussen kann.

In einigen Fällen wurden kontinuierlich betriebene Rohrreaktoren bereits erfolgreich zur Ermittlung von Reaktionsparametern herangezogen [kunz-2009; schüth-2001].

Nur wenige der aufgeführten Arbeiten haben die Präparation von Brennstoffzellenkatalysatoren zum Inhalt [aoun-2012; choi-2010; deiwaraj-2003; kunz-2009; sakthivel-2010; schlange-2011]. In einigen wird die kontinuierliche Fällung von Metall-Nanopartikeln untersucht [chen-2006; choi-2010; horn-2001; hung-2007; niesz-2008].

Zur Entwicklung eines kontinuierlichen Verfahrens zur Herstellung von kohlenstoffgeträgerten Platinkatalysatoren für den Einsatz in Brennstoffzellen mit Hilfe eines direktbeheizten Rohrreaktors sind, abgesehen von den hierzu angestellten Untersuchungen der Autoren und der zitierten Vorarbeiten, zur Zeit keine Forschungsaktivitäten bekannt.

Andererseits hat in der jüngeren Vergangenheit die "Flow Chemistry" sowohl bei Laborversuchen als auch bei der Herstellung verschiedenster Substanzen im Gramm- bis Kilogramm-Maßstab erheblich an Bedeutung gewonnen. Hierbei werden verfahrenstechnische Vorgänge, wie Mischen, Trennen oder chemische Reaktionsführung, in kontinuierlich durchströmten Hohlräumen, zumeist eingeprägten Kanälen oder im einfachsten Fall Rohren mit geringem Durchmesser, durchgeführt. Zur Vereinfachung der Handhabung solcher Apparaturen werden üblicherweise Basisapparaturen mit standardisierten Anschlüssen für standardisierte verfahrenstechnische Operation Units (Mischer, Heizer, Kühler, Reaktoren usw.) verwendet, um Versuchsapparaturen ähnlich schnell und unkompliziert aufbauen zu können wie es mit herkömmlichen Glasapparaturen möglich ist. Kontinuierlich arbeitende Herstellungsverfahren für Katalysatoren aller Art wären ein folgerichtiger Beitrag zu der Tendenz, die zur Zeit in den Laboratorien noch vorherrschenden konventionellen Batch-Verfahren mehr und mehr durch leistungsfähigere

kontinuierliche Verfahren zu ersetzen.

## 4 "Kontikat"-Versuchsanlage

### 4.1 Prinzipieller Aufbau und grundsätzliche Betriebsweise

Der Aufbau der Versuchsanlage ist in Abb. 4-1 dargestellt.

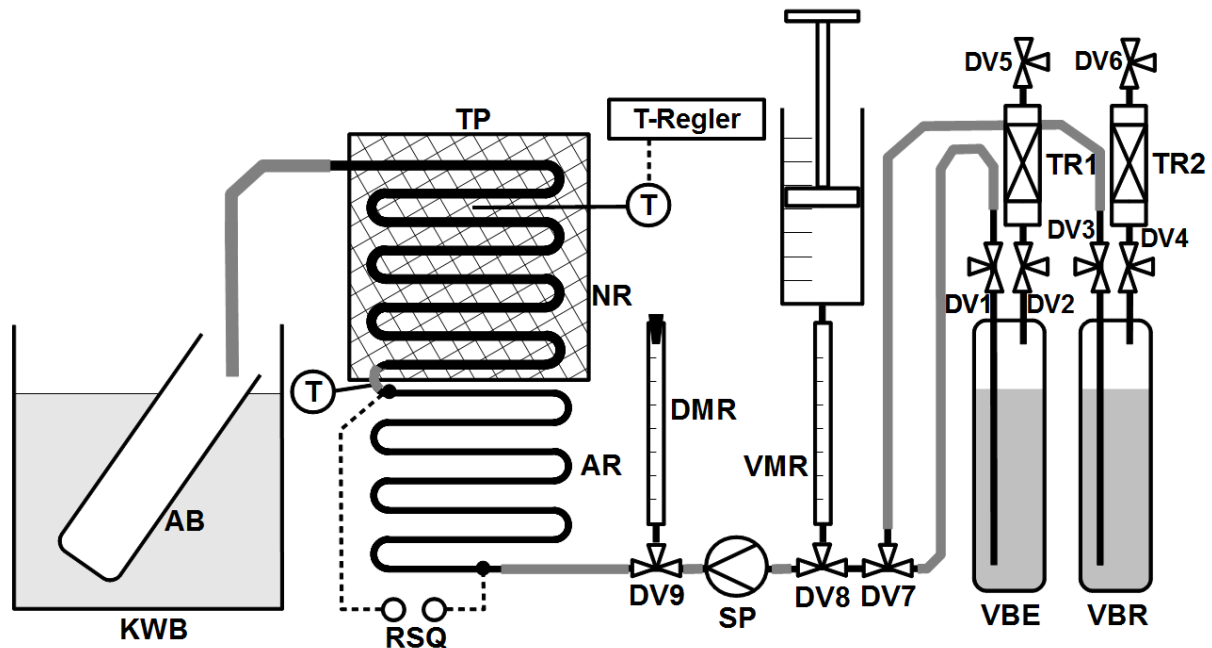


Abb. 4-1: "Kontikat"-Versuchsanlage (DV: Dreiwegeventil; TR: Trockenrohr; VBE: Vorratsbehälter für Einfahrgemisch; VBR: Vorratsbehälter für Reaktionsgemisch; VMR: Volumenstrom-Messrohr; SP: Schlauchpumpe; DMR: Druckmessrohr; AR: Aufheizrohr; NR: Nachreaktionsrohr; TP: Temperierplatte; RSQ: regelbare Spannungsquelle; AB: Auffangbehälter; KWB: Kühlwasserbehälter)

Die Anlage besteht im Wesentlichen aus einer Fördereinrichtung, die aus einem Vorratsbehälter ein vorbereitetes Reaktionsgemisch kontinuierlich durch ein elektrisch direktbeheiztes Aufheizrohr und ein diesem nachgeschaltetes, isotherm beheiztes Nachreaktionsrohr hindurch in einen gekühlten Auffangbehälter fördert. Die Volumina von Aufheizrohr und Nachreaktionsrohr waren so zu bemessen, dass je nach eingestelltem Volumenstrom Aufheizzeiten zwischen ca. 5 s und 40 s und eine für einen weitgehend vollständigen Umsatz hinreichende Nachreaktionszeit realisiert werden konnten. Aufgrund der in früheren Arbeiten gewonnenen Ergebnisse [aoun-2012; sakthivel-2010; schlange-2011] war anzunehmen, dass ein vollständiger Umsatz innerhalb weniger Minuten erreicht sein sollte.

Im Versuchsbetrieb wurde, je nach Stellung des Dreiwegeventils DV7, aus einem der Vorratsbehälter VBE oder VBR das betreffende Fluid mittels der Schlauchpumpe SP durch das Reaktionssystem, bestehend aus Aufheizrohr AR und Nachreaktionsrohr NR, hindurchgeführt und gelangte anschließend in den gekühlten Auffangbehälter AB. Dieser war in den Kühlwasserbehälter KWB schräg eingehängt, damit die hineintropfende

Flüssigkeit direkt auf die kalte Behälterwand oberhalb des Flüssigkeitsspiegels auftropfte und somit sehr rasch abgekühlt wurde.

Aufgrund der verwendeten hygroskopischen Flüssigkeiten wurden die Vorratsbehälter während der Versuche über Trockenrohre belüftet. Die Dreiwegehähne DV2, DV4, DV5 und DV6 wurden als Absperrventile verwendet.

Während des Einfahrbetriebs konnte mit Hilfe des Volumenstrom-Messrohres VMR der Volumenstrom kontrolliert werden, um erforderlichenfalls die Pumpendrehzahl nachzujustieren. Das Justieren war schrittweise möglich, mit einer Schrittweite von jeweils 1 % der maximalen Drehzahl.

Mit dem vor dem Zulauf zum Aufheizrohr installierten Druckmessrohr DMR konnte der Druckverlust am Reaktionssystem (Aufheiz- und Nachreaktionsrohr) überwacht werden, um auftretende oder sich anbahnende Verstopfungen frühzeitig erkennen zu können.

## **4.2 Aufheizrohre**

### **4.2.1 Auslegung**

#### **4.2.1.1 Grundlagen**

Das Aufheizrohr muss besonderen Anforderungen gerecht werden, weshalb bei der Auslegung der Anlage zuerst das Aufheizrohr dimensioniert wurde. Aufgrund der vergleichsweise kostspieligen Ausgangsstoffe war die Anlage für vergleichsweise geringe Durchsätze auszulegen. Für das Aufheizrohr, in dem das Reaktionsgemisch innerhalb einer sehr kurzen Zeitspanne auf Reaktionstemperatur aufzuheizen ist, kommen daher nur Rohre mit entsprechend geringem Durchmesser in Betracht. Erfahrungsgemäß bildet sich in solchen engen Rohren, insbesondere bei Einsatz eines vergleichsweise viskosen Fluids wie Ethylenglykol, ein laminares Strömungsprofil aus. Demzufolge ist davon auszugehen, dass die im Rohr generierte Wärmeenergie hauptsächlich durch Wärmeleitung durch das Fluid bis zu dessen Kern übertragen wird. Der Innendurchmesser des Aufheizrohres muss demzufolge gering genug sein, um innerhalb der geforderten kurzen Zeitspanne einen weitgehenden Temperatúrausgleich zwischen Rohrwand und Strömungsachse zu gewährleisten. Andererseits muss es möglich sein, ein noch ohne besonderen Aufwand handhabbares Thermoelement im Rohrende zu platzieren, um die Austrittstemperatur des Fluids zu messen, ohne dass es durch Verstopfungserscheinungen im Ringspalt zu Störungen des stationären Betriebs kommen kann. Hinzu kommt, dass der Durchsatz von Reaktionsgemisch bei mäßigem Vordruck am Zulauf des Aufheizrohres groß genug sein soll, um innerhalb einer akzeptablen Versuchsdauer eine für die vorgesehenen Untersuchungen ausreichende Menge Katalysatormaterial gewinnen zu können.

Hinsichtlich der elektrischen Direktbeheizung ist zudem zu beachten, dass mit abnehmendem Materialquerschnitt und zunehmender Länge des Rohres bei gegebenem Rohrmaterial der elektrische Widerstand des Rohres, und damit das Spannungs-Strom-Verhältnis, zunimmt. Je größer das Spannungs-Strom-Verhältnis ist, desto einfacher wird eine Kontaktierung zu realisieren sein, die folgenden Ansprüchen genügt:

- geringe Wärmeableitung vom Aufheizrohr
- geringe zusätzliche, punktuelle Wärmeerzeugung an der Kontaktstelle aufgrund des Kontaktwiderstandes

- geringe zusätzliche Wärmeerzeugung in der Zuleitung selbst

Je geringer die für die Direktbeheizung erforderliche Stromstärke ist, desto dünner, und damit weniger wärmeableitend, muss die Stromzuführung ausgeführt werden. Zwar spielt hierbei auch das Verhältnis von elektrischer Leitfähigkeit zur Wärmeleitfähigkeit in den Zuleitungen eine Rolle, dieses Verhältnis weist jedoch zumindest für die üblicherweise verwendeten elektrischen Leitermaterialien (Kupfer, Aluminium, Eisen) nur verhältnismäßig geringe Unterschiede auf, so dass eine entsprechende Materialauswahl wenig sinnvoll gewesen wäre.

Der Materialquerschnitt eines Rohres nimmt sowohl mit dem Rohrdurchmesser als auch mit der Rohrwandstärke ab. Bei der Verwendung dünnwandiger Rohre ist jedoch zu beachten, dass es mit abnehmendem Wandstärke-Durchmesser-Verhältnis zunehmend schwieriger wird, das Rohr knickfrei zu biegen. Für einen kompakten Anlagenaufbau war es jedoch erforderlich, sowohl das Aufheizrohr als auch das Nachreaktionsrohr in mehr oder weniger enge Schleifen zu biegen.

#### **4.2.1.2 Material**

Das Material für das Aufheizrohr muss chemisch hinreichend widerstandsfähig sowie elektrisch leitfähig sein. Die elektrische Leitfähigkeit sollte einerseits hoch genug sein, um mit einer Spannung von wenigen V beheizt werden zu können. Bei solch geringen Spannungen sind elektrochemische Nebeneffekte (z. B. Elektrolyse) aufgrund erheblicher Spannungsdifferenzen über kurze Rohrstrecken nicht in erheblichem Umfang zu erwarten. Andererseits sollte die elektrische Leitfähigkeit nicht zu hoch sein, um die o. g. daraus resultierenden Probleme bei der Kontaktierung in einem vertretbaren Rahmen zu halten.

Aufgrund seiner chemischen Beständigkeit und seines im gewünschten Rahmen liegenden spezifischen elektrischen Widerstandes, sowie aufgrund der gegebenen kommerziellen Verfügbarkeit, wurde Edelstahl als Rohrmaterial gewählt. Im Gegensatz zu den meisten anderen Edelstählen sind Rohre aus 1.4301 in einer sehr großen Variation an Rohrdimensionen standardmäßig verfügbar, so dass Rohre aus diesem Material für die Herstellung der Aufheizrohre verwendet wurden, obgleich Materialerfahrungen mit Aufheiz- und Nachreaktionsrohren für die Polyol-Reduktion von Platinverbindungen bislang nur mit Rohren aus 1.4404 (X2CrNiMo17-12-2) gewonnen worden waren [aoun-2012; schlange-2011].

#### **4.2.1.3 Ermittlung des Innendurchmessers**

Zur Bestimmung des zur Erzielung eines weitgehenden Temperatenausgleichs noch ausreichenden Innendurchmessers wurde ein einfaches Modell erstellt, das es ermöglicht, die Entwicklung des radialen Temperaturprofils in einem mit Flüssigkeit gefüllten Rohr zu berechnen. Dabei werden, ausgehend von einem Anfangs-Temperaturprofil, in sehr kurzen Zeitabständen die zwischen benachbarten dünnen axialen Flüssigkeitsschichten ausgetauschten Wärmemengen und die damit verbundenen Temperaturänderungen berechnet [grimm-2015]. Die verwendeten Gleichungen entsprechen den in einschlägigen Lehrbüchern ausgeführten Grundgleichungen für den Wärmeüber- und -durchgang in zylindrischen Körpern.

Für die Berechnungen wurde das Rohr mit dem flüssigen Inhalt als eine Anzahl  $g$  dünne ineinandergesteckte Hohlzylinder betrachtet [grimm-2015]. Jeder dieser Hohlzylinder ist charakterisiert durch seinen inneren und äußeren Radius  $r_f$  bzw.  $r_{f+1}$ . Dabei gilt:  $0 \leq f \leq g$  und  $r_{f,f+1}$  ist der Mittelwert von  $r_f$  und  $r_{f+1}$ . Die Änderung der im Hohlzylinder zwischen  $r_f$  und  $r_{f+1}$  enthaltenen Wärmeenergie  $\Delta Q_{f,f+1}$  ist gegeben durch

$$\Delta Q_{f,f+1} = \Delta Q_{f+1} - \Delta Q_f \quad (4-1)$$

Für den Zylinder um die Rohrachse ist  $\Delta Q_{f,f+1} = \Delta Q_{f+1}$ , da kein weiter innen liegender Körper mehr vorhanden ist, mit dem Wärme ausgetauscht werden könnte. Entsprechend gilt für das Rohr, das insgesamt als äußerster Hohlzylinder betrachtet wurde,  $\Delta Q_{f,f+1} = \Delta Q_f$ , da der Einfachheit halber ein Wärmeaustausch mit der Umgebung als nicht gegeben angenommen wurde.

In Gleichung (4-1) repräsentieren  $\Delta Q_{f+1}$  und  $\Delta Q_f$  die in einer sehr kurzen Zeitspanne  $\Delta t$  übertragenen Wärmemengen, so dass gilt:

$$\Delta Q / \Delta t \approx dQ / dt \quad (4-2)$$

Folglich können die im Zeitabschnitt  $\Delta t$  übertragenen Wärmemengen für beide Terme in Gleichung (4-1) ausgedrückt werden als:

$$\Delta Q_f \approx \Delta t L_{Tu} K_f (T_{f,f+1} - T_{f,f}) \quad (4-3)$$

mit  $L_{Tu}$  : Rohrlänge;  $T$  : mittlere Temperatur des betreffenden Hohlzylinders;  $K$  : Wärmedurchgangskoeffizient.

Der Wärmedurchgangskoeffizient  $K_f$  ist gegeben durch:

$$K_f = \frac{2 \pi}{\frac{\ln\left(\frac{r_f}{r_{f-1,f}}\right)}{\lambda_{f-1,f}} + \frac{\ln\left(\frac{r_{f,f+1}}{r_f}\right)}{\lambda_{f,f+1}}} \quad (4-4)$$

mit:  $\lambda$  : Wärmeleitfähigkeitskoeffizient für den betreffenden Hohlzylinder.

In  $K_f$  ist berücksichtigt, dass benachbarte Hohlzylinder, im konkreten Fall das Rohr und die daran angrenzende Flüssigkeitsschicht, unterschiedliche Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten



aufweisen können.

Für jeden Hohlzylinder ist das Verhältnis der Temperaturerhöhung zur Änderung des Wärmehalts  $\Delta T/\Delta Q$ :

$$\frac{\Delta T_{f,f+1}}{\Delta Q_{f,f+1}} = \frac{1}{\rho_{f,f+1} \text{ cp}_{f,f+1} L_{\text{Tu}} \pi (r_{f+1}^2 - r_f^2)} \quad (4-5)$$

mit:  $\rho$  : Dichte;  $\text{cp}$  : spezifische Wärmekapazität.

Hiermit folgt schließlich für die Temperaturänderung für jeden Hohlzylinder während eines Zeitintervalls  $\Delta t$ :

$$\Delta T_{f,f+1} = \frac{\Delta T_{f,f+1}}{\Delta Q_{f,f+1}} \Delta t L_{\text{Tu}} (K_{f+1} (T_{f+1,f+2} - T_{f,f+1}) - K_f (T_{f,f+1} - T_{f-1,f})) \quad (4-6)$$

Zur Berechnung der Temperaturentwicklung in der Flüssigkeit bei einer Anfangstemperatur von 20 °C für die Flüssigkeit und einer konstanten Temperatur von 140 °C für das Rohr wurde für die spezifische Wärmekapazität des Rohrmaterials ein sehr hoher Wert eingesetzt, so dass sich die Rohrtemperatur über den Berechnungszeitraum nicht veränderte.

Die Entwicklung des Temperaturverlaufs für 4 Rohre mit unterschiedlichen Durchmessern ist in Abb. 4-2 wiedergegeben. Der Durchmesser 2,2 mm entspricht dabei annähernd dem Innendurchmesser des 1/8"-Rohrs, das bei Vorabversuchen mit einem direktbeheizten Aufheizrohr verwendet wurde [aoun-2012; schlange-2011].

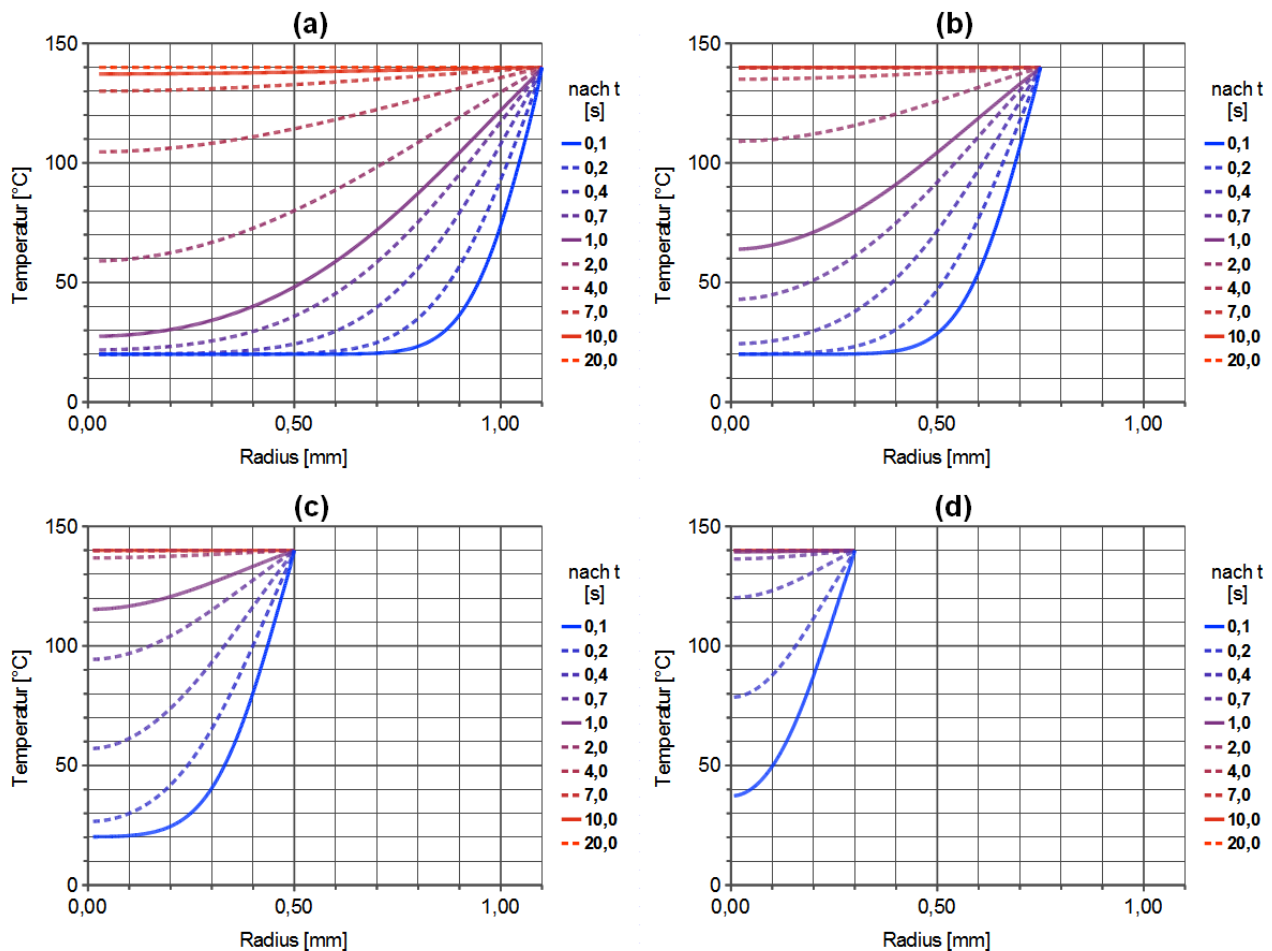


Abb. 4-2: Entwicklung des radialen Temperaturverlaufs in Ethylenglykol in spontan auf 140 °C aufgeheizten Edelstahlrohren mit unterschiedlichen Innendurchmessern (a: 2,2 mm; b: 1,5 mm; c: 1,0 mm; d: 0,6 mm) über der Zeit

Auf Basis der dargestellten Temperaturentwicklungen kann bereits eine grobe Abschätzung des maximal zulässigen Innendurchmessers des Aufheizrohres erfolgen, indem die für einen weitgehenden Temperatenausgleich benötigte Zeitspanne als ca. 1/5 bis 1/10 der Verweilzeit angesetzt wird. Hierdurch wird berücksichtigt, dass im durchströmten Rohr die Rohrwand nicht über der gesamten Länge eine Temperatur von 140 °C aufweist. Für eine angestrebte Verweilzeit von 10 s wäre der geschätzte maximal zulässige Innendurchmesser etwa 1 mm.

Um diese grobe Schätzung zu verifizieren, wurde das Rechenmodell derart modifiziert, dass damit die Temperaturentwicklung von Ethylenglykol, das gemäß einem Kolbenströmungsprofil durch das Aufheizrohr strömt, über der Zeit, und damit auch über der Rohrlänge, modelliert werden kann. Der Einfachheit halber wurde hierbei angenommen, dass die Temperatur des Rohres über die Rohrlänge linear von 20 °C auf 140 °C ansteigt, was aufgrund der Ergebnisse früherer Arbeiten [schlange-2011] zumindest annähernd gegeben sein dürfte.

Die Ergebnisse für Aufheizrohre mit unterschiedlichen Innendurchmessern bei einer Verweilzeit von 10 s sind in Abb. 4-3 wiedergegeben.

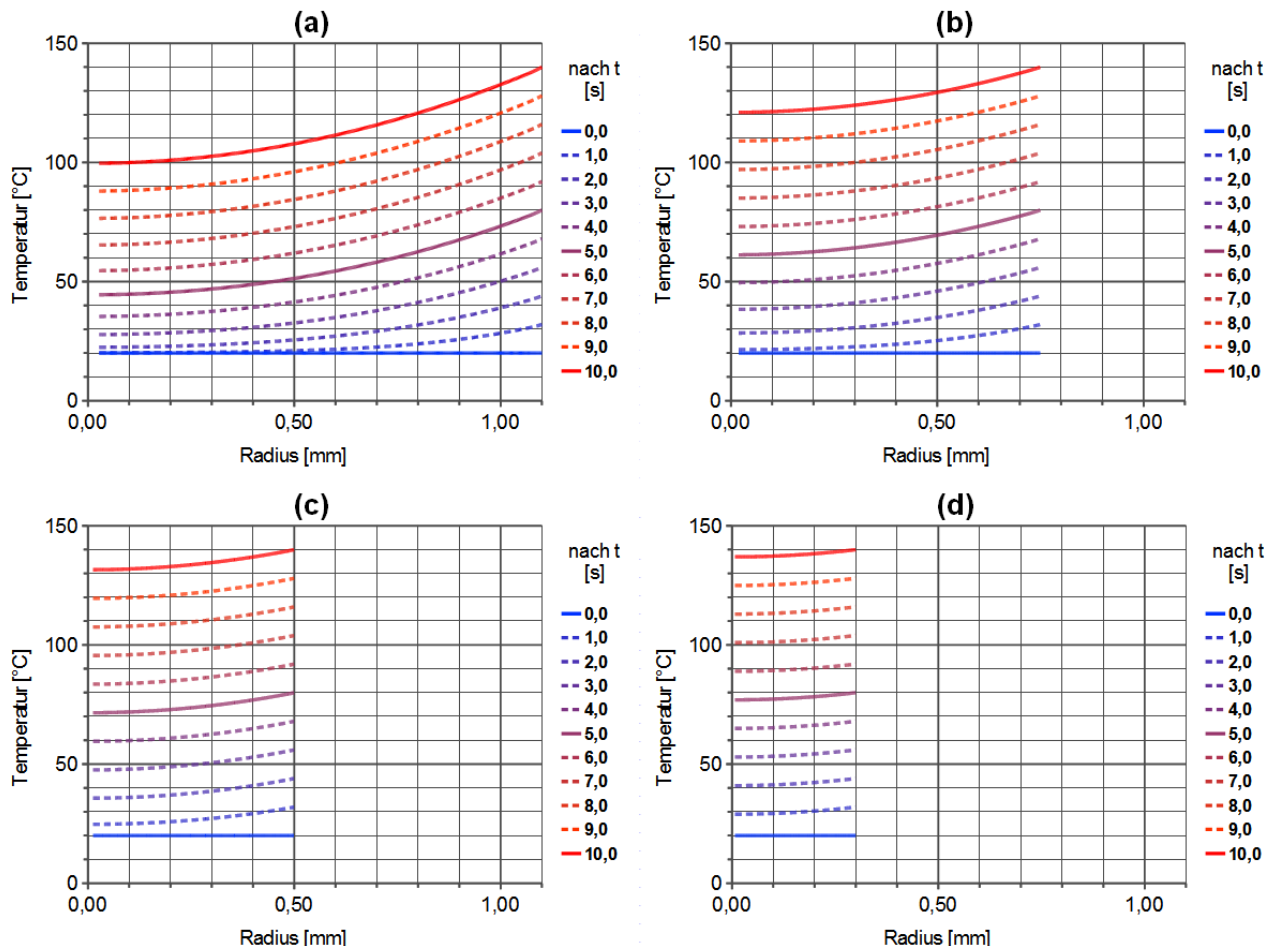


Abb. 4-3: Entwicklung des radialen Temperaturverlaufs in Ethylenglykol beim Durchströmen (Kolbenströmung) von Edelstahlrohren, deren Temperatur linear über die Rohrlänge ansteigt, mit unterschiedlichen Innendurchmessern (a: 2,2 mm; b: 1,5 mm; c: 1,0 mm; d: 0,6 mm)

Bei der Beurteilung der Temperaturkurven ist zu berücksichtigen, dass in der Praxis keine Kolbenströmung, sondern eine mehr oder weniger laminare Strömung vorherrschen wird, wodurch die Flüssigkeit in Achsennähe aufgrund ihrer höheren Fließgeschwindigkeit etwas weniger aufgeheizt wird als für die Kolbenströmung berechnet. Zur Zeit der Auslegung des Aufheizrohres war das Verweilzeitverhalten, und damit das tatsächliche Geschwindigkeitsprofil, noch nicht bekannt, so dass auf eine weitere Anpassung der Modellierung in Hinblick auf dessen Berücksichtigung verzichtet wurde.

Untersuchungen zum Verweilzeitverhalten des Reaktionsgemisches im Aufheiz- und im Nachreaktionsrohr unter realen Betriebsbedingungen wurden in einer späteren Phase der Projektlaufzeit im Rahmen einer Studienarbeit durchgeführt [kongolo-2016].

Die in Abb. 4-3 dargestellten Grafiken bestätigen im Wesentlichen die Ergebnisse der groben Abschätzung auf Basis von Abb. 4-2. Mit Hilfe eines Aufheizrohres mit 1 mm Innendurchmesser wird auch der achsnahe Fluidkern innerhalb der vorgegebenen Aufheizzeit von 10 s auf ca. 130 °C aufgeheizt.

Das in den Vorabuntersuchungen [aoun-2012; schlange-2011] verwendete Aufheizrohr mit 2,1 mm Innendurchmesser ist dagegen offenbar für eine hinreichend gleichmäßige Aufheizung innerhalb von 10 s nicht geeignet. Für die tatsächlich damit vorgenommenen Vorabuntersuchungen mit Aufheizzeiten von nicht weniger als 50 s war es jedoch hinreichend dimensioniert, wie den Grafiken in Abb. 4-4 mit Temperaturverlaufs-Entwicklungen für ein Rohr mit 2,2-mm Innendurchmesser für Aufheizzeiten von 30 s und 60 s zu entnehmen ist.

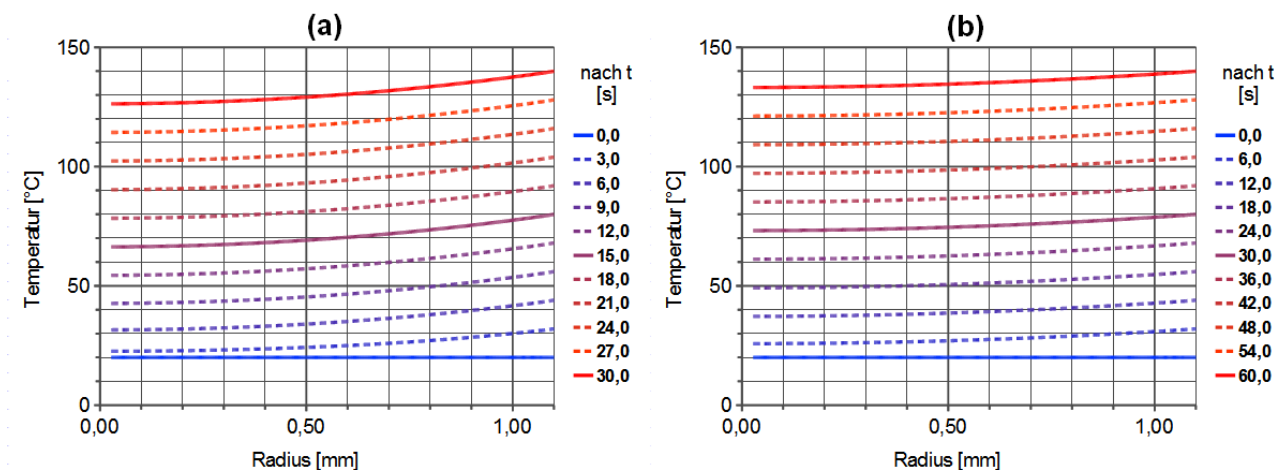


Abb. 4-4: Entwicklung des radialen Temperaturverlaufs in Ethylenglykol beim Durchströmen (Kolbenströmung) eines Edelstahlrohres, dessen Temperatur linear über die Rohrlänge ansteigt, bei unterschiedlichen Verweilzeiten (a: 30 s; b: 60 s)

#### 4.2.2 Anfertigung

Um einen möglichst günstiges Spannungs-Strom-Verhältnis für den Heizstrom zu erzielen, wurden möglichst dünnwandige Rohre verwendet. Es wurden zwei Aufheizrohre mit den in Tab. 4-1 aufgeführten Materialien bzw. Eigenschaften angefertigt.

| Aufheizrohr Bezeichnung                    | AR-1   | AR-2   |
|--------------------------------------------|--------|--------|
| Material                                   | 1.4301 | 1.4301 |
| Innendurchmesser (mm)                      | 0,8    | 1,0    |
| Wandstärke (mm)                            | 0,2    | 0,1    |
| Länge der beheizten Zone (mm)              | 500    | 318    |
| Volumen der beheizten Zone, berechnet (mL) | 0,251  | 0,250  |
| Volumen der beheizten Zone, gemessen (mL)  | -      | 0,258  |

Tab. 4-1 Material und Eigenschaften der Aufheizrohre

Aufgrund des ungünstigen Verhältnisses von Wandstärke zu Durchmesser erwies sich das Biegen der Aufheizrohre als sehr schwierig. Trotz gründlicher Nachforschung wurde kein kommerziell verfügbares Biegewerkzeug für die verwendeten Rohrweiten ausfindig gemacht. Daher wurde ein an die Rohrweite anpassbares Biegewerkzeug aus einfachen Mitteln improvisiert (Abb. 4-5).



Abb. 4-5: Improvisiertes Biegewerkzeug für dünnwandige Rohre mit geringem Durchmesser, das für den betreffenden Rohrdurchmesser exakt justiert werden kann (links: gemäß Rohrdurchmesser justierbares Biegeelement; rechts: Biegen eines Rohres mit Hilfe von 2 in einem Schraubstock fixierten Biegeelementen)

Mit Hilfe dieses Biegewerkzeuges gelang es problemfrei, das Aufheizrohr AR-1 so mit Biegungen ( $r = 10 \text{ mm}$ ) zu versehen, dass die in Abb. 4-6(a) ersichtliche Form resultierte, so dass es im dafür vorgesehenen Anlagenteil (vor Luftbewegungen geschützter Raum mit Sichtscheibe) untergebracht werden konnte.

Das zur Anfertigung des Aufheizrohres AR-2 verwendete Rohr konnte aufgrund seiner sehr geringen Wandstärke von 0,1 mm auch mit dem Biegewerkzeug nicht ohne



abzuknicken gebogen werden. Es gelang jedoch, AR-2 mit den bloßen Händen sehr vorsichtig zu einer S-Kurve mit weiten Bögen zu formen (Abb. 4-6(b)).

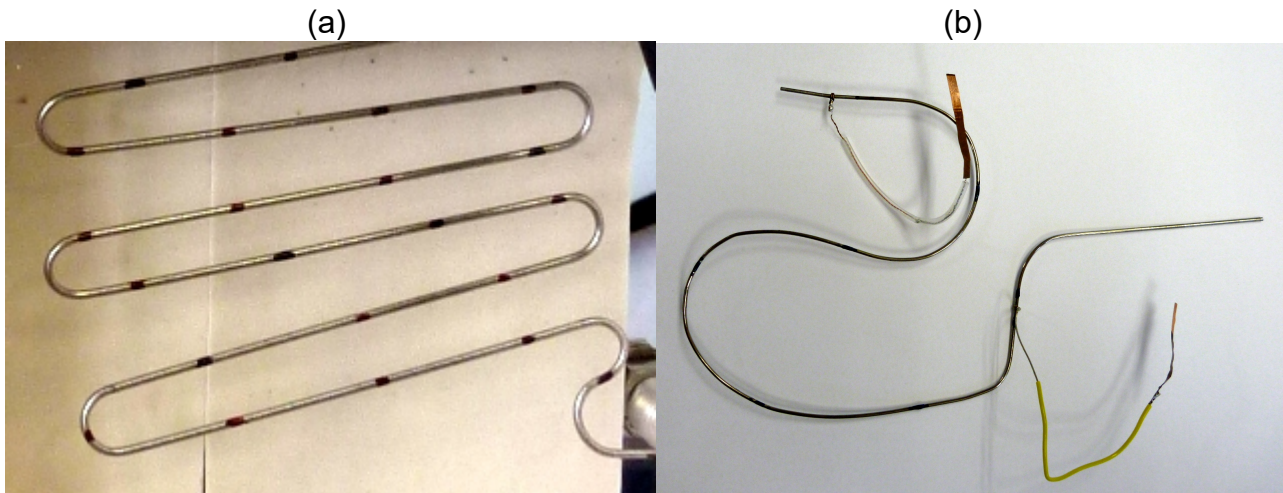


Abb. 4-6 (a) AR-1, in der "Kontikat"-Anlage installiert, und (b) AR-2, mit elektrischen Kontaktdrähten versehen (AR-1 mit Markierungen für Längenabschnitte)

#### 4.2.3 Elektrische Kontakte und Mechanische Fixierung

An den elektrischen Kontakt an der (kalten) Fluid-Eintrittsstelle werden keine besonderen Anforderungen gestellt. Da das Aufheizrohr an dieser Stelle ohnehin durch das eintretende Fluid auf annähernd Raumtemperatur abgekühlt wird, ist eine nennenswerte Wärmeableitung aufgrund der geringen Temperaturdifferenz zwischen Rohr und Zuleitung bei nicht allzu groß dimensionierten Zuleitungsdrähten nicht zu erwarten.

Demgegenüber sollen die Zuleitung und der Kontakt an der heißen Austrittsstelle so bemessen sein, dass sich im Idealfall die durch den Spannungsabfall an der Kontaktstelle und in der Zuleitung generierte Wärme und die von der Zuleitung abgeführte Wärme gegenseitig kompensieren. Dies konnte im Rahmen des Projektes ohne unverhältnismäßigen Aufwand nur annähernd erreicht werden.

Kommerziell erhältliche Standardkomponenten, die als Kontakte mit den geforderten Eigenschaften für die verwendeten Rohrmaterialien geeignet sind, standen nicht zur Verfügung. Daher wurden unterschiedliche Konzepte für eine Kontaktierung erprobt.

In direktem Zusammenhang mit der Kontaktierung steht die Befestigung des Aufheizrohres. Die Befestigungselemente sollen einerseits eine möglichst geringe Wärmeableitung bewirken, und andererseits einfach zu montieren sein, um einen problemfreien Wechsel des Aufheizrohres bzw. einen häufigen Aus- und Einbau zu Reinigungszwecken zu ermöglichen.

Als erstes Konzept wurde ein schmaler Streifen einer Kupferfolie so zugeschnitten, dass er sich von beiden Enden her zur Mitte hin verjüngt. Dieser Kupferstreifen wurde unter dem Aufheizrohr hindurch verlegt und durch Straffziehen beider Enden ein flächiger Kontakt mit dem Rohr hergestellt. Im Zusammenhang damit wurde als elektrisch nicht-leitendes, thermisch wenig leitendes und zugelastisches Befestigungselement für das

Aufheizrohr ein Stück Silikonschlauch erprobt, durch dessen eines Ende das Aufheizrohr in Querrichtung hindurchgesteckt wurde (Abb. 4-7(a)). Das andere Ende wurde auf das Ende einer Schraube aufgesteckt, die in einem Langloch auf der Anlagenrückseite verschiebbar befestigt war. Nach dem Straffziehen des Kupferstreifens war eine permanente Zugkraft durch den elastisch gedehnten Schlauch gewährleistet (Abb. 4-7(b)).

Dieses Konzept bewährte sich nicht im gewünschten Umfang. Vermutlich aufgrund der allmählichen Bildung einer kontaktmindernden Oxidhaut verschlechterte sich, z. T. bereits nach wenigen Betriebsstunden, der Kontakt mit dem Rohr, was ggfs. an einem Anstieg des Spannungs-Strom-Verhältnisses erkennbar wurde. Daher mussten die Kupferstreifen vor jedem Versuch vorsorglich erneut blankpoliert werden, wozu jedes Mal ein Aus- und Einbau des Aufheizrohres erfolgen musste.

Aus diesem Grunde wurden Versuche angestellt, mit erforderlicher Weise filigranen Mitteln eine alternative Kontaktierung mit größerer Standzeit zu erzeugen. Hierzu wurden dünne Drähte unterschiedlicher Stärke und aus unterschiedlichen Materialien ein- oder mehrfach um das Rohr gewunden und fest verdreht. Zur Beurteilung wurde das Versuchsrohr über die betreffende Kontaktstelle mit elektrischem Strom beaufschlagt und mit Hilfe einer Thermokamera die Temperatur der Kontaktstelle mit der des unmittelbar daneben liegenden Rohres verglichen. Um vergleichbare Emissionskoeffizienten an den Messstellen zu gewährleisten wurden diese mit einer Schicht handelsüblicher Lackfarbe überzogen.

Bei der letztendlich erfolgreichen Kontaktierungsmethode wurde ein Kupferdraht zweimal um das Aufheizrohr gewunden und fest verdreht. Das verdrehte Ende wurde auf ca. 5 mm Länge gekürzt und einschließlich der zwei Windungen mit Standard-Elektronik-Lötzinn getränkt (Abb. 4-7(c)). Dieses bindet zwar nicht fest an das Rohrmaterial, vergrößert aber die Kontaktfläche erheblich. Zudem wurde es durch die Verwendung von gewöhnlichem Lötzinn aufgrund dessen günstig gelegenen Schmelzpunkt von ca. 180 °C ermöglicht, die Anlage gegen eine unbeabsichtigte Überhitzung des Aufheizrohres intrinsisch abzusichern. Im Falle einer Überhitzung des Aufheizrohres löst sich vor Erreichen des Siedepunktes von Ethylenglykol von ca. 197 °C die angelötete dünne Zuleitung von der Kontaktstelle, so dass der Heizstromkreis sofort unterbrochen wird. Weichlote für Edelstahl schmelzen erst oberhalb der Siedetemperatur von Ethylenglykol und sind damit im Hinblick auf den Sicherheitsaspekt weniger geeignet.

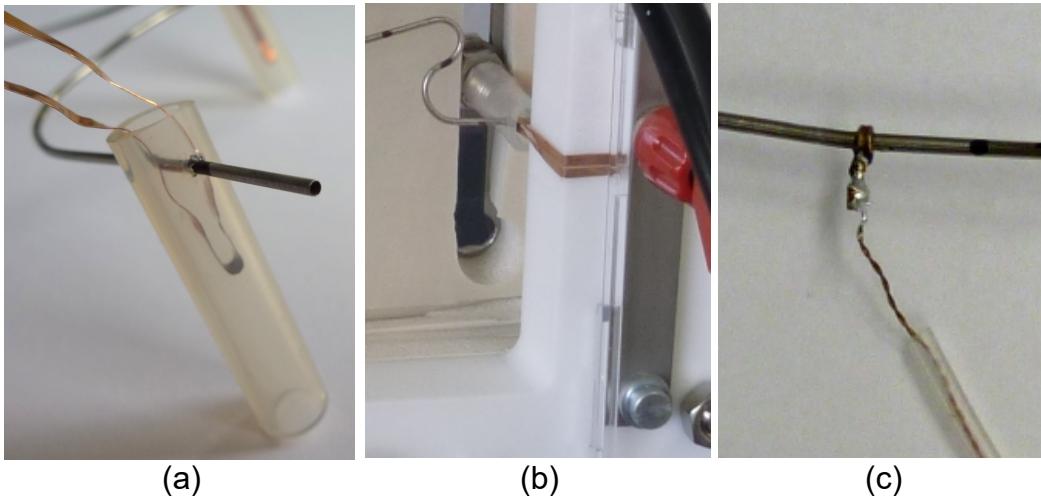


Abb. 4-7: Elektrische Kontakte am Aufheizrohr und mechanische Fixierung des Aufheizrohres ((a), (b): anfängliche Kontaktierung und Fixierung; (b): im eingebauten Zustand; (c): später angewendete Kontaktierung, aufgrund der Verwendung von Weichlot gleichzeitig Überhitzungsschutz für das Aufheizrohr)

Eine unbeabsichtigte erhebliche Überhitzung des Aufheizrohres kann aufgrund verminderter oder versiegender Fluidzufuhr eintreten. Ursachen hierfür können insbesondere sein:

- Ausfall der Fördereinrichtung (z. B. durch Schlauchbruch an der Schlauchpumpe)
- Verstopfung einer fluidführenden Rohr- oder Schlauchleitung
- Lufteinsaugung durch eine Leckage in der Pumpenzuleitung

Ein Bruch des verwendeten Pumpenschlauches konnte durch regelmäßigen Schlauchwechsel vermieden werden. Dagegen traten vor Allem beim Betrieb des Aufheizrohres AR-1 mehrfach Verstopfungen auf. Eine Leckage in der Reaktionsgemisch-Zuführung trat nach längerer Betriebszeit aufgrund von Lochfraß in einem Edelstahl-Rohrstück auf, das als Verbindungsstück zwischen zwei Schläuchen verwendet wurde.

Die letztendlich eingesetzte Kontaktierungsmethode wurde erst nach dem Wechsel vom AR-1 auf das AR-2 entwickelt und kam demzufolge beim AR-1 nicht mehr zur Anwendung.

Für das mit festen Stromzuleitungen versehene Aufheizrohr war eine gesonderte Fixierung nicht mehr notwendig, da die Schlauchverbindung zum Nachreaktionsrohr und der zwischen zwei Isolierschaumlagen eingeklemmte Vorlaufteil (Abb. 4-6(b), rechts neben der zulaufseitigen Kontaktstelle) zur Fixierung ausreichten.

## 4.3 Nachreaktionsrohre

### 4.3.1 Material

Hauptsächlich aufgrund der großen Anzahl verfügbarer Rohrvariationen wurden auch zur Herstellung der Nachreaktionsrohre Rohre aus 1.4301 verwendet.



### 4.3.2 Anfertigung

Zur Realisierung unterschiedlicher Verweilzeiten bei gegebenem Aufheizrohr und gegebener Aufheizzeit wurden unterschiedlich lange Nachreaktionsrohre mit einem Innen- bzw. Außendurchmesser von 2,0 mm bzw. 2,6 mm angefertigt. Zur Installation in der Versuchsanlage wurden diese Rohre mit geeignet ausgeführten Biegungen versehen (Abb. 4-8). Hierfür wurde erneut das selbstgefertigte Rohrbiegewerkzeug, nach Anpassung an den Rohrdurchmesser, mit Erfolg verwendet.

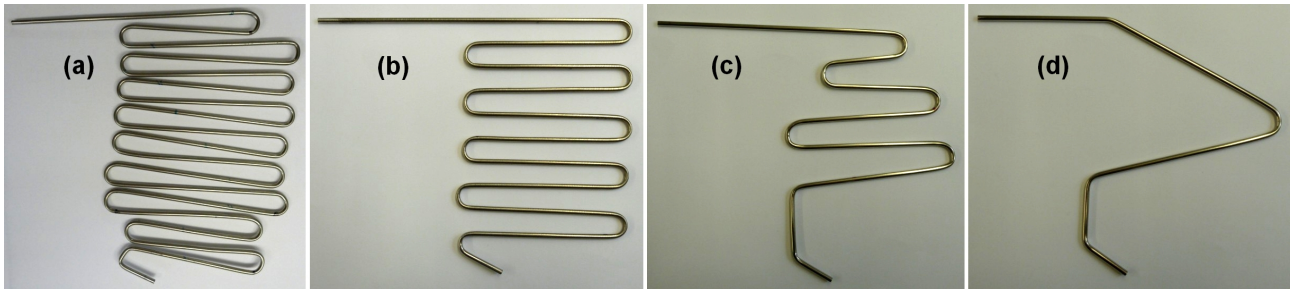


Abb. 4-8: Verwendete Nachreaktionsrohre mit unterschiedlicher Länge ((a): 2000 mm; (b): 1000 mm; (c): 600 mm; (d): 300 mm)

Zur exakten Volumenbestimmung wurden die Rohre mit bündig abschließenden Endverschlüssen versehen und zunächst leer, dann mit Wasser gefüllt gewogen. Die so ermittelten Volumina betragen 6,048 mL bzw. 3,255 mL bzw. 1,787 mL bzw. 0,965 mL. Da die Nachreaktionsstrecke faktisch bereits am Ende der Aufheizstrecke, d. h. am elektrischen Kontakt am Ende des Aufheizrohres beginnt, wurden für die Berechnung der mittleren Verweilzeiten im Nachreaktionsrohr jeweils die Volumina des Endstückes des Aufheizrohres und des Verbindungsstückes zwischen Aufheiz- und Nachreaktionsrohr zum eigentlichen Rohrvolumen addiert. Die so erhaltenen effektiven Volumina der Nachreaktionsrohre betragen 6,085 mL bzw. 3,292 mL bzw. 1,824 mL bzw. 1,002 mL.

### 4.3.3 Isotherme Beheizung

Für die isotherme Beheizung des Nachreaktionsrohres wurde dieses auf eine 15 mm dicke, mit Hilfe einer Temperaturregeleinrichtung isotherm beheizte Aluminiumplatte aufgelegt und durch eine darüberliegende, temperaturbeständige Isoliermatte aus Silikon-schaum und ein darauf platziertes, mit Schrauben befestigtes Blech an diese Aluminiumplatte angedrückt und auf diese Weise gleichzeitig fixiert.

## 4.4 Fluidführung

### 4.4.1 Fluidleitungen, Verbindungen und Ventile

Aufgrund ihrer chemischen Beständigkeit gegenüber den verwendeten Fluiden, ihrer Flexibilität und ihrer einfachen Handhabung wurden zur Führung der Fluidströme, sowie als Verbindungen zwischen Rohrleitungen, vorzugsweise Silikonschläuche verwendet, insbesondere mit einem Außen- bzw. Innendurchmesser von 3 mm bzw. 1 mm. Die

Schlauchverbindungen auf der Druckseite der Pumpe wurden vorsorglich mit Hilfe von herumgewundenen und fest verdrehten Drahtstücken gegen Abrutschen gesichert. Auf die üblicherweise für Schlauchverbindungen eingesetzten Schlauchschellen wurde aufgrund der geringen Durchmesser verzichtet.

Zur Absperrung oder Umleitung der Fluidströme, sowie in entsprechender Stellung als T-Verbinder, wurden kleine Dreiwegehähne, wie sie üblicherweise für medizinische Anwendungen eingesetzt werden, verwendet. Hierzu wurde auf den entsprechenden Zugang eine 1,2-mm-Kanüle mit gekürztem, abgestumpftem Ende aufgesetzt und die anderen zwei Zugänge mit jeweils einem 1,2-mm-Rohrstück versehen, um allseitig eine Schlauchverbindung herstellen zu können. Die Dreiwegehähne sind bis zu einigen 100 kPa druckfest und beinhalten nur ein geringes Flüssigkeitsvolumen. Zudem gelang es vergleichsweise einfach, an ihnen die 1,2-mm-Schlauchanschlussstutzen zu installieren.

Abb. 4-9 zeigt beispielhaft einen Teil der Fluidversorgung. Es ist erkennbar, dass die Dreiwegehähne konstruktionsbedingt aneinandergekoppelt werden können. Weiterhin ist erkennbar, wie die dazugehörigen Verschlusskappen als Fittings für die 1,2-mm-Anschlussrohre verwendet wurden. Hierfür mussten sie am unteren Ende des Dichtkonus durchbohrt werden. Zusätzlich integrierte Stücke unterschiedlicher Silikonschläuche dienten als Dichtungsmaterial bzw. zur Verminderung des Innenvolumens oder zur Vermeidung von Totvolumina.

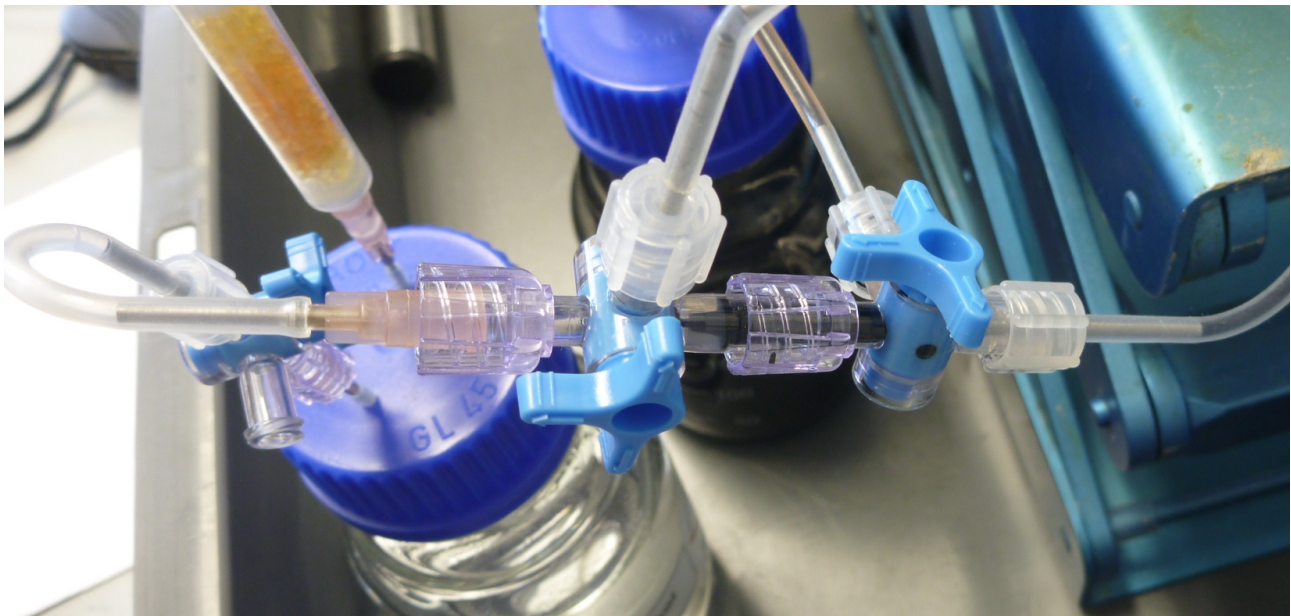


Abb. 4-9: Teil der Fluidversorgung für die Versuchsanlage mit 3 Dreiwegehähnen; im Bild links als Absperrventil, mittig und rechts als miteinander gekoppelte Umschaltventile eingesetzt

#### 4.4.2 Fördereinrichtung

Als Pumpe wurde eine Schlauchpumpe (Ismatec; ISM 796C) eingesetzt. Der Pumpenschlauch war ein Silikonschlauch mit einem Außen- bzw. Innendurchmesser von 3 mm bzw. 1 mm, wie er auch für die Fluidführung verwendet wurde. Damit war es möglich,

unterschiedliche Volumenströme im vorgesehenen Volumenstrom-Bereich von 0,3 mL/min bis 3,0 mL/min (entspricht bei Verwendung des genannten Schlauches 8 % bzw. 80 % der maximalen Pumpendrehzahl) verhältnismäßig genau einzustellen.

#### **4.4.3 Messvorrichtungen**

##### **4.4.3.1 Volumenstrom**

Zur Volumenstrommessung wurde das Einfahrgemisch durch entsprechende Umstellung des Dreiwegeventils DV8 für einen kurzen Zeitraum aus dem Volumenstrom-Messrohr gefördert und die für eine bestimmte Volumenabnahme benötigte Zeit gemessen. Anschließend konnte, bei in alle 3 Richtungen durchlässig geschaltetem DV8, durch Hochziehen des Kolbens der aufgesetzten Spritze das Messrohr wieder gefüllt werden, ohne den Fluidstrom zur Pumpe zu unterbrechen. Diese Vorrichtung wurde jedoch lediglich zur Einstellung der dem gewünschten Volumenstrom entsprechenden Pumpendrehzahl während der Einfahrphase eingesetzt.

Der tatsächliche mittlere Volumenstrom wurde nach Beendigung eines Versuchs durch Wägung der im Auffangbehälter befindlichen Produktdispersion unter Berücksichtigung der maßgeblichen Zeitspanne bestimmt. Hierbei wurde eine Fluidichte von 1,024 g/cm<sup>3</sup> (Dichte von Ethylenglykol bei 140 °C [vdi-2006]) zugrundegelegt.

##### **4.4.3.2 Druck**

Das Druckmessrohr wurde lediglich als Kontrolleinrichtung im Sinne der Betriebssicherheit der Anlage installiert, um möglicherweise auftretende Verstopfungen im Reaktionssystem unmittelbar erkennen zu können. Demzufolge kam es nicht auf eine hohe Messgenauigkeit an. Die Hauptanforderung bestand vielmehr darin, die üblicherweise mit einer Druckänderung verbundenen Fluidströme in die Druckmesseinrichtung hinein bzw. wieder aus ihr heraus auf ein Minimum zu begrenzen. Andernfalls wäre bereits ein verhältnismäßig geringer Druckanstieg mit einer erheblichen temporären Verringerung des Volumenstroms durch das Reaktionssystem verbunden gewesen, der aufgrund des verminderten Wärmebedarfs eine entsprechende Überhitzung des Aufheizrohres sowie eine erhebliche Störung des stationären Zustandes nach sich gezogen hätte, was wiederum die betreffenden Versuchsergebnisse hätte beeinflussen können.

Eine einfache Lösung bestand in der Installation eines am oberen Ende geschlossenen kurzen Druckmessrohres mit sehr geringem Innendurchmesser, das auf dem Prinzip der Luftkomprimierung durch eindringende Flüssigkeit funktionierte. Neben der geringen Flüssigkeitsaufnahme von lediglich ca. 0,02 mL bei 100 kPa Überdruck bestand ein weiterer Vorteil in der nichtlinearen Skala, die es erlaubte, auch vergleichsweise geringe Druckänderungen noch deutlich erkennen zu können. Aufgrund der Verwendung eines Dreiwegehahnes als T-Stück konnte das Druckmessrohr bei Bedarf von der Anlage abgekoppelt werden.

#### 4.4.3.3 Temperatur am Austritt des Aufheizrohres

Das direkt beheizte Aufheizrohr wurde von einem handelsüblichen Labornetzgerät mit wahlweise regelbarer Spannung oder Stromstärke (McPower; Digi 30-5) mit der jeweils benötigten Spannung versorgt. Um regeltechnische Probleme, die aufgrund der möglichen sehr raschen Temperaturänderung und den vergleichsweise langen Reaktionszeiten selbst für das 0,25-mm-Thermoelement zu erwarten waren, zu vermeiden, wurde das Aufheizrohr mit einer konstanten Spannung beaufschlagt. Es zeigte sich, dass bei störungsfreiem stationärem Betrieb und gelegentlicher Nachjustierung der Spannung eine hinreichende Temperaturkonstanz erreicht werden konnte. Der am Gerät vorhandene Spannungs-Feinregulierknopf erwies sich hierfür als absolut notwendig. Eine weitere Voraussetzung für das Erreichen einer konstanten Austrittstemperatur war, dass das Aufheizrohr durch Einbau in ein Gehäuse von äußeren Luftbewegungen (Abzug, vorbeigehende Personen, öffnende und schließende Türen etc.) abgeschirmt war.

Auch die Verbindung zwischen Aufheizrohr und Nachreaktionsrohr wurde mit einer Schlauchverbindung realisiert, um einen geringstmöglichen Wärmeverlust an dieser Stelle zu gewährleisten. Die im Vergleich zu einer Verschraubung sehr schlanke und dennoch hinreichend temperaturbeständige Schlauchverbindung konnte außerdem problemfrei ein Stück weit mit dem Nachreaktionsrohr zusammen in der temperierten Zone zwischen Heizplatte und Isolierschaum platziert werden.

Zur Messung und Einstellung der im Aufheizrohr erreichten Fluidtemperatur war es erforderlich, in die Schlauchverbindung ein Thermoelement zu integrieren, das bis zur elektrischen Kontaktstelle in das Ende des Aufheizrohres ragt. Ein einfaches Durchstechen des Thermoelements durch die Schlauchwand war nicht zielführend, da in den meisten Fällen die Druckfestigkeit bezüglich Fluidaustritt deutlich weniger als 100 kPa betrug. Daher wurde eine Methode zur Herstellung einer zuverlässig bis mehrere 100 kPa dichten Thermoelement-Durchführung durch die Wand des verwendeten Schlauchmaterials entwickelt. Zur Herstellung der Thermoelement-Durchführung wird zunächst PTFE-Band einige Male fest um das Schlauchstück herumgewickelt, die Schlauchwand an der umwickelten Stelle durchstoßen und danach die Durchstichstelle und ein Stück des Thermoelements, zu dessen Fixierung, mit weiterem PTFE-Band umwickelt. Eine solche Verbindung ist in Abb. 4-10(a) dargestellt. Das Thermoelement wurde zum Schutz gegen ein versehentliches Umknicken bei der Handhabung von der Übergangsstelle zur Zuleitung (Abb. 4-10(b)) bis zur Eintrittsstelle (Abb. 4-10(a)) durch eine Schlauchhülle geschützt. Dieser Knickschutz war bei den zunächst verwendeten 0,5-mm-Thermoelementen nicht erforderlich, hatte sich jedoch für die in späteren Projektphasen verwendeten 0,25-mm-Thermoelemente als notwendig erwiesen. Insbesondere unmittelbar an der kritischen Übergangsstelle zur Zuleitung brachen die zunächst ungeschützt eingesetzten Exemplare dieser Thermoelemente bereits bei geringfügigen Belastungen sehr leicht ab.

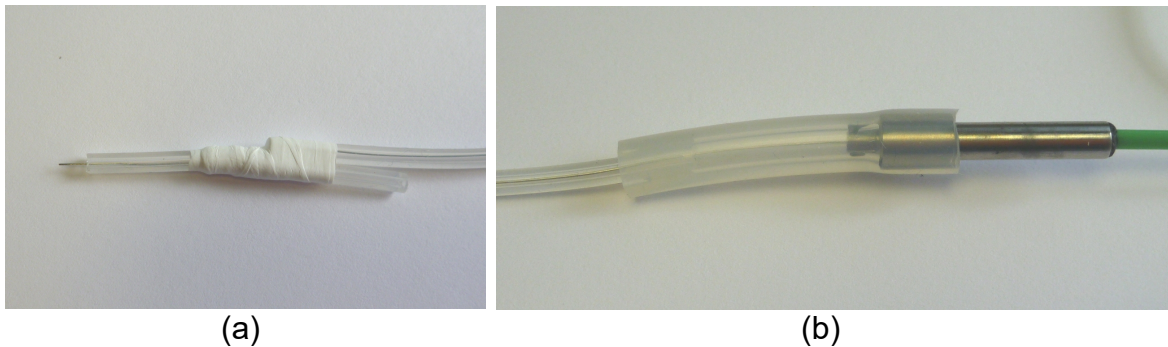


Abb. 4-10: Verbindung zwischen Aufheizrohr und Nachreaktionsrohr mit eingearbeitetem Thermoelement (a) und improvisierter, aber wirksamer Thermoelement-Knickschutz an der Übergangsstelle zur Zuleitung (b)

#### 4.5 Übliche Vorgehensweise beim Betrieb der Kontikat-Anlage

Zur Inbetriebnahme der Versuchsanlage wurden zunächst die Vorratsbehälter mit den benötigten Flüssigkeiten, in der Regel Ethylenglykol als Einfahr"gemisch" und dem jeweiligen Reaktionsgemisch, gefüllt und die erforderlichen Einstellungen an den Dreiwegehähnen vorgenommen, um zunächst das Einfahrgemisch durch die Anlage fördern zu können. Anschließend wurde die Pumpe bei geringer Drehzahl in Betrieb gesetzt und die Heizung für das Nachreaktionsrohr eingeschaltet. Nach Erreichen der konstanten Temperatur an der Heizplatte wurde die Pumpe auf die laut Erfahrungswerten ungefähr benötigte Drehzahl eingestellt, und anschließend die Heizspannung für das Aufheizrohr eingeschaltet und langsam bis zum Erreichen der vorgesehenen Austrittstemperatur erhöht. Mit Hilfe des Volumenstrom-Messrohres wurde, unter Berücksichtigung des Dichteunterschiedes zwischen kaltem und heißem Ethylenglykol, der gewünschte Volumenstrom kontrolliert und eingestellt, wobei ggfs. die Spannung am Aufheizrohr nachzuregulieren war.

Nach erfolgter Einstellung des stationären Zustandes wurde von Einfahr- auf Reaktionsgemisch umgeschaltet und erforderlichenfalls die Spannung am Aufheizrohr etwas nachreguliert. Je nach Volumenstrom und Volumen des verwendeten Nachreaktionsrohres wurde lange genug abgewartet, um von einer weitgehend erfolgten Verdrängung des Einfahrgemisches durch Reaktionsgemisch ausgehen zu können. Dann wurde durch Wechsel des Auffangbehälters die Gewinnung der Produktdispersion eingeleitet. Der Versuch wurde in der Regel bis zur Erschöpfung des Reaktionsgemisches weitergeführt, danach wieder auf Einfahrgemisch umgeschaltet und unmittelbar danach der Auffangbehälter erneut gewechselt. Aus der Gewichtszunahme des zum Auffangen der Produktdispersion verwendeten Auffangbehälters und seiner Verweilzeit am Austritt des Reaktionssystems wurde der genaue mittlere Massenstrom der Produktdispersion errechnet.

In einigen Fällen wurden während des Betriebes die Betriebsbedingungen geändert und die jeweils gebotenen Auffangbehälter-Wechsel vorgenommen. Hierfür wurde für gewöhnlich zweckmäßigerweise eine entsprechend erhöhte Menge Reaktionsgemisch angesetzt.

Nach jedem Versuch wurden, zwecks Reinigung, mit Hilfe einer Spritze abwechselnd Wasser und Luft mit hoher Geschwindigkeit durch das Reaktionssystem hindurchgepresst.



Hierbei wurde regelmäßig in der Anlage hängengebliebenes Material herausgespült.

Das Einfahrgemisch sollte lediglich der Vorgabe genügen, sich im Vergleich mit dem Reaktionsgemisch so zu verhalten, dass nach der Umschaltung auf Reaktionsgemisch keine nennenswerte Nachjustierung bei der Pumpendrehzahl und der Aufheizrohr-Spannung erfolgen musste. Reines Ethylenglykol erfüllte diese Anforderungen in hinreichendem Maße, so dass es von Anfang an als Einfahr"gemisch" verwendet werden konnte.

Die meisten Versuche wurden bei mittleren Verweilzeiten von ca. 10 s im Aufheizrohr und ca. 240 s im Nachreaktionsrohr, bei einem Volumenstrom von ca. 1,5 mL/min durchgeführt.

#### **4.6 Vorgehensweise bei den Batch-Versuchen**

Für die Batch-Versuche wurde das Reaktionsgemisch in ein Reaktionsgefäß gefüllt, in das ein chemisch beständiger Temperatursensor (Thermoelement mit PTFE-Mantel, Firma Omega) sowie ein Zuleitungsrohr für die Spülung mit Stickstoff eingeführt war. Zum Versuchsstart wurde das Reaktionsgefäß in ein auf 160 °C vorgeheiztes Silikonöl-Heizbad eingetaucht und der Inhalt so rasch wie möglich auf 140 °C aufgeheizt. Anschließend wurde die Temperatur im Reaktionsgefäß noch eine jeweils vorgegebene Zeit lang bei ca. 140 °C gehalten. Hierbei zeigte sich ein grundsätzliches Problem bei den Batch-Ansätzen: Um die Reaktionstemperatur ohne besondere Maßnahmen auf einem konstanten Niveau zu halten, musste bei Erreichen des Sollwertes die Temperatur im Heizbad auf wenige °C über diesem Sollwert abgesunken sein. Durch diese Temperaturabsenkung während der Aufheizphase wurde jedoch zwangsläufig die Aufheizgeschwindigkeit für das Reaktionsgemisch verringert.

Als Reaktionsgefäße wurden sowohl gerührte Glas-Rundkolben (für Ansätze von ca. 150 mL) als auch große Reagenzgläser (für Ansätze von ca. 100 mL) verwendet. Letztere ermöglichten ein Erreichen der Solltemperatur in vergleichsweise kurzer Zeit.

## 5 Präparation

### 5.1 Reaktionsgemische

Die verwendeten Reaktionsgemische bestanden in der Hauptsache aus Ethylenglykol, das sowohl als Löse- und Dispergiermittel als auch als Reduktionsmittel fungierte. Weitere Inhaltsstoffe waren sehr feinkörnig dispergierter Kohlenstoff als Trägermaterial, Hexachloroplatinsäure-Hexahydrat (im Folgenden als HPS bezeichnet) und Natriumhydroxid. In einzelnen Fällen wurde probeweise zusätzlich Wasser beigemischt. Als Trägermaterial wurden standardmäßig funktionalisierte CNTs ("oxCNTs") verwendet, in einzelnen Fällen auch der industriell als Trägermaterial gebräuchliche Vulcan-XC-72R-Elektrofluß.

Die oxCNTs waren hergestellt worden durch Behandeln von MWCNTs (Bayer Material Science, BayTubes® C150HP) mit siedender 37-%iger Salzsäure über 5 Stunden zum Herauslösen des enthaltenen Cobalt-Katalysators und evtl. weiterer Verunreinigungen, und anschließend mit siedender konzentrierter Salpetersäure über 5 Stunden, wobei durch partielle Oxidation der CNTs die Bildung von Hydroxyl- und Carboxylgruppen an der Oberfläche der CNTs bewirkt wurde.

Ausgehend von der jeweils ungefähr benötigten Menge Reaktionsgemisch wurde die zur Herstellung eines Reaktionsgemisches mit einem Gehalt von 1,8 g/kg Trägermaterial (entspricht einem Gehalt von 2,0 g/L, wie in vorhergehenden Arbeiten beschrieben [Schlange-2011]) benötigte Menge Trägermaterial berechnet, und daraus die benötigte HPS-Menge für den zu erzielenden Platingehalt des Katalysators berechnet. Hierbei wurde eine mögliche Gewichtsänderung durch Abspaltung oder Umwandlung von funktionellen Gruppen während der Reaktion nicht berücksichtigt. Aus der HPS-Stoffmenge wurde wiederum die benötigte NaOH-Stoffmenge berechnet (s. u.).

Vor dem eigentlichen Ansetzen des Reaktionsgemisches wurden zunächst die verwendeten Feststoffe in Ethylenglykol gelöst bzw. dispergiert. Die betreffenden Prozeduren sind im Folgenden beschrieben.

HPS ist sehr hygroskopisch und kann bereits beim Abwiegen an normaler Raumluft eine deutliche Gewichtszunahme zeigen oder gar zu zerfließen beginnen. Diese Effekte treten naturgemäß besonders stark in Erscheinung, wenn die abzuwiegenden Mengen gering sind. Daher wurde zunächst eine größere Menge HPS rasch in das Wägegefäß gegeben und sofort das Gewicht abgelesen. Durch Zugabe von Ethylenglykol und erneute Wägung wurde eine HPS-Lösung mit bekannter Konzentration erhalten, von der für mehrere Reaktionsgemisch-Ansätze jeweils die der benötigten HPS-Menge entsprechende Lösungsmenge entnommen wurde. Zwischenzeitlich wurde die HPS-Lösung im Kühlschrank aufbewahrt, um mögliche Veränderungen auf ein Minimum zu beschränken. Zwar waren auch nach längerer Lagerung (> 1 Monat) optisch keinerlei Anzeichen einer Veränderung der HPS-Lösungen erkennbar, es zeigte sich jedoch bei einzelnen Versuchen, die aufgrund besonderer Umstände mit mehreren Wochen alten HPS-Lösungen angesetzt worden waren, dass die bei diesen Versuchen abgeschiedene Platinmenge sehr viel geringer war als bei vergleichbaren Versuchen mit bis zu einer Woche gelagerten HPS-Lösungen. Da nicht auszuschließen war, dass bereits in den ersten Tagen eine gewisse Abhängigkeit der Platinabscheidung von der Lagerzeit der HPS-Lösung gegeben ist, wurden in der Folge die HPS-Lösungen für jeden Versuch frisch angesetzt. Hierzu

wurden unterschiedliche Portionen HPS in einem Handschuhsack unter Stickstoff in nummerierte Gläschen mit bekanntem Leergewicht abgefüllt und anschließend erneut gewogen. Zur Herstellung einer erforderlichen Menge Reaktionsgemisch wurden jeweils Proben mit insgesamt annähernd entsprechendem Gewicht ausgewählt und die Mengen der übrigen Zutaten der tatsächlichen HPS-Menge angepasst.

Das jeweils verwendete Trägermaterial wurde zunächst mit Hilfe eines Ultraschall-dispergierers (Firma Bandelin; Sonopuls 2070; mit Sonotrode KE76) in einem 100-mL-Reagenzglas unter Kühlung im Wasserbad fein dispergiert. Die Dispersion wurde mit weiterem Ethylenglykol auf einen genau bekannten Gehalt im Bereich um etwa 5 g/kg verdünnt. Für einen Reaktionsgemisch-Ansatz wurde eine der benötigten Trägermaterialmenge entsprechende Menge dieser Dispersion abgewogen. Obwohl sich die Dispersionen als über Monate stabil erwiesen und kein Einfluss der Lagerzeit auf die Versuchsergebnisse erkennbar war, wurde im Verlauf des Projekts dazu übergegangen, die Menge des für einen Reaktionsgemisch-Ansatz benötigten Trägermaterials für jeden Ansatz gesondert abzuwiegen und zu dispergieren. Der Hauptgrund hierfür war, dass die Dispergierung mehrerer kleinerer Mengen insgesamt mit geringerem Aufwand verbunden war als die einer größeren Menge. Lediglich der in einigen Versuchen verwendete Vulcan-XC-72R-Ruß wurde aufgrund der starken Staubeentwicklung bei der Handhabung nur ein einziges Mal abgewogen, zwecks Herstellung einer stabilen Vordispersion mit bekanntem Gehalt, von der dann für die betreffenden Versuche die jeweils benötigte Menge abgewogen werden konnte.

Zur pH-Einstellung wurden Lösungen von NaOH in Ethylenglykol mit bekanntem NaOH-Gehalt hergestellt. NaOH löst sich in Ethylenglykol nur sehr langsam, so dass die Herstellung der NaOH-Lösungen nur durch Verwendung von feinkörnigem NaOH-Grieß unter mehrstündigem Rühren des Ansatzes gelang. Der exakte NaOH-Gehalt wurde jeweils durch Titration eines Aliquots mit einer HCl-Maßlösung ermittelt. Die zunächst verwendete 1-molare NaOH-Lösung färbte sich innerhalb von Wochen braun, vermutlich aufgrund von alkalisch katalysierten Oxidationsreaktionen des Ethylenglykols mit Luft-sauerstoff. Die braun gefärbte Lösung wurde durch eine verdünntere Lösung (0,2-molar) ersetzt, die sich über die gesamte verbliebene Projektlaufzeit nicht verfärbte. Auf die Verwendung einer wässrigen NaOH-Lösung, wie sie in der vorhergehenden Arbeit [schlange-2011] beschrieben ist, wurde bewusst verzichtet, um einerseits eine mögliche Bildung von Dampfblasen im Reaktionssystem aus einem wasserhaltigen Reaktionsgemisch zu vermeiden, und andererseits wegen des in einigen Publikationen [knupp-2008; lee-2006] beschriebenen unerwünschten Einflusses von Wasser auf die Pt-Partikelgröße.

Zur Herstellung des Reaktionsgemisches wurde eine bekannte Menge HPS in wenig Ethylenglykol gelöst und die berechnete Menge der zuvor bereiteten Trägermaterial-Dispersion unter zwischenzeitlichem Rühren so schnell wie möglich hinzugewogen. Ebenso wurde anschließend mit der NaOH-Lösung verfahren. Ggfs. wurde nun noch eine bestimmte Menge Wasser hinzugefügt und gerührt. Zum Schluss wurde mit reinem Ethylenglykol auf die vorgegebene Gesamtmenge aufgefüllt und das Reaktionsgemisch durch Rühren vollständig durchmischt.

Auf einen Zusatz oberflächenaktiver Substanzen, wie in [sakthivel-2010] für die Aufheizung ähnlicher Reaktionsgemische im Mikrowellenofen als vorteilhaft beschrieben ist, wurde verzichtet, da andere Versuchsergebnisse mit einem kontinuierlich betriebenen



Aufheizrohr und nachgeschaltetem Rohrreaktor [schlange-2011] den Schluss nahelegten, dass bei einer solchen Versuchsanordnung auf einen Zusatz oberflächenaktiver Substanzen verzichtet werden kann.

In den am ICVT getätigten Vorabuntersuchungen wurde entweder wässrige 0,1M-NaOH bis zu einer pH-Wert-Anzeige von ca. 10 zugegeben [schlange-2011], oder mit einer gesättigten Lösung von NaOH in Ethylenglykol ein pH zwischen 10 und 11 eingestellt [sakthivel-2010]. Alternativ kann aus stöchiometrischen Überlegungen der NaOH-Bedarf für die Neutralisation der HPS einerseits, und der bei der Reduktionsreaktion entstehenden  $H^+$ -Ionen andererseits berechnet werden. Bei ersten Versuchen zur Herstellung des Reaktionsgemisches, bei der zunächst eine pH-Wert-Anzeige von 10,0 angestrebt wurde, wurde die verbrauchte NaOH-Menge gemessen. Sie betrug 6,07 mol pro mol HPS. Dieses Verhältnis entspricht annähernd dem Verhältnis der Stoffmenge der insgesamt beteiligten  $H^+$ -Ionen (pro mol HPS 2 aus HPS-Dissoziation und 4 aus Reduktionsreaktion) zur Stoffmenge der HPS.

Für die im Rahmen des Projektes durchgeführten Versuche wurde zunächst in der Regel ein NaOH-HPS-Verhältnis von 6,0 eingestellt, probeweise wurden auch Versuche mit NaOH-HPS-Verhältnissen von 4,0 oder 8,0 durchgeführt. Gegen Projektende wurden Versuche zur systematischen Untersuchung des Einflusses von Aufheiz- und Verweilzeit durchgeführt. Für diese wurde ein NaOH-HPS-Verhältnis von 5,0 gewählt, da die Ergebnisse der bis dahin durchgeführten Versuche den Schluss nahelegten, dass die bei dieser Reaktionsgemisch-Zusammensetzung erzeugten Katalysatoren den Anforderungen an eine möglichst vollständige Pt-Abscheidung auf den Trägermaterial einerseits und einer möglichst gleichmäßigen Verteilung möglichst kleiner Pt-Partikel andererseits besser entsprechen würden als bei NaOH-HPS-Verhältnissen von 4,0 oder 6,0. Für satzweise auf Basis der Polyol-Reduktion hergestellte Pt-CNT-Katalysatoren kamen andere Autoren [aoun-2016] zu demselben Ergebnis.

Dieses Verhältnis gilt, wie aus Versuchsergebnissen aus einigen Versuchen zur Erzeugung von Katalysatoren mit 60 % Pt-Gehalt geschlossen werden kann, vermutlich nur für die Herstellung von Katalysatoren mit 40 % Pt-Gehalt, und muss demzufolge ggfs. für andere Pt-Gehalte jeweils gesondert ermittelt werden.

## **5.2 Katalysatorproben**

### **5.2.1 Abtrennung und Reinigung**

Da der für die Abtrennung und Reinigung der Katalysatoren aus der Produktdispersion erforderliche Aufwand erheblich ist, wurde im Rahmen einer an das Projekt gekoppelten Bachelorarbeit [genthe-2015] untersucht, inwieweit dieser Aufwand durch geschickte Auswahl oder Kombination der üblicherweise angewendeten alternativen Verfahren minimiert werden kann.

Üblicherweise wird die Abtrennung und Reinigung der Katalysatoren entweder mit Hilfe einer Zentrifuge oder einer Vakuumfiltration vorgenommen. Die Waschflüssigkeit muss ein hinreichendes Lösevermögen für die Hauptverunreinigungen Ethylenglykol und NaCl aufweisen und sollte niedrigviskos sein. Wasser erfüllt diese Anforderungen in hohem Maße und wurde daher im Rahmen des Projektes als Standard-Waschflüssigkeit

verwendet.

Mit einer Laborzentrifuge kann grundsätzlich eine rasche Sedimentation des Produktes erreicht werden. Hierbei müssen Drehzahl und Zentrifugationsdauer so gewählt werden, dass das Sediment einerseits fest genug für ein vollständiges Abdekantieren der Flüssigphase ist, andererseits jedoch noch hinreichend locker, um es ohne erheblichen Aufwand in der zugesetzten Waschflüssigkeit wieder vollständig dispergieren zu können [genthe-2015]. Das Redispergieren erwies sich als der problematischste Arbeitsschritt, da eine optische Kontrolle der Dispergierqualität aufgrund der undurchsichtigen Dispersion schwierig ist, es aber andererseits wichtig ist, dass keine Klümpchen übrigbleiben, da die darin eingeschlossenen Verunreinigungen nur langsam in die Waschflüssigkeit übertreten und somit die Waschwirkung beeinträchtigt wird [genthe-2015]. Wird das Redispergieren der Einfachheit halber direkt im Zentrifugierbehälter vorgenommen, muss der Vorgang in den übrigen beteiligten Zentrifugierbehältern, also in mindestens einem weiteren, wiederholt werden. Zudem gelang bei vielen der Produktdispersionen keine vollständige Sedimentation, die überstehende Flüssigphase war mehr oder weniger dunkel gefärbt, z. T. undurchsichtig [genthe-2015]. Die hierdurch verursachten Ausbeuteverluste können allerdings, zumindest für Laborversuche, als unerheblich betrachtet werden.

Problematisch bei der Verwendung einer Laborzentrifuge ist vor Allem die eng begrenzte in einem Arbeitsgang zu bewältigende Flüssigkeitsmenge. Überschreitet diese die Aufnahmekapazität der Zentrifuge, muss die betreffende Dispersion unter entsprechend hohem Aufwand in mehreren Durchgängen zentrifugiert werden.

Bei der Vakuumfiltration durch ein 45-µm-Membranfilter erfolgte stets eine vollständige Abtrennung des Produkts von der Flüssigphase. Das Hauptproblem bei der Filtration bestand in der sehr langen Filtrationsdauer bei der Filtration der primär erhaltenen Produktdispersion in dem vergleichsweise viskosen Ethylenglykol [genthe-2015]. Zwar konnte durch Verdünnung mit Wasser die Filtrationsgeschwindigkeit erhöht werden, doch wurde dieser Effekt durch die entsprechende Zunahme des Dispersionsvolumens mehr oder weniger kompensiert. Um dieses Problem zu umgehen, kann die Primärdispersion zunächst zentrifugiert und die nach Redispergierung des Sediments gewonnene, hauptsächlich aus Waschflüssigkeit mit geringem Glykolanteil bestehende Sekundärdispersion filtriert werden [genthe-2015].

Ein grundsätzliches Problem bei der Filtration und der Waschung des Filterkuchens durch portionsweise Aufgabe frischer Waschflüssigkeit besteht darin, dass der Filterkuchen möglicherweise nicht gleichmäßig durchströmt wird und die Verunreinigungen aus den weniger durchströmten Bereichen entsprechend langsam herausgelöst werden. In der Tat war nach dem Wiederaufrühren eines aufgrund einer Filtratanalyse bereits als weitgehend gereinigt beurteilten Filterkuchens eine erhebliche Erhöhung der Konzentrationen von Verunreinigungen im Filtrat nachweisbar [genthe-2015]. Insbesondere im Falle eines Trockenfallens des Filterkuchens wird dieser aufgrund der darin gebildeten Risse in der Folge sehr ungleichmäßig durchspült werden. Ein mehrfaches zwischenzeitliches Wiederaufrühren des Filterkuchens während der Waschung hatte zwar eine Verbesserung des Waschergebnisses zur Folge, jedoch kam es beim Aufrühren gelegentlich zu einer Beschädigung des empfindlichen Membranfilters durch den verwendeten Spatel [genthe-2015].

Da letztendlich weder die Zentrifugation noch die Filtration noch ihre Kombination in der

beschriebenen Form als vollkommen zufriedenstellend empfunden wurden, wurde eine alternative Methode zur Produktaufbereitung erprobt, bei der auf die Verwendung einer Zentrifuge ganz verzichtet werden kann und die mit geringem Aufwand und zu geringen Kosten sowohl auf laborübliche als auch auf größere Mengen Produktdispersion in Produktionsbetrieben übertragbar ist.

Hierbei wird die primäre Produktdispersion in eine größere Wassermenge eingerührt und der Feststoff über Nacht absitzen gelassen. Nach Abdekantieren der überstehenden Flüssigkeit kann der sehr lockere Sedimentschlamm durch Eingießen von Wasser ohne Weiteres vollständig, d. h. ohne Klumpenbildung, wieder aufgewirbelt werden. Das Absitzenlassen, Abdekantieren und Redispersieren des Sediments wird, je nach gefordertem Reinheitsgrad des Produktes, mehr oder weniger oft wiederholt. Schließlich wird der Sedimentschlamm filtriert und der Filterkuchen, unter Vermeidung eines Trockenfallens mit Rissbildung, noch einige Male mit Wasser gewaschen und schlussendlich in eine Trockenanlage überführt und im Stickstoffstrom getrocknet.

Mit der beschriebenen Methode dauert es zwar in der Regel mehrere Tage bis eine Woche, bis die betreffende Katalysatorprobe zur weiteren Untersuchung zur Verfügung steht, andererseits ist der erforderliche Aufwand äußerst gering. Da für die Hauptreinigungsschritte lediglich jeweils ein größeres Becherglas erforderlich ist und der Arbeitszeitbedarf pro Reinigungsstufe weniger als 10 Minuten umfasst, können problemfrei nahezu beliebig viele Katalysatorproben parallel aufbereitet werden. Die Aufbereitungsmethode kann gleichermaßen für die Reinigung von Produktdispersionen aus diskontinuierlichen Verfahren angewendet werden.

Allerdings sedimentiert der Feststoff in der Regel nicht vollständig. Von einigen 100 mg Katalysator verblieben nach 24-stündiger Sedimentation pro Reinigungsstufe bis zu ca. 10 mg in Form sehr feiner Agglomerate in der überstehenden Flüssigkeit. Bei Sedimentationszeiten im Bereich weniger Stunden war der Anteil des nicht sedimentierten Feststoffs deutlich größer. Die Verluste können im Rahmen von Laborversuchen wahlweise in Kauf genommen oder auf einfache Weise vermieden werden. Hierfür werden die abdekantierten Flüssigkeiten aufbewahrt und gegen Ende des Aufbereitungsvorgangs filtriert. Aufgrund ihres sehr geringen Feststoffgehalts bildet sich dabei kein Filterkuchen nennenswerter Dicke und die Flüssigkeit filtriert rasch, so dass der Zeitbedarf für die Filtration trotz der großen Flüssigkeitsmenge akzeptabel ist, insbesondere wenn die gesammelten Dekantate mehrerer Katalysatorproben in ebenso vielen Filtrationsanlagen parallel filtriert werden können. Nach erfolgter Dekantatfiltration wird dann der jeweils zugehörige Sedimentschlamm durch dieselbe Nutsche filtriert, so dass sich anschließend die gesamte Katalysatorprobe im Filterkuchen befindet.

Sofern diese Methode zur Verlustminimierung angewendet wird, kann der normalerweise mehrtägige Reinigungsvorgang auch innerhalb etwa eines Tages abgeschlossen werden, indem die Sedimentationszeiten auf jeweils ca. 1 Stunde verkürzt werden. In dieser Zeit hat sich bereits der allergrößte Teil des Feststoffs abgesetzt.

Die beschriebene Methode wurde nach ihrer erfolgreichen Erprobung zur Aufarbeitung aller nachfolgend erzeugten Katalysatordispersionen herangezogen. Sie erwies sich als gleichermaßen geeignet für Pt-Katalysatoren auf oxCNT-Trägermaterial und auf Vulcan-XC-72R-Trägermaterial.

### **5.2.2 Trocknung und Zerkleinerung**

Da Pt-C-Katalysatoren erfahrungsgemäß bei höherer Temperatur zur Selbstentzündung neigen, insbesondere falls unbeabsichtigterweise noch Ethylenglykol-Rückstände in ihnen enthalten sein sollten, wurden sämtliche im Rahmen des Projektes hergestellten Katalysatorproben nach der Reinigung in einen länglichen Glasbehälter überführt, der mit einem Aufsatz zur Hindurchleitung von Stickstoff versehen war, und dieser Behälter in einem Thermostaten auf 75 °C erwärmt. Der getrocknete Filterkuchen wurde anschließend mit Hilfe eines Pistills zerkleinert. Hierzu wurde er anfangs in einen Achatmörser überführt. Aufgrund der zahlreichen beim Abplatzen aus dem Mörser herausgeschleuderten Produktpartikel, die vom (vor der Prozedur sorgfältig gesäuberten) Labortisch wieder in den Mörser zurückgeführt werden mussten, wurde eine Verbesserung des Verfahrens angestrebt. Die bis zum Projektende angewendete Methode bestand darin, den feuchten Filterkuchen in ein dickwandiges Zentrifugenglas zu überführen, das direkt als Trockenbehälter in den Thermostaten eingehängt wurde. Nach erfolgter Trocknung konnte das Zentrifugenglas aufgrund seiner unten abgerundeten Form als Mörser verwendet werden. Hierfür wurde es mit einer Silikonfolie überspannt, die im Zentrum durchbohrt war. Durch die Bohrung konnte ein dicker, am Ende passend zum Zentrifugenglasboden abgerundeter Edelstahlstab eingeführt und als Pistill verwendet werden. Auf diese Weise wurde gewährleistet, dass keine Produktpartikel aus dem Gefäß herausspringen konnten. Durch die Verwendung ein und desselben Gefäßes für Trocknung und Zerkleinerung konnten sowohl der Arbeitsaufwand als auch Verluste an Probenmaterial minimiert werden.

### **5.2.3 Ausbeutebestimmung**

Die zerkleinerten Proben wurden jeweils in ein tariertes Probengläschen gefüllt und zwecks Bestimmung der Ausbeute gewogen. Durch Wiegen der beteiligten Gerätschaften vor und nach der anschließenden Reinigung wurden an den Gerätschaften verbliebene Katalysatorreste berücksichtigt. Zur Berechnung der Ausbeute wurde jeweils die gemessene Menge Produktdispersion zugrundegelegt, unter Berücksichtigung ihres Gehaltes an Trägermaterial und des gemessenen Platingehaltes des Produktes. Hierbei wurde davon ausgegangen, dass der Gehalt an Trägermaterial in der Produktdispersion dem aus den Einwaagen berechneten Gehalt an Trägermaterial im Reaktionsgemisch entspricht. In der Regel wurden Ausbeuten im Bereich zwischen 85 % und 90 % erzielt, in einigen Fällen jedoch deutlich weniger. Da das Trägermaterial im Verlauf der Pt-Anlagerung möglicherweise in nennenswertem Umfang funktionelle Gruppen abspaltet, könnten die tatsächlichen Ausbeuten entsprechend größer sein als die berechneten Werte.

### **5.3 Probenträger für die Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)**

Für die Präparation der TEM-Proben wurde wie folgt verfahren: Einige Krumen der Probe (ca. 1...3 mg) wurden in einem Probengläschen mit wenigen mL Isopropanol versetzt und das verschlossene Probengläschen 1 min lang im Ultraschallbad (Bandelin; Sonorex Super) behandelt. Anschließend war ein geringer Anteil der Probe mehr oder weniger fein dispergiert. Zur Sedimentation der gröberen Feststoffanteile wurde die Dispersion einige Stunden lang stehen gelassen und anschließend der Probenträger (PLANO GmbH; Wetzlar; S162-3; Formvar/Kohle film auf 3.05 mm Cu) mit einer Pinzette gefasst und zur

Benetzung kurz durch die überstehende Dispersion hindurchgezogen, wonach sich eine sichtbare Flüssigkeitslinse auf dem Metallgitterchen befand. Das Metallgitterchen wurde zur raschen Trocknung für einige Minuten mit der Pinzette in einen mäßig starken Stickstoffstrom gehalten und war danach für die Einbringung in das TEM-Gerät fertiggestellt.

## 6 Charakterisierung

### 6.1 Platingehalt der Katalysatoren

Der Platingehalt der Katalysatorproben wurde mit Hilfe der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) bestimmt (Mettler; TGA 860; 50 ml/min Luft; 20 K/min bis 900 °C). Die bei Erreichen der Endtemperatur verbliebene Probenmasse wurde durch die Probenmasse dividiert, die bei einer vorgegebenen Temperatur  $T_{100\%}$  noch vorhanden war, und die als 100 % der Trockenmasse der Probe angenommen wurde. Bei sinnvoller Wahl von  $T_{100\%}$  sollte das Ergebnis der auf die Trockenmasse bezogene Platingehalt der Probe sein.

Da Kohlenstoffe üblicherweise adsorbiertes Wasser enthalten können, andererseits die Abspaltung funktioneller Gruppen von hydroxylierten und carboxylierten CNTs erst oberhalb von 200 °C beginnt, wurde  $T_{100\%}$  unter Zugrundelegung der von den ersten 4 verfügbaren Proben ermittelten TGA-Kurven als 180 °C festgesetzt. Hierbei erwies es sich als hilfreich, dass zwei der Proben, wie aus den betreffenden TGA-Kurven hervorging, offenbar nur sehr unzureichend getrocknet worden waren, was auf die anfangs gegebene mangelnde Erfahrung in der Aufarbeitung der Katalysatorproben zurückgeführt werden kann. Aufgrund des hohen Wassergehaltes der betreffenden Proben war die Wasserdesorption eindeutig identifizierbar. Sie war bei einer Temperatur von ca. 150 °C bzw. 160 °C beendet, wobei im Anschluss an die erfolgte Wasserabgabe die TGA-Kurve bis zu einer Temperatur von ca. 190 °C bzw. 220 °C annähernd waagrecht verlief. Diese Befunde bestätigten die Richtigkeit der Wahl der  $T_{100\%}$ -Temperatur von 180 °C.

Um zu untersuchen, welchen Einfluss auf das Ergebnis eine alternative Wahl von  $T_{100\%}$  gehabt hätte, wurde anhand von 10 wahllos herausgegriffenen Exemplaren der bis Projektende gewonnenen TGA-Kurven ermittelt, welche Ergebnisse jeweils bei einer um 30 °C nach oben oder unten abweichenden  $T_{100\%}$  berechnet worden wären. Die relative Abweichung war jeweils gering, sie betrug im Mittel für eine  $T_{100\%}$  von 150 °C -0,7 % und für eine  $T_{100\%}$  von 210 °C +1,1 %.

### 6.2 Platin-Partikelgröße und spezifische Oberfläche

#### 6.2.1 Methoden

Eine große spezifische Oberfläche der aktiven Komponente ist eine der Grundvoraussetzungen für eine hohe Aktivität eines Katalysators. Die spezifische Oberfläche von Platinpartikeln lässt sich auf unterschiedliche Weise messen. Im Rahmen des Kontikat-Projekts wurden folgende Methoden angewendet:

- Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM): Anhand von TEM-Aufnahmen mit hinreichender Vergrößerung wurde, soweit sinnvoll, für alle Proben jeweils die Größe einer großen Zahl einzelner Partikel bestimmt. Die berechneten Oberflächen und Volumina der einzelnen Partikel wurden jeweils summiert und diese Summen zur Berechnung der spezifischen Oberfläche herangezogen.
- Chemisorptionsmessungen: Mit Hilfe der pulsweisen Chemisorption konnte an einzelnen Proben direkt, ohne Umweg über die Partikelgröße, die spezifische Oberfläche des im Katalysator enthaltenen Platins gemessen werden.
- Röntgendiffraktometrie (XRD): Mit Hilfe der XRD wurde an einzelnen Proben mit

Hilfe der Scherrer-Gleichung [allmann-2003] die mittlere Pt-Partikelgröße bestimmt und aus dieser die spezifische Oberfläche errechnet.

Im Folgenden ist, soweit nicht anders angegeben, unter "Pt-Partikeldurchmesser" jeweils der Durchmesser einer Kugel, die das gleiche Volumen wie das Partikel aufweist, gemeint.

### **6.2.2 Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)**

Anhand von TEM-Aufnahmen mit hinreichender Vergrößerung (angefertigt mit JEM 2100, Firma Jeol, 160 kV) wurde, soweit sinnvoll, für alle Proben jeweils die Größe einer großen Zahl einzelner Partikel bestimmt. Die berechneten Oberflächen und Volumina der einzelnen Partikel wurden jeweils summiert und diese Summen zur Berechnung der spezifischen Oberfläche herangezogen.

Ein Vorteil dieser Methode besteht darin, dass hiermit auch die Partikelgrößenverteilung erfasst wird. Hinzu kommt, dass aufgrund der Berücksichtigung von Oberfläche und Volumen jedes einzelnen Partikels zumindest im Prinzip ein richtiger Wert für die spezifische Oberfläche ermittelt werden kann, was durch Bestimmung lediglich der mittleren Partikelgröße nicht möglich ist.

Zur Bestimmung der einzelnen Partikelgrößen wurden TEM-Aufnahmen mit vergleichsweise hoher Vergrößerung und gutem Kontrast ausgewählt, die im Idealfall einzelne CNT-Fasern bzw. Rußpartikel abbildeten. In der Regel waren jedoch mehrere Fasern bzw. Rußpartikel teilweise übereinandergelagert oder ragten teilweise annähernd senkrecht aus der Bildebene heraus. In diesen Fällen, sowie an den Stellen, an denen mehrere Fasern oder Rußpartikel übereinander lagen, ist für jedes betreffende Pt-Partikelabbild von einer erhöhten Wahrscheinlichkeit dafür auszugehen, dass dieses Pt-Partikelabbild nicht ein einzelnes Pt-Partikel, sondern mehrere übereinander angeordnete Pt-Partikel abbildet. Daher wurden in den TEM-Aufnahmen nur diejenigen Pt-Partikel berücksichtigt, die auf mehr oder weniger parallel zur Bildebene angeordneten Anteilen des Trägermaterials abgeschieden waren, die keine Überschneidungen mit weiterem Trägermaterial aufwiesen.

Zur Bestimmung der Partikelgröße wurde mit Hilfe des hierfür konzipierten Freeware-Programmes Lince (<http://www.mawi.tu-darmstadt.de/media/naw/software/Lince242e.exe>) jeweils durch entsprechende Markierung von zwei Endpunkten eine Strecke generiert, die nach Dafürhalten der ausführenden Person in etwa dem Durchmesser einer Kugel mit dem entsprechenden Oberflächen-Volumen-Verhältnis entspricht. Eine Schwäche der Partikelgrößenbestimmung per TEM-Aufnahme besteht darin, dass es hierfür zur Zeit keine exakt und unwillkürlich anwendbare und gleichzeitig praktikable Verfahrensvorschrift gibt. Hinzu kommt, dass ein TEM-Partikelabbild lediglich einen Schattenwurf des betreffenden Partikels darstellt, und daher Rückschlüsse auf die räumliche Ausdehnung des Partikels senkrecht zur Bildebene nur sehr eingeschränkt möglich sind.

Aus dem großen Anteil von annähernd kreisförmigen und dem weitgehenden Fehlen von verzweigten Partikelabbildern lässt sich jedoch für den größten Anteil der Partikel auf eine im Wesentlichen einfache Form schließen, die näherungsweise mehr oder weniger gedehnten oder gestauchten Kugeln (Rotationsellipsoiden) entsprechen.

Aus Abb. 6-1 ist erkennbar, welche Partikelabbilder typischerweise auftreten. Wie oben

erwähnt, wären für eine Partikelgrößenanalyse alle Bereiche, in denen mehrere CNT-Fasern übereinanderliegen, nicht zu berücksichtigen.

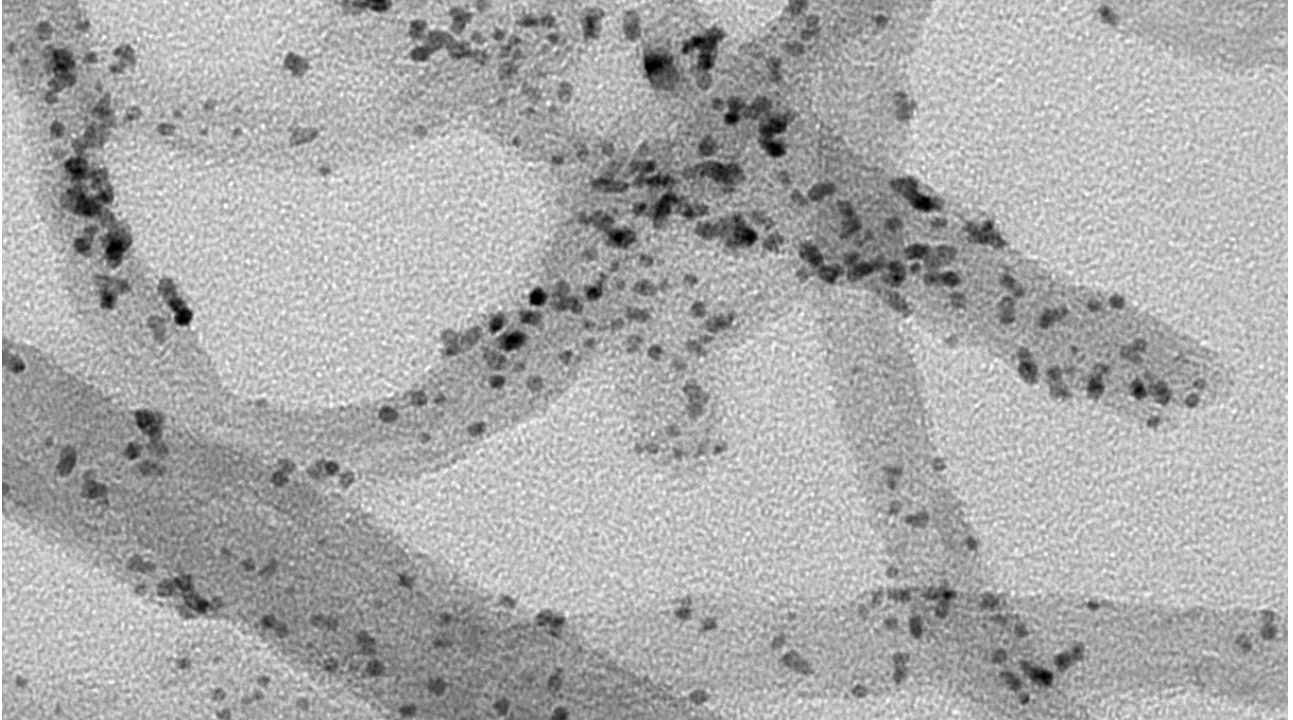


Abb. 6-1: Typisches Beispiel für eine TEM-Aufnahme mit hoher Vergrößerung, wie sie zur Partikelgrößenbestimmung herangezogen werden könnte.

Aus Abb. 6-1 geht hervor, dass nicht in jedem Fall eine klare Grenze zwischen Partikel und Umgebung erkennbar ist. Zudem könnten sehr kleine Partikel existieren, die vom Hintergrundrauschen nicht mehr unterscheidbar sind, oder andererseits durch das Hintergrundrauschen Abbilder besonders kleiner Partikel vorgetäuscht werden.

Für längliche Partikelschatten wurde auf Basis einer Modellannahme, bei der das Partikel als in der Bildebene liegender Zylinder mit beidseitig angefügter Halbkugel betrachtet wird, gezeigt, dass hierfür eine gute Methode zur Konstruierung eines äquivalenten Kugeldurchmessers darin besteht, die Diagonale für den zylindrischen Teil einzuzichnen. Durch Modellrechnungen konnte gezeigt werden, dass bei Anwendung dieser Methode zwar mit zunehmendem Länge-Durchmesser-Verhältnis die Abweichungen von Oberfläche und Volumen der äquivalenten Kugel von den Werten des Modellkörpers rasch zunehmen, das Oberfläche-Volumen-Verhältnis der äquivalenten Kugel jedoch nur verhältnismäßig geringfügig von dem des Modellkörpers abweicht. Die Abweichung des Oberfläche-Volumen-Verhältnisses beträgt für den beschriebenen Modellkörper bis zu einem Länge-Durchmesser-Verhältnis von 2 weniger als 10 %. Abbilder mit größerem Länge-Durchmesser-Verhältnis sind in den TEM-Aufnahmen selten und wurden ggfs. als mehrere aneinandergereihte Partikel betrachtet.

Die Partikelgrößenbestimmungen wurden unter der Vorgabe durchgeführt, länglich geformte Partikelabbilder so weit wie möglich als Zylinder mit aufgesetzten Halbkugeln zu



betrachten und die den äquivalenten Kugeldurchmesser repräsentierende Strecke dem Modell entsprechend zu generieren.

Um die TEM-gestützte Partikelgrößenbestimmung weiter zu verbessern, wurde dieses Thema im Rahmen einer Bachelorarbeit näher untersucht. Hierbei wurden auch Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei mehreren Auswertungen durch ein und dieselbe Person, sowie bei Auswertungen durch verschiedene Personen durchgeführt. Diese Bachelorarbeit war jedoch zur Zeit der Erstellung dieses Abschlussberichtes noch nicht fertiggestellt, so dass ihre Ergebnisse weder bei der angewendeten Methode zur Partikelgrößenbestimmung noch in diesem Bericht in vollem Umfang berücksichtigt werden konnten.

Für die Bestimmung der Pt-Partikeldurchmesser wurden in der Regel je Probe mindestens einige 100 Partikel herangezogen. Für einige Proben waren jedoch zunächst an nur vergleichsweise wenigen Partikelabbildern die Abmessungen bestimmt worden. Später wurde anhand weiterer Partikelabbilder eine zweite Partikelgrößenbestimmung vorgenommen. In Tab. 6-1 sind für die betreffenden 3 Proben die Anzahl der im ersten und zweiten Durchgang berücksichtigten Partikel, sowie die im jeweiligen Durchgang ermittelten mittleren Partikeldurchmesser und der gewichtete Mittelwert aus beiden Werten. Die aufgeführten Zahlenwerte vermitteln einen Eindruck von der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aus der TEM-gestützten Pt-Partikelgrößenbestimmung.

| Probe | n1  | n2  | D1 [nm] | D2 [nm] | D1+2 [nm] |
|-------|-----|-----|---------|---------|-----------|
| 34P   | 74  | 78  | 2,14    | 2,24    | 2,19      |
| 36R   | 89  | 138 | 2,30    | 2,35    | 2,33      |
| 36U   | 140 | 164 | 2,44    | 2,35    | 2,39      |

Tab. 6-1: Vergleich der Ergebnisse aus jeweils 2 TEM-gestützten Messungen (Indizes 1 bzw. 2) des mittleren Partikeldurchmessers D (n: Anzahl der zur betr. Messung herangezogenen Partikelabbilder)

### 6.2.3 Chemisorption

Das Prinzip der gepulsten Chemisorptionsmessung besteht darin, dass eine zuvor durch Ausheizen sorbierter Verunreinigungen konditionierte Materialprobe von einem inerten Trägergas stetig durchströmt wird, in das in regelmäßigen Abständen eine genau bekannte Menge eines zu sorbierenden Gases eingeschleust wird. Mit Hilfe eines geeigneten Detektors wird die nach Durchströmen der Probe verbliebene, nicht sorbierte Restmenge des zu sorbierenden Gases bestimmt. Nach Sättigung der Probe erhält man vom Detektor Signale gleichbleibender Größe, die zur Pulsmenge des zu sorbierenden Gases ins Verhältnis gesetzt werden können, so dass aus den summierten Differenzen der Signalgrößen vor Sättigung und nach Sättigung die sorbierte Menge bestimmt werden kann.

Aus der pro Masse aktiver Substanz sorbierten Gasmenge und der betreffenden Stöchiometrie lässt sich wiederum bei Kenntnis der Stoffmenge der aktiven Substanz pro

Oberflächeneinheit die aktive Oberfläche berechnen, und hieraus unter Berücksichtigung der Dichte der aktiven Substanz der äquivalente Durchmesser für kugelförmige Partikel der aktiven Substanz, unter der Annahme, dass alle Partikel die gleiche Größe aufweisen. Aufgrund der gegebenen Partikelgrößenverteilung unterscheidet sich dieser Wert zwangsläufig mehr oder weniger stark von der tatsächlichen mittleren Partikelgröße.

Während der Messungen zeigte sich, dass die jeweils als Sorptionsgas verwendeten Gase Wasserstoff und Kohlenmonoxid vom ersten Durchlauf eines Gaspulses durch die Probe an über den gesamten Messvorgang hinweg mit einer nicht vernachlässigbaren Desorptionsrate von der Probe desorbierten. Dieser Umstand ist in der Bedienungsanleitung für das verwendete Chemisorptionsgerät nicht beschrieben oder berücksichtigt, so dass es erforderlich wurde, eine Form der Bedienung und Auswertung zu entwickeln, bei der die auftretenden Desorptionseffekte in einer Weise berücksichtigt werden, dass sie das Messergebnis nicht mehr verfälschen. Die auf Basis von Modellrechnungen entwickelte Mess- und Auswertemethode wurde im Folgenden auf die durchgeführten Puls-Chemisorptionsmessungen angewendet. Eine Veröffentlichung zu diesem Thema ist vorgesehen.

Die Chemisorptionsmessungen wurden mit einem BELCAT-M (Firma BEL Japan, Inc) durchgeführt, mit CO als zu adsorbierender Gaskomponente.

#### **6.2.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)**

Für das zur Verfügung stehende XRD-Gerät (Siemens; D5000 Kristalloflex; Theta/2Theta-Modus; Co-K<sub>alpha</sub>, 0,1789 nm; 40 kV; 40 nA) wären idealerweise Probenmengen von mehreren g erforderlich gewesen. Pro Versuch waren jedoch lediglich einige 100 mg Probe gewonnen worden. In einigen Fällen, bei denen, zumeist aufgrund einer Störung, der Versuch vorzeitig beendet wurde, war die Probenmenge sogar deutlich geringer.

Dennoch wurden einige der Proben versuchsweise mit dem XRD-Gerät vermessen und mit Hilfe der bekannten Scherrer-Gleichung aus der Halbwertbreite des Pt-(111)-Peaks die mittlere Partikelgröße berechnet.

#### **6.2.5 Methodenvergleich**

Aufgrund der unterschiedlichen Ermittlungsmethoden sind die mit Hilfe der einzelnen Methoden bestimmten Partikelgrößen nicht ohne Weiteres miteinander vergleichbar. Bei der Chemisorptionsmessung wird zunächst die Oberfläche der Pt-Partikel bestimmt, und hieraus unter Berücksichtigung der betreffenden Pt-Masse ein Durchmesser für kugelförmige Pt-Partikel uniformer Größe berechnet. Dieser Durchmesser unterscheidet sich in der Regel mehr oder weniger vom mittleren Durchmesser einer Anzahl Partikel gleicher Gesamtmasse, deren Durchmesser uneinheitlich sind. Somit sind Unterschiede zwischen den per TEM und per Chemisorptionsmessung bestimmten Pt-Partikeldurchmessern in jedem Fall zu erwarten. Bei den mit der Scherrer-Gleichung aus XRD-Messdaten näherungsweise ermittelten Pt-Partikeldurchmessern handelt es sich um mittlere Partikelgrößen [allmann-2003], somit sollten diese Werte mit den entsprechenden per TEM bestimmten Pt-Partikeldurchmessern einigermaßen übereinstimmen oder zumindest korrelieren.

Tab. 6-2 vermittelt einen Vergleich der mit Hilfe der genannten Methoden ermittelten mittleren Pt-Partikeldurchmesser.

| Probe | mittlere Pt-Partikeldurchmesser [nm] |     |             |
|-------|--------------------------------------|-----|-------------|
|       | TEM                                  | XRD | Chemisorpt. |
| 17    | 2,5                                  |     | 3,13; 3,94  |
| 18    | 1,87                                 |     | 3,60; 3,67  |
| 19    | 2,62                                 | 3,7 | 3,90; 6,28  |
| 20    | 2,16                                 | 3,6 | 2,75        |
| 22    | 2,27                                 | 4,1 |             |
| 23    | 1,84                                 | 4,2 |             |
| 24    | 2,12                                 | 3,7 | 3,64        |
| 25    | 2,03                                 | 2,4 | 4,67        |

Tab. 6-2: Vergleich der mit unterschiedlichen Methoden ermittelten mittleren Pt-Partikeldurchmesser

Im Vergleich mit den TEM-Ergebnissen sind die per XRD bestimmten Pt-Partikeldurchmesser fast durchweg erheblich größer. Eine Korrelation zwischen den mit beiden Methoden ermittelten Werten ist nicht erkennbar. Allerdings mussten, wie erwähnt, die XRD-Messungen mit verhältnismäßig geringen Mengen Probenmaterial durchgeführt werden, so dass die betreffenden Ergebnisse eine entsprechend geringe Genauigkeit aufweisen.

Die Chemisorptionsmessungen wurden z.T. mehrmals mit ein und derselben Probe durchgeführt, wobei die gemessene spezifische Oberfläche, z. T. erheblich, ab- und der daraus berechnete mittlere Partikeldurchmesser entsprechend zunahm. Möglicherweise findet bei der, vor jeder Messung durchgeführten, Vorbehandlung der Proben mit Wasserstoff bei 350 °C eine Oberflächenverringerng durch Zusammenlagerung kleiner Partikel zu größeren statt. Diese Vermutung konnte im Rahmen des Projekts nicht mehr überprüft werden, da die betreffenden Probenanteile bereits bei der Reinigung der Probenröhrchen verloren gegangen waren. Durch entsprechende Berechnungen konnte zwar gezeigt werden, dass Partikel mit einer Größenverteilung bei gleicher spezifischer Gesamtoberfläche einen kleineren mittleren Durchmesser aufweisen als Partikel uniformer Größe, der Unterschied aber nicht groß genug wäre, um allein hieraus die erheblichen Unterschiede in den per Chemisorption einerseits und den per TEM andererseits ermittelten Pt-Partikeldurchmessern begründen zu können.

Ein Vergleich der mit beiden Methoden ermittelten spezifischen Oberflächen (jeweils bezogen auf die Masse des Pt-Anteils) zeigt folgerichtig, dass die mit der Chemisorption gemessenen spezifischen Oberflächen erheblich geringer sind als die aus den TEM-Aufnahmen bestimmten, wie aus Tab. 6-3 hervorgeht.

| Probe | spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g] |             |
|-------|--------------------------------------------|-------------|
|       | TEM                                        | Chemisorpt. |
| 17    | 90                                         | 45; 36      |
| 18    | 116                                        | 39; 38      |
| 19    | 93                                         | 36; 22      |
| 20    | 101                                        | 51          |
| 22    | 92                                         |             |
| 23    | 128                                        |             |
| 24    | 102                                        | 38          |
| 25    | 108                                        | 30          |

Tab. 6-3: Vergleich der Basis von TEM-Aufnahmen und von Chemisorptionsmessungen ermittelten spezifischen Oberflächen, jeweils bezogen auf die Masse der Pt-Partikel

Da von allen angewandten Methoden zur Bestimmung der Partikelgrößen bzw. spezifischen Oberflächen die Auswertung der TEM-Aufnahmen aufgrund der direkten Sichtbarkeit der Partikel im konkreten Fall als das am wenigsten fehlerträchtige Verfahren angesehen wird, wurden die Ergebnisse der anderen Verfahren für die Auswertung nicht berücksichtigt.

### 6.3 Räumliche Verteilung der Platinpartikel auf dem Trägermaterial

Bei der heterogenen Katalyse müssen die Moleküle der einzelnen Reaktanden aus der homogenen Lösung heraus durch Diffusion zur Oberfläche des katalytisch aktiven Materials gelangen. Daher wird, insbesondere bei einer hohen katalytischen Aktivität dieses Materials, die Reaktionsgeschwindigkeit durch kurze Diffusionswege erhöht. Da der mittlere Diffusionsweg für Moleküle in homogener Lösung zu den Katalysatorpartikeln mit steigendem Grad der Ungleichverteilung der Katalysatorpartikel größer wird, ist eine möglichst gleichmäßige räumliche Verteilung der Katalysatorpartikel anzustreben.

Zur Bewertung des Grades der räumlichen Gleichverteilung der Platinpartikel wurden transmissionselektronenmikroskopische (TEM-) Aufnahmen der Katalysatorproben herangezogen. Hierzu waren Aufnahmen mit vergleichsweise geringer Vergrößerung, die jeweils einen Bereich von einigen 100 bis ca. 1000 nm abbildeten, besonders geeignet.

Da die TEM-Aufnahmen der einzelnen Katalysatorproben häufig ein sehr uneinheitliches Bild der Pt-Partikelverteilung vermitteln, war eine einfache Bewertung der Pt-Partikelverteilung nicht möglich. Statt dessen wurden jeweils alle TEM-Aufnahmen einer Probe, die aufgrund eines nicht zu großen Vergrößerungsfaktors einen hinreichenden Überblick vermittelten, zunächst einzeln nach einem einfachen 5-stufigen Schema (von 0 = sehr gleichmäßig verteilt bis 4 = größtenteils in Anhäufungen konzentriert) bewertet. Der

Mittelwert aus den Ergebnissen der Einzelbewertungen wird im Folgenden als Gleichverteilungszahl GVZ bezeichnet. Aufgrund der erheblichen Streuungen der Einzelbewertungen bei nahezu allen Proben, und der entsprechend hohen Standardabweichungen (im Mittel ca.  $\pm 0,8$ ), sind Vergleiche der Ergebnisse miteinander mit entsprechender Skepsis zu betrachten.

## 7 Versuche und Ergebnisse

### 7.1 Erste Betriebserfahrungen und Änderungen an der Versuchsanlage

Die erste Versuchsphase war dadurch gekennzeichnet, dass sowohl die Versuchsanlage als auch die Verfahren zum Ansetzen des Reaktionsgemisches und zur Aufarbeitung der Produktdispersionen noch nicht ausgereift waren und z. T. mehrfach an zwischenzeitlich neu gewonnene Erkenntnisse bzw. Betriebserfahrungen angepasst wurden. Die in dieser Entwicklungsphase gewonnenen Versuchsergebnisse sind daher mit einem gewissen Vorbehalt zu betrachten. Folgerichtig wurden in der Regel vor Allem die Ergebnisse der Versuche betrachtet, die in der nachfolgenden Projektphase durchgeführt wurden.

Die Anlage wurde zunächst mit dem 0,8-mm-Aufheizrohr und dem 0,5-mm-Thermoelement betrieben. Diese Versuche wurden sämtlich mit dem 1000-mm-Nachreaktionsrohr und normalerweise bei einem Volumenstrom von ca. 1,5 mL/min durchgeführt, was mittleren Verweilzeiten von ca. 10 s im Aufheizrohr und ca. 120 s im Nachreaktionsrohr entspricht. Bei den durchgeführten Versuchen traten z. T. Druckerhöhungen in unregelmäßigen Abständen auf, die offenbar durch Verstopfungen durch agglomerierten Feststoff verursacht wurden. In der Regel konnten die Verstopfungen durch kräftiges Klopfen an der Anlage beseitigt werden, sofern sie sich nicht rasch von selbst wieder lösten. Zwar musste nur wenige Male ein Versuch aufgrund besonders hartnäckiger Verstopfungen abgebrochen werden, jedoch muss in jedem Fall davon ausgegangen werden, dass durch die Verstopfungen jeweils eine zeitweilige erhebliche Beeinträchtigung des stationären Zustandes bewirkt worden ist.

Die in der Versuchsanlage gebildeten Feststoffagglomerate waren vergleichsweise grobkörnig, wie in Abb. 7-1 dargestellt ist. Diese Agglomerate bilden sich, wie durch einen entsprechenden Versuch gezeigt werden konnte, nicht, wenn die Versuchsanlage mit einer CNT-Dispersion ohne Zusatz von Hexachloroplatinsäure betrieben wird.



Abb. 7-1: Agglomeriertes Produkt an der Wandung des Auffangbehälters (Durchmesser des Auffangbehälters ca. 33 mm)

Fernerhin wurde beobachtet, dass zeitweilig am Austritt des Nachreaktionsrohres klare und feststoffhaltige Flüssigkeit im Wechsel austraten (s. Abb. 7-2). Dies ist vermutlich

darauf zurückzuführen, dass immer wieder größere Agglomerate kurzzeitig im Reaktionssystem hängenbleiben und so lange von Flüssigkeit durchströmt werden, bis sie durch den steigenden Druck auf der Anströmseite in Form eines längeren Pfropfens losgerissen werden und sich in dieser Form bis zum Ausgang des Reaktionssystems weiterbewegen.



Abb. 7-2: Aus dem Nachreaktionsrohr zwischenzeitlich austretende klare Flüssigkeit, gefolgt von feststoffhaltiger Dispersion

Versuchsweise wurden einige Versuche mit unbeheiztem Aufheizrohr durchgeführt. Es traten hierbei keinerlei Verstopfungserscheinungen bzw. Austritte feststofffreier Flüssigkeitsbereiche auf, was die naheliegende Vermutung stützt, dass die Verstopfungen bzw. die Bildung von Feststoffpfropfen und feststofffreien Bereichen lediglich im engen Spalt zwischen dem Thermoelement und dem Ende des Aufheizrohres stattfanden. Zudem lässt sich aus dieser Beobachtung schließen, dass die Bildung der Feststoffagglomerate zumindest teilweise bereits während der nur 10 s dauernden Aufheizphase im Aufheizrohr stattfindet.

Nach dem Austausch des 0,8-mm-Aufheizrohres gegen das 1,0-mm-Aufheizrohr traten Verstopfungserscheinungen nur noch in wenigen Fällen und mit vergleichsweise geringen Vordruckerhöhungen auf. Nachdem zusätzlich das 0,5-mm-Thermoelement gegen ein 0,25-mm-Thermoelement ausgetauscht worden war, wurden keinerlei Verstopfungserscheinungen mehr beobachtet. Auch die beschriebenen feststofffreien Bereiche in der austretenden Produktdispersion wurden nicht mehr registriert.

## **7.2 Variation der Reaktionsgemische**

### **7.2.1 Variation des Trägermaterials**

Es wurde lediglich eine Katalysatorprobe mit Vulcan-XC-72R als Trägermaterial mit der Kontikat-Anlage hergestellt. Ein Vergleich mit einer unter vergleichbaren Bedingungen hergestellten Katalysatorprobe auf oxCNTs zeigt Tab. 7-1. In beiden Fällen wurde das Platin praktisch vollständig auf dem Trägermaterial abgeschieden.

| Trägermaterial                                          | oxCNTs | Vulcan-XC-72R |
|---------------------------------------------------------|--------|---------------|
| NaOH-Pt-Verhältnis                                      | 5,0    | 5,0           |
| Verweilzeit im Aufheizrohr [s]                          | 9,4    | 12,7          |
| Verweilzeit im Nachreaktionsrohr [s]                    | 223    | 299           |
| Pt-Massenbruch (Sollwert)                               | 0,40   | 0,40          |
| spezif. Oberfläche der Pt-Partikel [cm <sup>2</sup> /g] | 115    | 115           |

Tab. 7-1: Vergleich von Katalysatorproben auf oxCNTs und auf Vulcan-XC-72R als Trägermaterial; spezif. Oberfläche auf Basis von TEM-Aufnahmen bestimmt und bezogen auf die Masse des Platinanteils

Abb. 7-3 zeigt TEM-Aufnahmen beider Katalysatoren bei vergleichbarer Vergrößerung. Die Gleichverteilung der Pt-Partikel ist beim oxCNT-basierten Katalysator im Allgemeinen weniger gut als beim Vulcan-XC-72R-basierten. Dies ist vermutlich auf Effekte durch das Trägermaterial selbst zurückzuführen. Die auf nahezu allen Aufnahmen vom Vulcan-XC-72R-basierten Katalysator erkennbare gute bis annähernd ideale Pt-Gleichverteilung war bei keiner der oxCNT-basierten Proben in gleichem Maße zu verzeichnen.

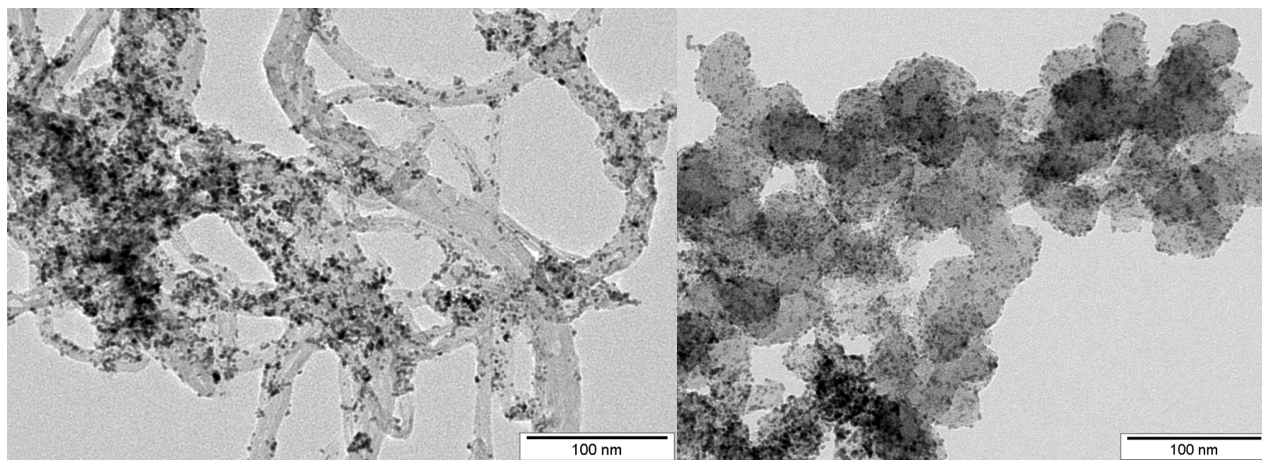


Abb. 7-3: TEM-Aufnahmen eines oxCNT-basierten (links) und eines Vulcan-XC-72R-basierten Katalysators

### 7.2.2 Variation des NaOH-Pt-Verhältnisses

Es wurden Versuche mit NaOH-Pt-Verhältnissen von 4,0 bis 8,0 durchgeführt. Hiervon konnten jeweils 2 Versuche mit einem NaOH-Pt-Verhältnis von 4, 5, 6 und 8 zur Auswertung herangezogen werden. Das Ergebnis ist in Abb. 7-4 dargestellt.

Alle Versuche wurden bei Verweilzeiten von ca. 10 s im Aufheizrohr und ca. 240 s im Nachreaktionsrohr durchgeführt. Das Reaktionsgemisch war jeweils für einen Platingehalt von 40,0 % berechnet. In einem Fall (NaOH:Pt = 4) betrug der theoretisch zu erreichende Wert für den Pt-Gehalt aufgrund eines Einwaagefehlers 41,5 %. Der gemessene Pt-Gehalt



von 42,9 % wurde mittels einer einfachen Dreisatzrechnung auf den Wert 41,3 % korrigiert, der bei einem theoretisch zu erreichenden Wert von 40,0 % vermutlich gemessen worden wäre.

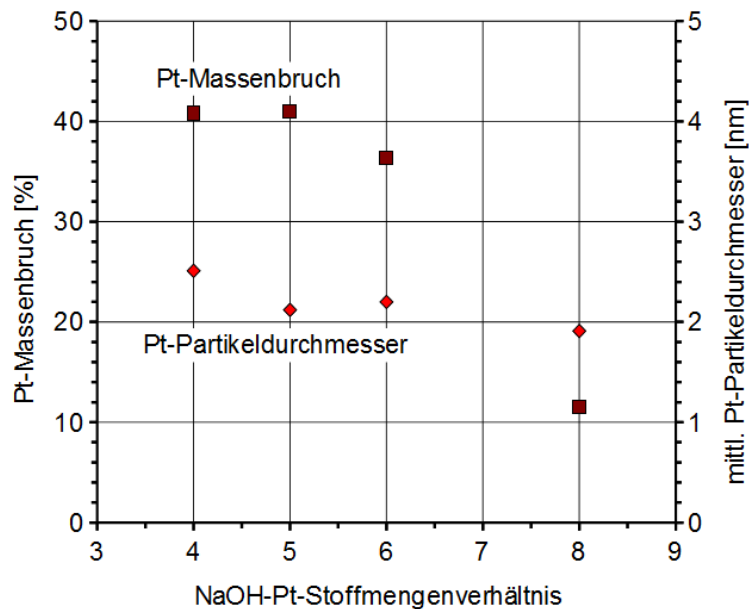


Abb. 7-4: Platingehalt und mittlerer Pt-Partikeldurchmesser von im Kontikat-Verfahren hergestellten Katalysatorproben bei unterschiedlichem NaOH-Pt-Stoffmengenverhältnis

Bei NaOH-Pt-Verhältnissen größer als ca. 5 wurde das Pt nicht mehr vollständig auf dem Trägermaterial abgeschieden. Der Pt-Partikeldurchmesser nimmt mit zunehmendem NaOH-Pt-Verhältnis ab. Beide Ergebnisse entsprechen grundsätzlich den in [li-2005-1] und [aoun-2016] beschriebenen Tendenzen. Allerdings ist die ermittelte Abhängigkeit des Partikeldurchmessers vom NaOH-Pt-Verhältnis anscheinend bei der kontinuierlichen Herstellung deutlich geringer als bei den satzweisen Versuchen in [aoun-2016]. Die in [aoun-2016] gefundene größere Abhängigkeit könnte jedoch auch darauf zurückzuführen sein, dass, im Gegensatz zu den Versuchen zur kontinuierlichen Herstellung, bei den Batch-Versuchen in [aoun-2016] wässrige NaOH verwendet worden ist, und die beobachtete Wirkung teilweise durch den ansteigenden Wassergehalt verursacht oder gefördert worden ist. Dagegen, dass der steigende Wassergehalt die alleinige Ursache für die starke Abhängigkeit der Partikelgröße vom NaOH-Zusatz ist, spricht jedoch, dass die Abhängigkeit der Pt-Partikelgröße vom Wassergehalt [lee-2006] nicht sehr ausgeprägt ist (Anstieg von 2,0 nm bei 0 % H<sub>2</sub>O auf 2,5 nm bei 5 % H<sub>2</sub>O). Zum Vergleich: Der Wasser-eintrag mit einer 1-molaren wässrigen NaOH oder KOH in das Reaktionsgemisch beträgt bei einem angestrebten Pt-Gehalt im Katalysator von 40 % und einem OH<sup>-</sup>:Pt-Verhältnis von 6 ca. 3,6 % der Menge des Reaktionsgemisches.

Unter der Vorgabe einer vollständigen Pt-Abscheidung auf dem Trägermaterial stellt ein NaOH-Pt-Verhältnis von etwa 5 für einen zu erzielenden Pt-Gehalt des Produkts von 40 % die optimale Lösung dar. Dies wurde auch für das satzweise Herstellungsverfahren gefunden [aoun-2016]. Inwieweit dieses Ergebnis auch für Katalysatoren mit anderen zu

erzielenden Pt-Gehalten gilt, ist unklar. Zwar wurden zwei Versuche mit zu erzielendem Pt-Gehalt von 60 % bei einem NaOH-Pt-Verhältnis von 6,0 durchgeführt, deren Ergebnisse sind jedoch sehr uneinheitlich (36 % bzw. 54 % erzielter Pt-Gehalt; 2,16 nm bzw. 1,84 nm mittlerer Pt-Partikeldurchmesser). Hinzu kommt, dass bei den beiden dazugehörigen Katalysatorproben jeweils ein Anlass besteht, die betreffenden Versuchsergebnisse besonders kritisch zu betrachten. So wies in einem Fall das eingesetzte Reaktionsgemisch nicht den üblichen Feststoffgehalt von 1,80 g/kg auf, sondern aufgrund eines Fehlers beim Gemischansatz lediglich einen Feststoffgehalt von 1,66 g/kg. Die Massenverhältnisse der Reagenzien (HPS, Trägermaterial, NaOH) untereinander entsprachen jedoch den Vorgaben. Im anderen Fall betrug die Katalysator-Ausbeute lediglich 45 %, im Gegensatz zu den üblicherweise erzielten Ausbeuten im Bereich zwischen 85 % und 90 %.

### 7.2.3 Wasser-Beimengung

Es wurden zwei Versuche mit der Kontikat-Anlage durchgeführt, bei denen den Reaktionsgemischen 2 Gewichts-% bzw. 5 Gewichts-% Wasser beigemischt waren. Ansonsten entsprach die Zusammensetzung der Reaktionsgemische den üblichen Gehalten für einen theoretisch zu erzielenden Pt-Gehalt von 40 % und ein NaOH-Pt-Verhältnis von 6,0. Die angestrebten Verweilzeiten waren jeweils 10 s bzw. 240 s im Aufheiz- bzw. Nachreaktionsrohr.

Bei einem Wassergehalt von 5 % im Reaktionsgemisch war ein stabiler Betrieb der Kontikat-Anlage nicht möglich, da aufgrund erheblicher im Reaktionssystem entwickelter Dampfmenen das Reaktionsgemisch in mehr oder weniger regelmäßigen Schüben aus dem Nachreaktionsrohr herausgeschleudert wurde. Demzufolge war weder ein stationärer Anlagenbetrieb möglich noch können die betreffenden tatsächlichen Verweilzeiten ermittelt werden.

Der Pt-Gehalt der Probe wurde auf Basis der XRD-Daten abgeschätzt und beträgt etwa 23 %. Für eine zusätzliche TGA-Analyse stand kein Probenmaterial mehr zur Verfügung.

Bei einem Wassergehalt von 2 % im Reaktionsgemisch war ein stabiler Betrieb der Kontikat-Anlage möglich. Zwar bildeten sich vereinzelte Dampfblasen, diese konnten jedoch aufgrund ihrer geringen Größe und Anzahl weder die mittlere Verweilzeit erheblich beeinflussen noch den stationären Betrieb nennenswert stören. Es ist jedoch anzunehmen, dass diese Dampfblasen beim Passieren der Reaktionsrohre ähnlich wie regelmäßig eingeschleuste Kolben ("Molche") wirkten und somit zu einer engeren Verweilzeitverteilung führten. Da die Dampfblasen in unregelmäßigen Zeitabständen auftraten, ist überdies von einer aperiodisch wechselnden Verweilzeitverteilung auszugehen.

Der erzielte Pt-Gehalt der gewonnenen Katalysatorprobe ist mit 28 % deutlich geringer als der von Proben aus vergleichbaren Versuchen mit wasserfreiem Reaktionsgemisch, die einen Pt-Gehalt von >35 % aufweisen. Der mittlere Pt-Partikeldurchmesser der Katalysatorprobe aus dem Versuch mit dem wasserhaltigen Reaktionsgemisch beträgt 2,26 nm und ist mit den Werten, die bei vergleichbaren Versuchen mit wasserfreien Reaktionsgemischen ermittelt wurden (2,27 nm und 2,12 nm), vergleichbar. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen anderer Autoren [Lee-2006].

### 7.3 Vergleich Konti-Versuche mit Batch-Versuchen

Zum Vergleich des Kontikat-Verfahrens mit konventionellen Batch-Verfahren wurden in unterschiedlichen Projektphasen auch diskontinuierliche Versuche durchgeführt.

Die Aufheizzeit wurde bei den kontinuierlichen Versuchen jeweils der mittleren Verweilzeit des Fluids in der Aufheizstrecke gleichgesetzt. Bei den diskontinuierlichen Versuchen wurde die Aufheizzeit als die zum Erreichen einer Reaktionsgemisch-Temperatur von 135 °C benötigte Zeit festgelegt. Als Nachreaktionszeit festgelegt wurde folgerichtig die mittlere Verweilzeit im Teil des Reaktionssystems vom Ende der Aufheizstrecke bis zum Ende des Nachreaktionsrohres, bzw. die Zeitspanne zwischen dem erstmaligen Erreichen von 135 °C und dem Wiedererreichen dieser Temperatur nach Beginn der Abkühlphase.

Die aussagekräftigsten Versuchsergebnisse für einen Vergleich zwischen kontinuierlich und konventionell hergestellten Katalysatoren wurden naturgemäß in der letzten Projektphase gewonnen, in der die Versuche mit einer optimierten Kontikat-Anlage unter optimierten Betriebsbedingungen durchgeführt wurden. Für die diskontinuierliche Katalysator-Herstellung wurden in dieser Projektphase anstelle der üblichen Rundkolben schlanke Reaktionsgefäße verwendet, mit denen aufgrund ihres günstigeren Wärmeaustauschfläche-Volumen-Verhältnisses kürzere Aufheizzeiten möglich waren. Die Temperaturverläufe während der betreffenden Versuche sind in Abb. 7-5 dargestellt.

Die betreffenden Versuche wurden allesamt mit einem für 40 % Pt-Gehalt im Katalysator berechneten Reaktionsgemisch durchgeführt, zu dessen Herstellung jeweils eine frisch angesetzte HPS-Lösung verwendet worden war. Die NaOH-Zugabe entsprach jeweils einem NaOH-Pt-Verhältnis von 5,0. Als Trägermaterial wurden in beiden Fällen oxCNTs eingesetzt.

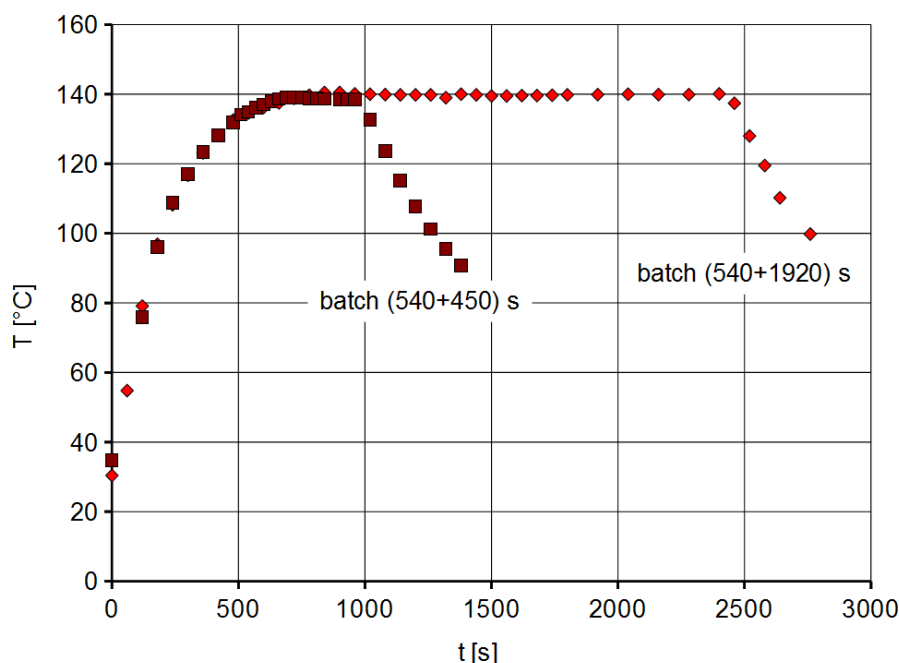


Abb. 7-5: Temperaturverläufe über der Zeit in den Reaktionsgemischen während der Batch-Versuche. Die Nachreaktionszeit war in beiden Fällen unterschiedlich gewählt und erheblich geringer als die üblicherweise angesetzten 3 Stunden.

Die Ergebnisse der genannten Batch-Versuche sind in Tab. 7-2 den Ergebnissen von 3 Versuchen zur kontinuierlichen Katalysatorherstellung, die mit gleich zusammengesetztem Reaktionsgemisch durchgeführt wurden, gegenübergestellt.

| Versuch Nr.                    | 32      | 31      | 29      | 28    | 27    |
|--------------------------------|---------|---------|---------|-------|-------|
| Betriebsweise                  | kontin. | kontin. | kontin. | batch | batch |
| Aufheizzeit [s]                | 10,7    | 10,2    | 9,5     | 540   | 540   |
| Nachreaktionszeit [s]          | 253     | 242     | 223     | 450   | 1920  |
| Pt-Gehalt [Gew.-%]             | 40,9    | 41,0    | 46,6    | 41,8  | 42,7  |
| mittl. Pt-Partikeldurchm. [nm] | 2,37    | 2,18    | 2,06    | 2,66  | 2,60  |
| Gleichverteilungszahl GVZ      | 1,9     | 2,4     | 1,7     | 1,8   | 1,9   |
| Anmerkungen                    | 1       | 1       | 2       |       |       |

Tab. 7-2: Eigenschaften von vergleichbaren kontinuierlich bzw. diskontinuierlich hergestellten Katalysatorproben (NaOH:Pt = 5,0; Reaktionsgemisch für Pt-Gehalt von 40 % berechnet) (1: Betrieb im Wechsel zwischen KCl-freiem und KCl-haltigem Reaktionsgemisch; 2: Angegebener Pt-Gehalt von 46,6 % beruht vermutlich auf Messfehler)

In allen Fällen wurde das eingesetzte Platin zumindest weitestgehend auf dem Trägermaterial abgeschieden. Die anscheinend etwas höheren Pt-Gehalte der im Batch-Verfahren hergestellten Katalysatoren sind möglicherweise auf eine zunehmende Abspaltung von funktionellen Gruppen vom Trägermaterial bei zunehmender Nachreaktionsdauer zurückzuführen.

Die Pt-Partikelgröße ist bei den Katalysatoren aus der Kontikat-Anlage deutlich geringer als bei den Katalysatoren aus den Batch-Versuchen. Dies steht im Einklang zu den Aussagen aus früheren Arbeiten [aoun-2012; schlange-2011].

Die räumliche Verteilung der Pt-Partikel auf dem Trägermaterial ist bei allen 5 Proben etwa gleich und entspricht der beim Großteil der übrigen Versuche beobachteten mäßigen Ungleichverteilung.

Bei einem NaOH-Pt-Verhältnis von 6,0 bzw. 6,07 wurden ebenfalls Batch-Versuche durchgeführt, deren Ergebnisse mit denen vergleichbarer Versuche mit kontinuierlicher Betriebsweise in Tab. 7-3 aufgeführt sind. Die Batch-Versuche wurden jeweils in einem Rundkolben durchgeführt, so dass die betreffenden Aufheizzeiten noch größer sind als in den oben beschriebenen Versuchen 27 und 28. Die Nachreaktionszeiten betrugen jeweils ca. 3 Stunden.

| Versuch Nr.                    | 24      | 22      | 17    | 9     |
|--------------------------------|---------|---------|-------|-------|
| Betriebsweise                  | kontin. | kontin. | batch | batch |
| Aufheizzeit [s]                | 9,8     | 9,9     | 960   | 840   |
| Nachreaktionszeit [s]          | 230     | 233     | 11000 | 10100 |
| Pt-Gehalt [Gew.-%]             | 37,0    | 35,6    | 35,0  | 21,6  |
| mittl. Pt-Partikeldurchm. [nm] | 2,12    | 2,27    | 2,50  | 2,08  |
| Gleichverteilungszahl GVZ      | 2,2     | 2,7     | 1,5   | 1,5   |
| Anmerkungen                    |         |         | 1     | 2     |

Tab. 7-3: Eigenschaften von vergleichbaren kontinuierlich bzw. diskontinuierlich hergestellten Katalysatorproben (NaOH:Pt = 6,0; Reaktionsgemisch für Pt-Gehalt von 40 % berechnet) (1: Reaktionsgemisch wurde mit länger als 3 Wochen gelagerter HPS-Lösung angesetzt; 2: NaOH-Pt-Verhältnis = 6,07; möglicherweise ungenügende Stickstoffspülung)

Bei keinem der Versuche wurde das verfügbare Pt vollständig auf dem Trägermaterial abgeschieden. Die erreichten Pt-Gehalte sind annähernd vergleichbar, mit Ausnahme des Versuchs 9, bei dem nur gut die Hälfte des Pt auf dem Trägermaterial abgeschieden worden ist.

Die Ergebnisse von Versuch 9 sind jedoch mit besonderer Skepsis zu betrachten, da zum Einen das NaOH-Pt-Verhältnis geringfügig höher war als bei den übrigen zum Vergleich herangezogenen Versuchen, und zum Anderen bei Versuch 9 die Versuchsanordnung aufgrund einer nicht sofort entdeckten Fehlfunktion an der Strömungsregelung möglicherweise nur unzureichend mit Stickstoff gespült worden war. Gemäß der in Abb. 7-4 dargestellten Abhängigkeit des Pt-Gehaltes des Katalysators vom NaOH-Pt-Verhältnis lässt sich der bei Versuch 9 gefundene Pt-Gehalt von nur 21,6 % allein mit dem geringfügig erhöhten NaOH-Pt-Verhältnis nicht erklären.

Während die bei den Versuchen 17, 22 und 24 gemessenen mittleren Pt-Partikeldurchmesser grundsätzlich die in Tab. 7-2 dargestellten Ergebnisse bestätigen, fällt auch diesbezüglich das Ergebnis aus Versuch 9 aus der Reihe.

Ob die besonderen Ergebnisse aus Versuch 9 möglicherweise auf eine ungenügende Stickstoffspülung zurückzuführen sein könnten und ob eine Stickstoffspülung bei Batch-Präparationen gegenüber einem Reaktionsgemisch mit Luftkontakt überhaupt zu einem Produkt mit anderen Eigenschaften führt, wurde im Rahmen des Projektes nicht untersucht.

Die Gleichverteilung der Pt-Partikel ist beim NaOH-Pt-Verhältnis 6,0 bei den Batch-Versuchen augenscheinlich besser als bei den Konti-Versuchen. Allerdings kann dieser Befund aufgrund der erheblichen Standardabweichungen der GVZ-Werte nicht als

gesichert angesehen werden.

#### 7.4 Vergleich eines Katalysators aus dem kontinuierlichen Prozess mit einem kommerziell erhältlichen Produkt

Zum Vergleich mit einem kommerziell beschafften Pt-C-Katalysator (BASF, 60 % Pt auf Vulcan-XC-72R) wurde ein Pt-Katalysator mit 40 % Pt-Gehalt mit dem kontinuierlichen Verfahren auf dem gleichen Trägermaterial erzeugt. Ein Vergleich beider Katalysatoren ist in Tab. 7-4 und Abb. 7-6 dargestellt.

| Katalysator                    | aus Versuch 30 | BASF-C1-60           |
|--------------------------------|----------------|----------------------|
| Betriebsweise                  | kontin.        | vermutlich batch     |
| Aufheizzeit [s]                | 12,7           | unbekannt            |
| Nachreaktionszeit [s]          | 299            | unbekannt            |
| Pt-Gehalt [Gew.-%]             | 39,6           | 60 (Herstellerrang.) |
| mittl. Pt-Partikeldurchm. [nm] | 2,07           | 4,93                 |
| Gleichverteilungszahl GVZ      | $1,1 \pm 1,1$  | $0,6 \pm 0,9$        |

Tab. 7-4: Vergleich der Eigenschaften eines mit dem Kontikat-Verfahren hergestellten Katalysators mit denen eines kommerziell beschafften Katalysators mit gleichem Trägermaterial

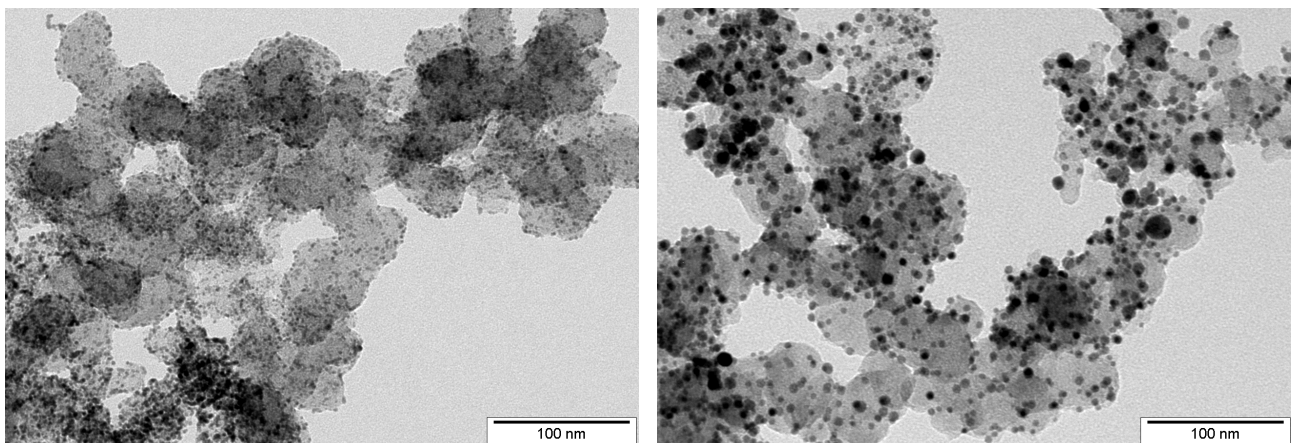


Abb. 7-6: Vergleich typischer TEM-Aufnahmen eines mit dem Kontikat-Verfahren hergestellten Katalysators mit denen eines kommerziell beschafften Katalysators mit gleichem Trägermaterial (links: aus kontinuierlichem Prozess; rechts: kommerziell beschafft)

Der erhebliche Unterschied in den Pt-Partikeldurchmessern ist auf den TEM-Aufnahmen deutlich zu erkennen. Beide Katalysatoren weisen eine sehr gleichmäßige räumliche Pt-

Partikelverteilung auf. Auch die Partikelgrößenverteilung ist, bei Darstellung über einer logarithmisch aufgeteilten Achse für die Partikelgröße, bei beiden Katalysatoren im Kurvenverlauf sehr ähnlich (Abb. 7-7), jedoch beim kommerziell beschafften Produkt zu größeren Partikelgrößen hin verschoben.

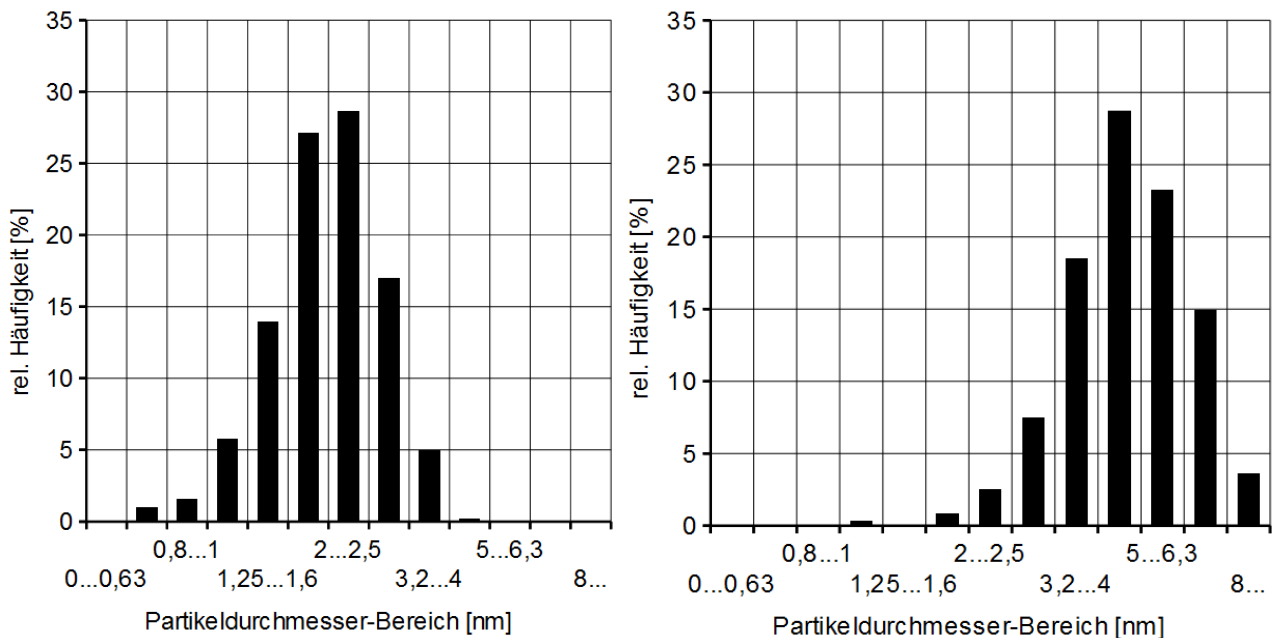


Abb. 7-7: Vergleich der Pt-Partikelgrößenverteilung eines mit dem Kontikat-Verfahren hergestellten Katalysators mit der eines kommerziell beschafften Katalysators mit gleichem Trägermaterial (links: aus kontinuierlichem Prozess; rechts: kommerziell beschafft)

## 7.5 Versuche ohne direktbeheiztes Aufheizrohr

Anlässlich der während der ersten Versuche häufig auftretenden Störungen beim Betrieb der Kontikat-Anlage wurden einige Versuche durchgeführt, bei denen das Aufheizrohr nicht beheizt wurde und somit als reine Zuleitung zum isotherm beheizten Nachreaktionsrohr fungierte. Hierdurch sollte vor Allem gezeigt werden, ob die auftretenden Verstopfungserscheinungen tatsächlich im Bereich des Aufheizrohres auftraten. Wie erwartet traten bei keinem der drei betreffenden Versuche irgendwelche Erhöhungen des Vordrucks auf, die auf eine beginnende Verstopfung hingedeutet hätten.

Es wurden insgesamt 3 Versuche mit unterschiedlicher Verweilzeit durchgeführt. Die Verweilzeitvariation wurde dabei durch entsprechende Variation des Volumenstroms realisiert. Das NaOH-Pt-Verhältnis betrug in allen Fällen 6,0. In einem Fall war aufgrund eines Einwaagefehlers der Gehalt an Trägermaterial (jeweils oxCNTs) etwas größer als veranschlagt, so dass der theoretisch erreichbare Pt-Gehalt im Katalysator 38,5 % betrug. Die bei den Versuchen gewonnenen Katalysatorproben wurden untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 7-5 und in Abb. 7-8 dargestellt.

| Versuch Nr.                    | 7             | 5             | 6             |
|--------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Nachreaktionszeit [s]          | 66            | 122           | 245           |
| Pt-Gehalt [Gew.-%]             | 28,6          | 32,1          | 38,1          |
| mittl. Pt-Partikeldurchm. [nm] | 2,10          | 2,74          | 3,74          |
| Gleichverteilungszahl GVZ      | $1,6 \pm 0,7$ | $2,4 \pm 1,1$ | $1,3 \pm 1,0$ |
| Anmerkungen                    |               | 1             |               |

Tab. 7-5 Ergebnisse der Versuche mit kontinuierlicher Betriebsweise und deaktiviertem Aufheizrohr (1: Reaktionsgemisch-Ansatz für 38,5 % Pt-Gehalt im Katalysator)

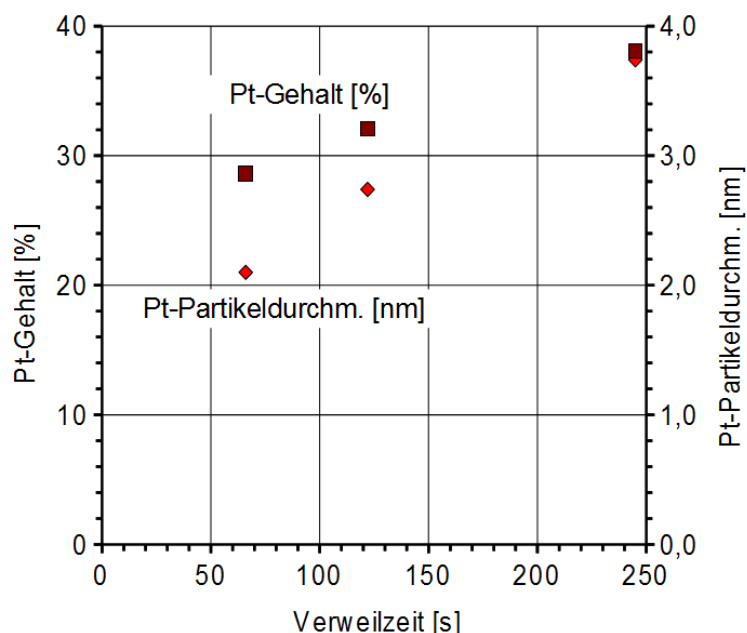


Abb. 7-8 Ergebnisse der Versuche mit kontinuierlicher Betriebsweise und deaktiviertem Aufheizrohr

Mit zunehmender mittlerer Verweilzeit steigt der Pt-Gehalt im erzeugten Katalysator an. Der Pt-Gehalt für die Verweilzeit 245 s entspricht annähernd den Ergebnissen aus vergleichbaren Versuchen mit aktiviertem Aufheizrohr bei ähnlichen Verweilzeiten. Der Pt-Partikeldurchmesser steigt bei deaktiviertem Aufheizrohr mit der Verweilzeit an und ist bei einer Verweilzeit von 245 s nahezu doppelt so groß wie bei vergleichbaren Versuchen mit aktiviertem Aufheizrohr. Die zunehmende Pt-Partikelgröße ist auch in Abb. 7-9 unmittelbar zu erkennen.



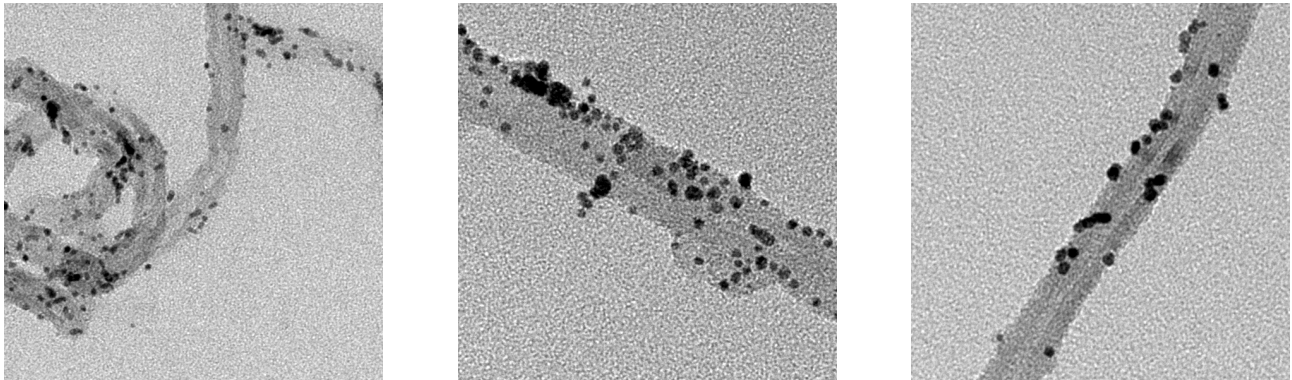


Abb. 7-9: TEM-Aufnahmen mit gleicher Vergrößerung von Proben aus den Versuchen 7 (links), 5 (mitte) und 6 (rechts), die bei kontinuierlichem Anlagenbetrieb bei deaktiviertem Aufheizrohr gewonnen wurden, bei Verweilzeiten von 66 s bzw. 122 s bzw. 245 s

Die stark zunehmende Partikelgröße ist nicht allein mit der Vorstellung erklärbar, dass von einer gewissen Reaktionszeit an keine neuen Partikel mehr gebildet werden und das noch in Lösung verbliebene Pt(IV) nur noch an bereits bestehende Partikel angelagert wird. Die nach ca. 60 s verbliebene Pt(IV)-Restmenge von ca. 1/3 der bereits abgeschiedenen Pt-Menge würde hierfür bei Weitem nicht ausreichen. Eine Umlagerung von Pt aus kleineren Partikeln an größere Partikel erscheint angesichts der sehr kurzen verfügbaren Zeit als sehr unwahrscheinlich.

In Abb. 7-10 sind die Partikelgrößenverteilungen für die Katalysatoren aus den betreffenden Versuchen dargestellt. In der Tat ist mit zunehmender Verweilzeit jeweils die gesamte Pt-Partikelgrößenkurve in Richtung größerer Durchmesser verschoben. Unklar ist, warum eine der Kurven eine engere Partikelgrößenverteilung ausweist.

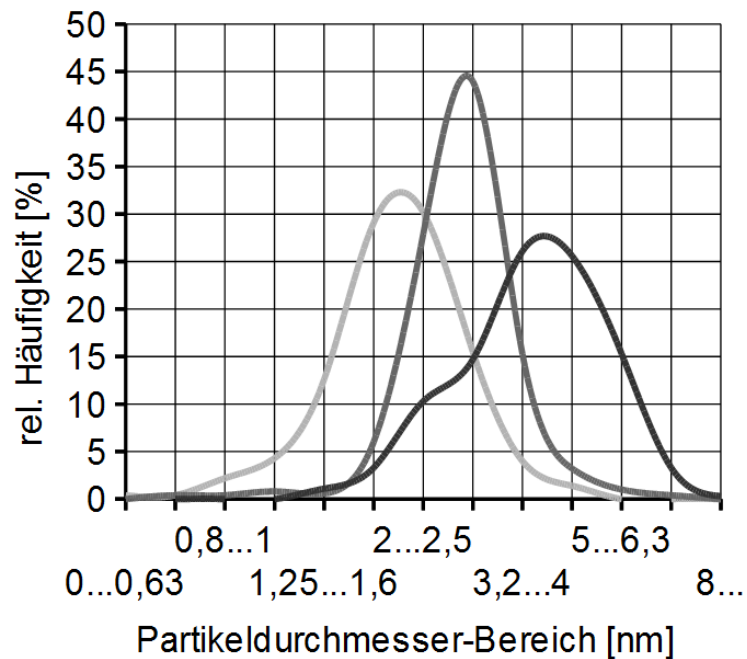


Abb. 7-10: Pt-Partikelgrößenverteilung für die Katalysatorproben aus den Versuchen mit kontinuierlicher Betriebsweise und deaktiviertem Aufheizrohr (Verweilzeiten: hellgrau: 66 s; mittelgrau: 122 s; dunkelgrau: 245 s), Darstellung als geglättete Linien; die Abszisse ist logarithmisch aufgeteilt

Die starke Zunahme der Pt-Partikelgröße mit der Verweilzeit ist am ehesten mit der über der Verweilzeit abnehmenden Strömungsgeschwindigkeit zu erklären. Aufschluss hierüber könnten entsprechende Versuche mit gleichem Volumenstrom und unterschiedlich langen Nachreaktionsrohren geben.

## 7.6 Unterschiedliche Kombinationen der Verweilzeiten im Aufheiz- und Nachreaktionsrohr

Der Einfluss der mittleren Verweilzeit im Nachreaktionsrohr bei konstanter Verweilzeit im Aufheizrohr, sowie der Einfluss der mittleren Verweilzeit im Aufheizrohr bei konstanter Verweilzeit im Nachreaktionsrohr wurde an jeweils zwei Messreihen untersucht. Die Verweilzeit-Variationen wurden erzielt durch entsprechende Variation des Volumenstroms, der Nachreaktionsrohr-Länge und der Länge des Aufheizrohres. Letzteres wurde erreicht durch Deaktivierung der Aufheizrohr-Beheizung (Verweilzeit = 0 gesetzt) bzw. durch Ankleben eines provisorischen Kontaktes in der Mitte zwischen den 2 permanent vorhandenen Kontakten und Heizstromzuleitung durch den provisorischen Kontakt. Hierdurch wurde die Länge der Aufheizstrecke halbiert.

Die Versuchsergebnisse bei Variation der Verweilzeit im Nachreaktionsrohr sind für zwei unterschiedliche Aufheizrohr-Verweilzeiten in Abb. 7-11 dargestellt. Die zugrundeliegenden Versuche wurden allesamt bei einem NaOH-Pt-Verhältnis von 5,0 mit einem für 40 % Pt-Gehalt berechneten Reaktionsgemisch durchgeführt.

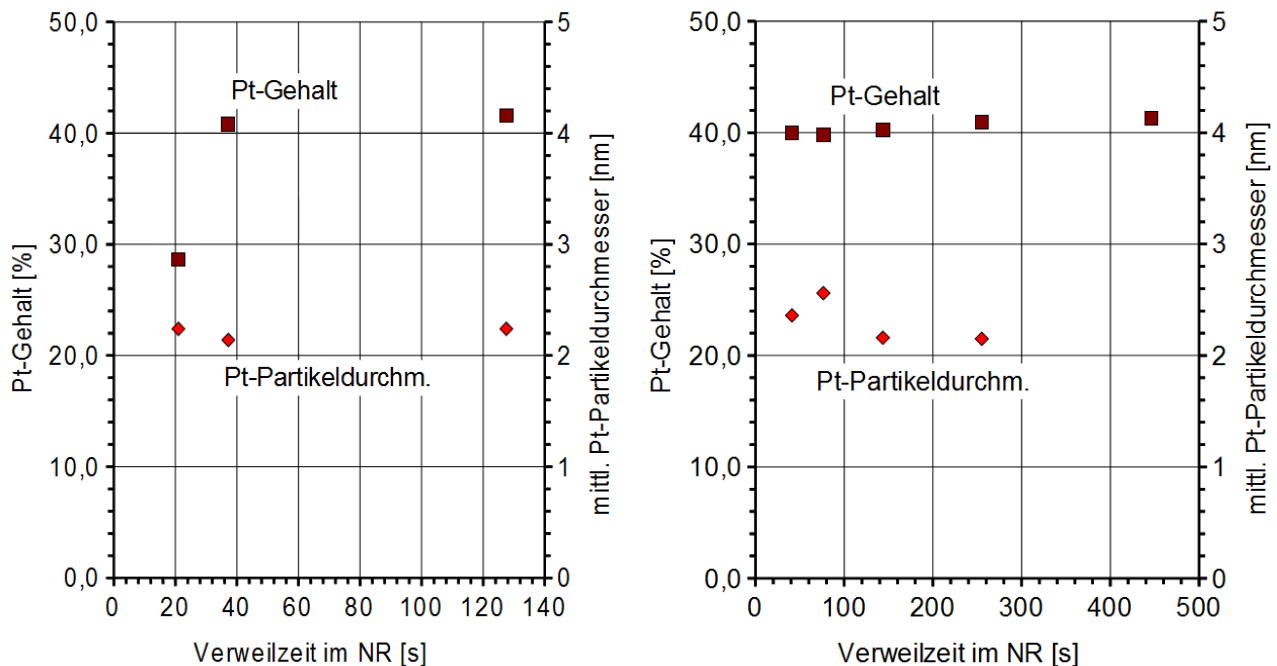


Abb. 7-11: Variation der Verweilzeit im Nachreaktionsrohr bei jeweils konstanter Verweilzeit im Aufheizrohr (linke Grafik: ca. 5 s, rechte Grafik: ca. 10 s); alle betr. Versuche bei NaOH-Pt-Verhältnis 5,0 mit für 40 % Pt-Gehalt berechnetem Reaktionsgemisch

Auffällig ist, dass mit der Kontikat-Anlage bereits bei sehr kurzen Verweilzeiten eine weitgehend vollständige Abscheidung der Pt-Partikel auf dem Trägermaterial erfolgt. Bereits nach ca. 25 s Reaktionszeit beträgt der Umsatz ca. 70 %.

Die Ursache für den vergleichsweise großen Pt-Partikeldurchmesser bei vergleichsweise kurzen Verweilzeiten im Nachreaktionsrohr kann aus den vorliegenden Daten nicht eruiert werden. Ein Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Volumenstrom wurde als möglich erachtet, Hinweise hierauf jedoch bei einer entsprechenden Nachuntersuchung der Versuchsergebnisse nicht gefunden.

In zwei weiteren Versuchsreihen wurde die Abhängigkeit des Pt-Gehaltes im Katalysator und des mittleren Pt-Partikeldurchmessers von der Verweilzeit im Aufheizrohr bei einer Verweilzeit im Nachreaktionsrohr um ca. 30 s bzw. 120 s untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 7-12 dargestellt.

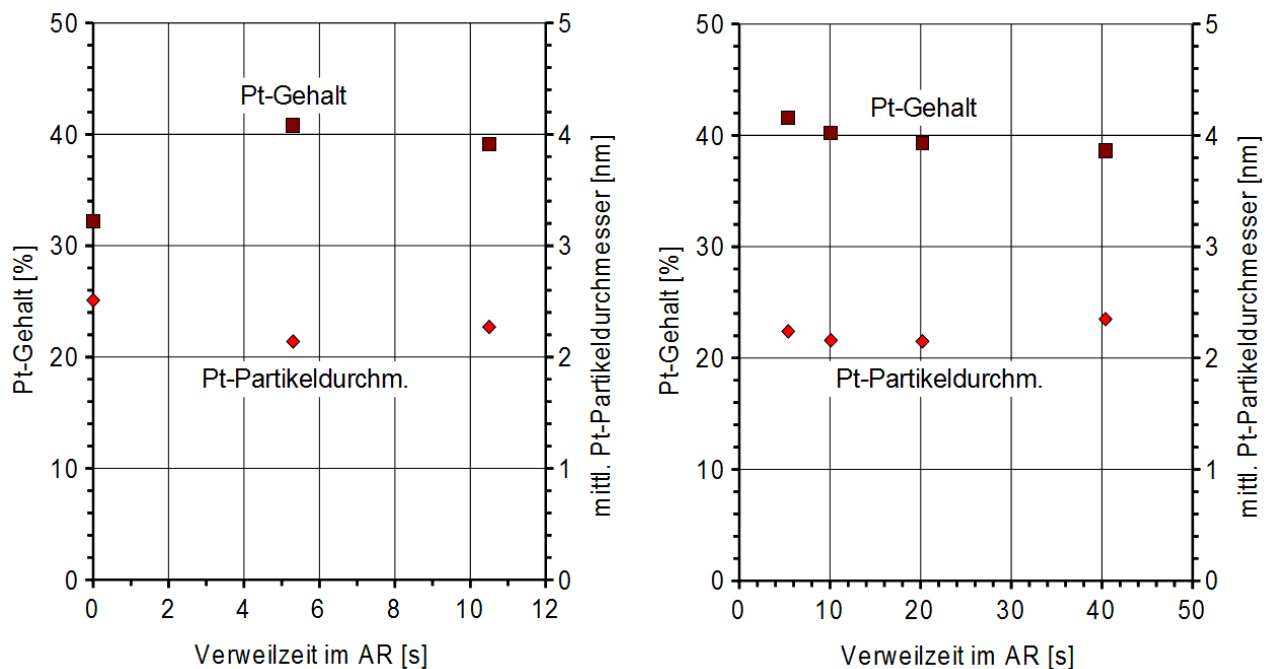


Abb. 7-12: Variation der Verweilzeit im Aufheizrohr bei jeweils konstanter Verweilzeit im Nachreaktionsrohr (linke Grafik: ca. 30 s, rechte Grafik: ca. 120 s); alle betr. Versuche bei NaOH-Pt-Verhältnis 5,0 mit für 40 % Pt-Gehalt berechnetem Reaktionsgemisch

Bei den vergleichsweise kurzen Verweilzeiten im Nachreaktionsrohr scheinen kurze Verweilzeiten im Aufheizrohr in jedem Fall eine vollständige Pt-Abscheidung zu begünstigen. Eine Deaktivierung der Aufheizrohr-Heizung, im betreffenden Diagramm als Verweilzeit 0 dargestellt, hat jedoch erwartungsgemäß einen gegenteiligen Effekt.

Der Pt-Partikeldurchmesser scheint über der Verweilzeit ein Minimum zu durchlaufen, das jedoch wenig ausgeprägt ist. Angesichts der gegebenen Unsicherheiten bei der Partikelgrößenbestimmung ist nicht auszuschließen, dass dieser Befund auf zufälligen Auswertungsfehlern beruht, wenngleich die Verläufe in beiden Grafiken ähnlich sind.

Bemerkenswert ist, dass bei einer sehr kurzen Aufheizzeit im Bereich von 5 s bereits mit nur 30 s Nachreaktionszeit eine nahezu vollständige Pt-Abscheidung, in Verbindung mit einem sehr geringen Pt-Partikeldurchmesser, erreicht werden konnte.

## 7.7 Katalysatorrückstände aus der Reinigung des Reaktionssystems

Nach jedem Versuchstag wurde das Reaktionssystem der Kontikat-Anlage gereinigt. Hierfür wurde der Zuleitungsschlauch zur Pumpe vom Umschaltventil (DV7 in Abb. 4-1) abgekoppelt und mit Hilfe einer Spritze abwechselnd Wasser und Luft mit möglichst hoher Strömungsgeschwindigkeit durch Zuleitungsschlauch, Pumpenschlauch, Aufheizrohr und Nachreaktionsrohr hindurchgefördert. Hierbei lösten sich an den Wänden der Reaktionsrohre anhaftende Katalysatorpartikel und wurden aus der Anlage ausgetragen.

Diese Katalysatorpartikel sollten größtenteils über längere Zeit mit immer neuen Portionen von noch nicht vollständig ausreagiertem Reaktionsgemisch in Kontakt gewesen sein,

wobei sich möglicherweise erhebliche Mengen Platin auf ihnen abgeschieden haben könnten. In der Tat wurden bei mehreren Proben (jeweils einige 10 mg) dieser herausgespülten Katalysator-Rückstände, die entsprechend gereinigt und getrocknet worden waren, sehr hohe Pt-Gehalte bis zu 90 % gemessen (s. Tab. 7-6).

Bei allen betreffenden Versuchen war ein Reaktionsgemisch, dessen Zusammensetzung für einen Pt-Gehalt im Katalysator von 40 % ausgelegt war, mit einem NaOH-Pt-Verhältnis von 5,0 eingesetzt worden.

| Probe Nr.                            | 32-Z      | 33-Z      | 34-Z      |
|--------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Volumen Nachreaktionsrohr [mL]       | 6,085     | 6,085     | 1,824     |
| Verweilzeit im Nachreaktionsrohr [s] | 253       | variabel  | variabel  |
| Pt-Gehalt [%]                        | 79,6      | 90,6      | 88,9      |
| mittl. Pt-Partikeldurchm. [nm]       | 2,62      | 2,24      | 1,99      |
| Gleichverteilungszahl GVZ            | 1,0 ± 0,8 | 1,9 ± 1,3 | 2,2 ± 1,3 |

Tab. 7-6: Eigenschaften von nach Versuchsende aus dem Reaktionssystem herausgespülten Katalysatorrückständen

Die räumliche Verteilung der Pt-Partikel auf dem Trägermaterial ist unterschiedlich. Bei Probe 32-Z ist sie, soweit aus den verfügbaren TEM-Aufnahmen hervorgeht, im Wesentlichen gut bis exzellent, wie zum Beispiel in Abb. 7-13, die zwei für diese Probe typische Aufnahmen wiedergibt.

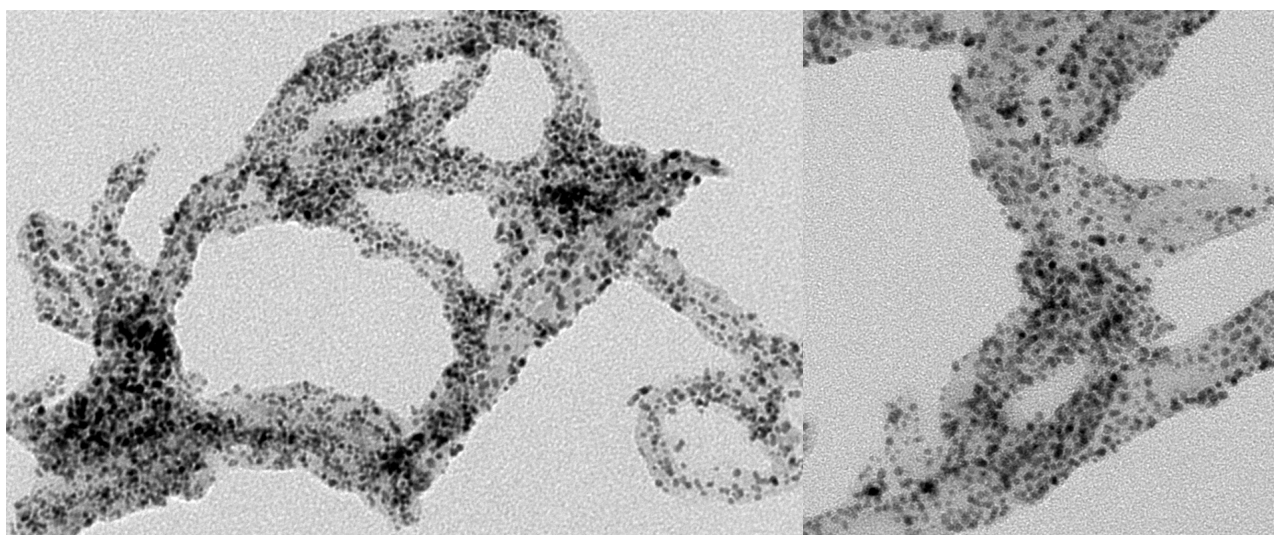


Abb. 7-13: Beispiele für die Verteilung der Pt-Partikel auf dem Trägermaterial bei Probe 32-Z

Für die Proben 33-Z und 34-Z wurden dagegen sowohl Aufnahmen, die eine anscheinend gute Pt-Verteilung auf dem Trägermaterial ausweisen, als auch Aufnahmen, aus denen eine schlechte Pt-Verteilung hervorgeht, in jeweils nennenswerter Anzahl gefunden (s. Abb. 7-14 bzw. Abb. 7-15).

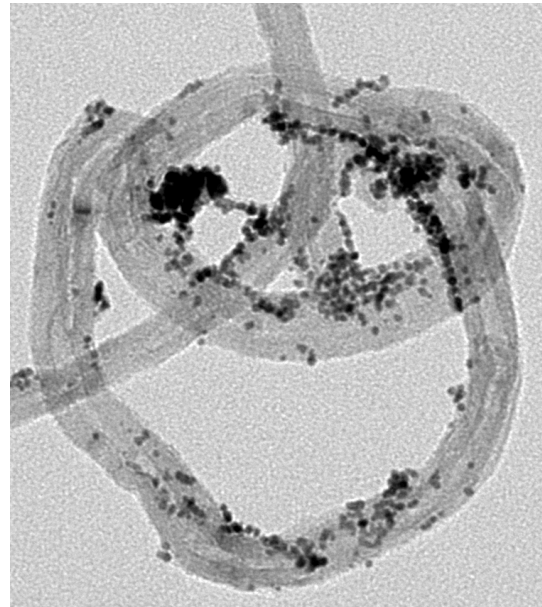
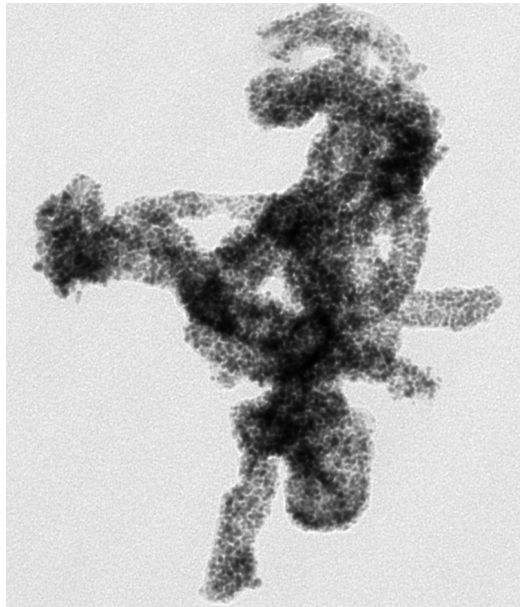


Abb. 7-14: Beispiele für die Verteilung der Pt-Partikel auf dem Trägermaterial bei Probe 33-Z

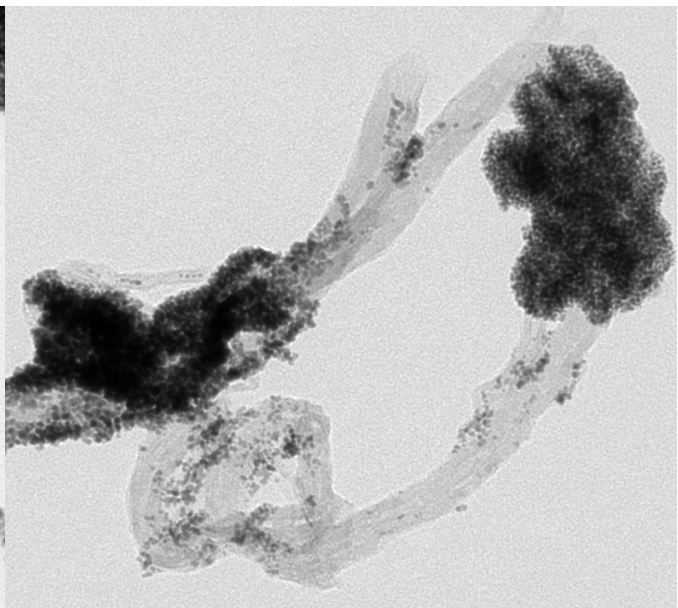
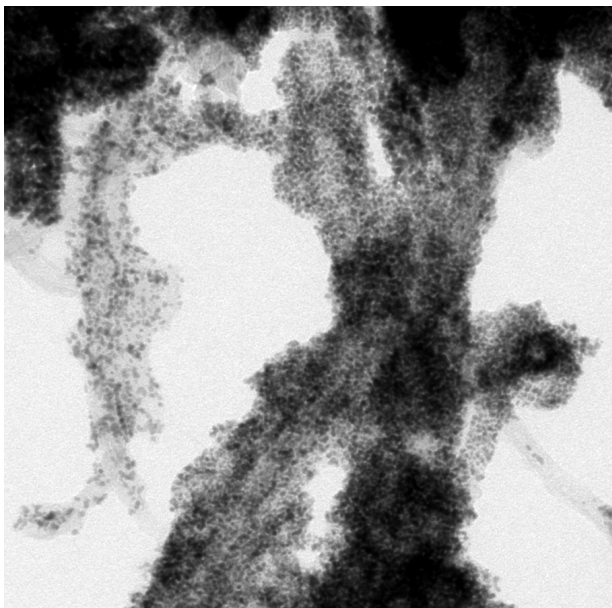


Abb. 7-15: Beispiele für die Verteilung der Pt-Partikel auf dem Trägermaterial bei Probe 34-Z

Die Gewinnung von Pt-Katalysatoren mit sehr hohem Pt-Gehalt in Form von Produktionsrückständen aus einer Kontikat-Anlage ist zwar keine für die Produktion nennenswerter Mengen geeignete Methode. Möglicherweise lässt sich jedoch auf Basis der dabei maßgeblichen Vorgänge ein produktionstaugliches Verfahren zur Herstellung solcher Katalysatoren entwickeln.

## **7.8 Korrosionserscheinungen**

An den Schlauchleitungen und -verbindungen aus gewöhnlichem Silikongummi (LEZ-SIL-60-TF, AET Lezaud GmbH), die über die gesamte Projektzeit nicht ausgetauscht wurden, traten keinerlei erkennbare Veränderungen auf. Auch die zusätzlich zum Kontakt mit Reaktionsgemisch auch thermisch belastete Schlauchverbindung zwischen Aufheiz- und Nachreaktionsrohr wies keinerlei erkennbare Degeneration auf, wie z. B. in Form merklich verringerter Elastizität o. Ä. Diese Schlauchverbindung wurde allerdings bei jedem Thermoelementwechsel neu angefertigt, so dass die betreffenden Standzeiten nicht den gesamten Projektzeitraum umfassen. Die als Pumpenschläuche verwendeten Silikon-schläuche aus dem gleichen Material zeigten ebenfalls keinerlei besondere Ausfallerscheinungen, eine Leckage trat in keinem Fall auf. Allerdings wurden diese Schläuche aufgrund der mechanischen Dauerbelastung beim Pumpenbetrieb vorsorglich in regelmäßigen Abständen gewechselt. In den Zeiten zwischen den Versuchen war die Anlage in der Regel mit reinem Ethylenglykol gefüllt.

An den Aufheiz- und Reaktionsrohren aus 1.4301 traten, trotz z. T. beträchtlicher Betriebsdauer bei erhöhter Temperatur und vergleichsweise sehr geringer Wandstärken (lediglich 0,1 mm beim nahezu über die gesamte Projektzeit verwendeten zweiten Aufheizrohr), keinerlei Leckagen durch Korrosionsschäden auf. Dagegen mussten zwischenzeitlich mehrere der als Verbindungselemente verwendeten, aus der Medizintechnik stammenden Kanülen aufgrund von durch Lochfraß verursachten Leckagen ausgewechselt werden. Dies ist bemerkenswert, weil Kanülen üblicherweise aus 1.4301, dem Material, aus dem auch das Reaktionssystem bestand, hergestellt werden. Andererseits hatte zumindest eine der betreffenden Kanülen über längere Zeiträume (Stillstände zwischen den Versuchen) Kontakt mit Resten von kaltem Reaktionsgemisch.



## 8 Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass die Herstellung von kohlenstoffgeträgerten Pt-Katalysatoren mit der Polyol-Methode mittels kontinuierlicher Förderung des Reaktionsgemisches durch ein elektrisch direktbeheiztes Aufheizrohr und ein diesem nachgeschaltetes isotherm beheiztes Nachreaktionsrohr möglich ist. Eine vollständige Abscheidung des im Reaktionsgemisch verfügbaren Platins gelingt mit der beschriebenen Methode bereits innerhalb kurzer Reaktionszeiten von weniger als 1 Minute, sofern die Aufheizzeit im Bereich von ca. 5 s bis 20 s liegt. Im Vergleich zu konventionell in diskontinuierlichen Verfahren, unter Verwendung des gleichen Reaktionsgemisches hergestellten Katalysatoren werden deutlich geringere mittlere Pt-Partikelgrößen erzielt. Im Vergleich zwischen dem kontinuierlichen Prozess mit vorgeschaltetem elektrisch direkt beheiztem Aufheizrohr und einem kontinuierlichen Prozess mit dem isotherm beheizten (Nach-)Reaktionsrohr allein wurden mit dem erstgenannten Prozess deutlich bessere Ergebnisse erzielt, sowohl bezüglich der Pt-Partikelgrößen als auch bezüglich des erzielten Pt-Gehaltes bei gleichem Reaktionsgemisch.

Im Vergleich zu einem kommerziell angebotenen, vergleichbaren Produkt wies der mit dem gleichen Trägermaterial kontinuierlich hergestellte Katalysator eine um mehr als die Hälfte geringere mittlere Pt-Partikelgröße auf.

Die gleichmäßigste räumliche Verteilung der Pt-Partikel wurde auf Vulcan-XC-72R-Ruß erzielt. Auf den verwendeten funktionalisierten CNTs gibt es anscheinend Bereiche, an denen Pt-Partikel bevorzugt entstehen bzw. sich bevorzugt anlagern. Bei einzelnen Versuchen wurden andererseits Katalysatoren mit vergleichsweise guter, jedoch auch solche mit extrem schlechter räumlicher Verteilung erzeugt.

Es wurde durch Modellrechnungen gezeigt, dass für eine Aufheizung des Reaktionsgemisches innerhalb von 10 s der Innendurchmesser des Aufheizrohres nicht größer als ca. 1 mm sein darf. Mit solchen 1-mm-Aufheizrohren waren Volumenströme von bis zu 3 mL/min problemfrei realisierbar, was bei den eingesetzten Reaktionsgemischen einer Produktionsrate von ca. 0,54 g/h entspricht. Größere Durchsätze sind bei entsprechendem Druckverlust im Aufheizrohr grundsätzlich möglich, wurden jedoch nicht experimentell untersucht. Für die Abtrennung und Reinigung der Katalysatorproben wurde ein sehr einfaches, mit geringstem apparativem und personellem Aufwand verbundenes Verfahren entwickelt, das sich zu geringen Kosten auf größere Ansätze, auch im Produktionsmaßstab, hochskalieren ließe.

Die gewonnenen Versuchsergebnisse legen den Schluss nahe, dass eine Verkürzung der Aufheizzeit bis herab auf etwa 10 s vermutlich zu besseren Produkten führt, eine weitere Verringerung der Aufheizzeit jedoch vermutlich keinen positiven Effekt mehr mit sich bringen würde.

Angesichts vereinzelt aufgetretener Korrosionsprobleme in Form von Lochfraß an in der Anlage integrierten Edelstahlkanülen werden diese Materialien vermutlich nicht als Standardmaterialien für Reaktoren für den kontinuierlichen Polyol-Prozess in Betracht kommen. An den verwendeten Aufheiz- und Nachreaktionsrohren aus 1.4301 traten allerdings, trotz z. T. beträchtlicher Betriebszeiten und vergleichsweise geringer Wandstärken, keine durch Lochfraß verursachten Leckagen auf.



## **9 Ausblick**

Es besteht gute Aussicht, auf Basis der im Rahmen des Projektes gewonnenen Ergebnisse eine Versuchsanlage im kommerziellen Maßstab aufzubauen und erfolgreich zu betreiben. Voraussetzung für eine entsprechende Produktionsleistung (z. B. einige 100 g bis einige kg pro Tag) wäre jedoch ein System von parallelgeschalteten, elektrisch direkt beheizten Aufheizrohren, mit hohen Anforderungen an die Strömungsverteilung und die Regelung der Heizströme. Die Entwicklung und Erprobung eines solchen Systems, in Verbindung mit der Erprobung potenziell korrosionsfesterer Materialien, wäre eine mögliche Zielsetzung für ein weiterführendes Forschungsprojekt.

Des Weiteren ist es denkbar, dass das als Nebenergebnis entwickelte Aufbereitungsverfahren für die Katalysatoren auch im industriellen Maßstab erfolgreich angewendet werden kann. Der Aufwand für eine Verfahrensumstellung wäre vergleichsweise sehr gering, bei minimalen Kosten. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass die industriell angewendeten Verfahren in vielen Fällen nicht öffentlich publiziert sind, so dass das genannte Verfahren möglicherweise bereits in derselben oder in ähnlicher Form in einzelnen Betrieben angewendet wird.

Schlussendlich wurde im Rahmen des Projekts unbeabsichtigterweise eine Beobachtung gemacht, die möglicherweise die Grundlage für ein neues Herstellungsverfahren für Katalysatoren mit sehr hohem Pt-Gehalt sein kann. Auch dies stellt eine mögliche Zielsetzung für ein entsprechendes Forschungsprojekt dar.

## 10 Anhang

### 10.1 Literaturverzeichnis

[allmann-2003]

Allmann, Rudolf:

Röntgenpulverdiffraktometrie: rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung

2. Auflage, Springer, 2003

ISBN 978-3-540-43967-7

ISBN 978-3-642-56079-8 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-642-56079-8

[aoun-2012]

Aoun, N.; Schlange, A.; dos Santos, A. R.; Kunz, U.; Turek, T.

Continuous preparation of highly active Pt/CNT catalysts

Vortrag, Saarbrücken, 2012

[aoun-2016]

Aoun, N.; Schlange, A.; dos Santos, A. R.; Kunz, U.; Turek, T.:

Effect of the OH-/Pt Ratio During Polyol Synthesis on Metal Loading and Particle Size in DMFC Catalysts

Electrocatalysis (2016) 7:13–21

DOI 10.1007/s12678-015-0275-9

[chen-2006]

Chen, R.; Du, Y.; Xing, W.; Zhang, L.; Xu, N.

Continuous production of nano-sized nickel based on ceramic membrane filtration

Nanoscience 11 (2006) 131-136

[choi-2010]

Choi, D.; Lee, H.; Shim, Y.-B.; Lee, D.

A One-Step Continuous Synthesis of Carbon-Supported Pt Catalysts Using a Flame for the Preparation of the Fuel Electrode

Amer. Chem. Soc. (2010)

doi: 10.1021/la1005264

[deiwaraj-2003]

Deivaraj, T. C.; Chen, W.; Lee, J. Y.

Preparation of PtNi Nanoparticles for the Electrocatalytic Oxidation of Methanol

J. Mater. Chem. 13 (2003) 2555-2560

doi: 10.1039/B307040A

[genthe-2015]

Genthe, N.

Abtrennung und Reinigung von kohlenstoffgeträgerten Platinkatalysatoren aus

Dispersionen in Ethylenglykol zur Probengewinnung im Labormaßstab

Bachelorarbeit; Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik; TU Clausthal

[grimm-2015]

Grimm, H.; Kunz, U.

Continuous Fuel Cell Catalyst Preparation in a Directly Electrically Heated Tubular Reactor  
Chem. Eng. Technol. 2015, 38, No. 10, 1758–1764

DOI: 10.1002/ceat.201400767

[horn-2001]

Horn, D.; Rieger, J.

Organische Nanopartikel in wässriger Phase - Theorie, Experiment und Anwendung  
Angew. Chem. 113 (2001) 4460-4492

[hung-2007]

Hung, L.-H.; Lee, A. P.

Microfluidic Devices for the Synthesis of Nanoparticles and Biomaterials  
Journal of Medical and Biological Engineering 27(1) (2007) 1-6

[kaluza-2011]

Kaluza, S.; Behrens, M.; Schiefenhövel, N.; Kniep, B.; Fischer, R.; Schlögl, R.; Muhler, M.  
A Novel Synthesis Route for Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts used in Methanol Synthesis:  
Combining Continuous Consecutive Precipitation with Continuous Aging of the Precipitate  
ChemCatChem 3 (2011) 189 – 199

doi: 10.1002/cctc.201000329

[kawaguchi-1988]

Kawaguchi, T.; Wakasugi, T.

Continuous Preparation of Activated Carbon Supported Zinc Acetate Catalyst and  
Industrial Synthesis of Vinyl Acetate from Acetylene  
J. Chem. Tech. Biotechnol. 42 (1988) 113-127

[kim-2002]

Kim, K. D.; Kim, H. T.

Synthesis of titanium dioxide nanoparticles using a continuous reaction method  
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 207 (2002) 263–269

[kongolo-2016]

Kongolo, K. N.

Rechnerische Verknüpfung der Verweilzeitcharakteristiken hintereinandergeschalteter  
durchströmter Anlagenteile  
Studienarbeit; Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik; TU  
Clausthal

[kunz-2009]

Kunz, U.; Turek, T.

Flow through reactors for organic chemistry: directly electrically heated tubular mini  
reactors as an enabling technology for organic synthesis  
Beilstein Journal of Organic Chemistry 2009, 5, No. 70.

doi:10.3762/bjoc.5.70

[lee-2006]

Lee, K.; Zhang, J.; Wang, H.; Wilkinson, D. P.:

Progress in the synthesis of carbon nanotube- and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis

Journal of Applied Electrochemistry (2006) 36, 507–522

DOI: 10.1007/s10800-006-9120-4

[li-2005-1]

Li, X.; Chen, W.; Zhao, J.; Xing, W.; Xu, Z.:

Microwave polyol synthesis of Pt/CNTs catalysts: Effects of pH on particle size and electrocatalytic activity for methanol electrooxidation

Carbon 43 (2005) 2168–2174

[li-2005-2]

Li, W. Z.; Song, S. Q.; Zhou, W. J.; Sun, G. Q.; Xin, Q.; Pouliaitis, C.; Tsiakaras, P.:

Direct Methanol Fuel Cells: The Influence of Methanol on the Reduction of Oxygen Over Pt/C Catalysts with Different Particle Sizes

Ionics 11 (2005) 112-119

[niesz-2008]

Niesz, K.; Hornyak, I.; Borcsek, B.; Darvas, F.

Nanoparticle synthesis completed with in situ catalyst preparation performed on a high-pressure high-temperature continuous flow reactor

Microfluid Nanofluid 5 (2008) 411–416

doi: 10.1007/s10404-008-0257-9

[sakthivel-2010]

Sakthivel, M.; Schlange, A.; Kunz, U.; Turek, T.

Microwave assisted synthesis of surfactant stabilized platinum/carbon nanotube electrocatalysts for direct methanol fuel cell applications

J. Power Sources 195 (2010) 7083-7089

doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.05.002

[schlange-2011]

Schlange, A.; Dos Santos, A.R.; Kunz, U.; Turek, T.

Continuous preparation of carbon-nanotube-supported platinum catalysts in a flow reactor directly heated by electric current

Beilstein J. Org. Chem. 7 (2011) 1412-1420

doi:10.3762/bjoc.7.165

[schüth-2001]

Schüth, F.; Bussian, P.; Aagren, P.; Schunk, S.; Linden, M.

Techniques for analyzing the early stages of crystallization reactions

Solid State Sciences 3 (2001) 801–808

[schur-2003]

Schur, M.; Bems, B.; Dassenoy, A.; Kassatkine, I.; Urban, J.; Wilmes, H.; Hinrichsen, O.; Muhler, M.; Schlögl, R.

Kontinuierliche Cofällung von Katalysatoren in einem Mikromischer: nanostrukturierte Cu/ZnO-Komposite für die Methanolsynthese

Angew. Chem. 115 (2003) 3945 –3947

doi: 10.1002/ange.200250709

[vdi-2006]

VDI-Wärmeatlas; 10. Auflage; 2006

Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York

ISBN-10 3-540-25504-4

ISBN-13 978-3-540-25504-8

[yu-long-1996]

Yu-Long, Z.; Zhou, C.-R.; Su, X.-L.

Unsupported precipitated Fe-Cu-K catalysts used for the slurry fischer-tropsch synthesis

Journal of Natural Gas Chemistry 5 (1996) 97-106

## 10.2 Verzeichnis der Symbole und Formelzeichen

### Symbole/Formelzeichen:

|           |                                                         |
|-----------|---------------------------------------------------------|
| $c_p$     | spezifische Wärmekapazität                              |
| $D$       | Partikeldurchmesser                                     |
| $g$       | Anzahl hohlzylinderförmige ineinanderliegende Schichten |
| $K$       | Wärmedurchgangskoeffizient                              |
| $L$       | Länge                                                   |
| $n$       | Anzahl Partikel(-abbilder)                              |
| $Q$       | Wärmemenge                                              |
| $r$       | Radius                                                  |
| $t$       | Zeit                                                    |
| $T$       | Temperatur                                              |
| $\Delta$  | Differenz                                               |
| $\lambda$ | Wärmeleitfähigkeitskoeffizient                          |
| $\rho$    | Dichte                                                  |

### Indizes:

|       |                                         |
|-------|-----------------------------------------|
| $f$   | Nummer der hohlzylinderförmigen Schicht |
| $T_u$ | Rohr                                    |

### 10.3 Verzeichnis der Abkürzungen

|        |                                                               |
|--------|---------------------------------------------------------------|
| AB     | Auffangbehälter                                               |
| Abb.   | Abbildung                                                     |
| AR     | Aufheizrohr                                                   |
| CNTs   | Carbon nanotubes                                              |
| DFG    | Deutsche Forschungsgemeinschaft                               |
| DMR    | Druckmessrohr                                                 |
| DV     | Dreiwegeventil                                                |
| GVZ    | Gleichverteilungszahl                                         |
| HPS    | Hexachloroplatinsäure-Hexahydrat                              |
| ICVT   | Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik |
| KWB    | Kühlwasserbehälter                                            |
| MWCNTs | Mutiwalled carbon nanotubes                                   |
| NR     | Nachreaktionsrohr                                             |
| ORR    | Oxygen reduction reaction                                     |
| oxCNTs | oxidativ funktionalisierte CNTs                               |
| PTFE   | Polytetrafluorethen                                           |
| RSQ    | Regelbare Spannungsquelle                                     |
| SP     | Schlauchpumpe                                                 |
| Tab.   | Tabelle                                                       |
| TEM    | Transmissions-Elektronenmikroskopie                           |
| TP     | Temperierplatte                                               |
| TR     | Trockenrohr                                                   |
| VBE    | Vorratsbehälter für Einfahrgemisch                            |
| VBR    | Vorratsbehälter für Reaktionsgemisch                          |
| VMR    | Volumenstrom-Messrohr                                         |
| XRD    | X-ray diffractometry                                          |

## **10.4 Verzeichnis der aus dem Projekt hervorgegangenen Veröffentlichungen**

### **10.4.1 Veröffentlichungen mit wissenschaftlicher Qualitätssicherung (peer reviewed)**

- Grimm, H.; Kunz, U.:  
Continuous Fuel Cell Catalyst Preparation in a Directly Electrically Heated Tubular Reactor  
Chem. Eng. Technol. 2015, 38, No. 10, 1758–1764  
DOI: 10.1002/ceat.201400767

### **10.4.2 Sonstige Veröffentlichungen**

- Grimm, H.; Kunz, U.  
Continuous Fuel Cell Catalyst Preparation in a Tubular Reactor With Directly Heated Heating-Up Section  
Posterpräsentation, 47. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, 12.-14.03.2014, Weimar
- Grimm, H.; Kunz, U.  
Rohrreaktor mit direktbeheizter Aufheizstrecke zur kontinuierlichen Herstellung von edelmetallbasierten Katalysatoren für Brennstoffzellen  
Posterpräsentation, ProcessNet-Jahrestreffen Reaktionstechnik 2014, 28.-30.04.2014, Würzburg
- Grimm, H.; Kunz, U.  
Directly electrically heated tube for rapid heating-up of fluid reactant mixtures  
Posterpräsentation, 5th Conference of the FCS (Flow Chemistry Society), 17.-18.02.2015, Berlin
- Genthe, N.: Abtrennung und Reinigung von kohlenstoffgeträgerten Platinkatalysatoren aus Dispersionen in Ethylenglykol zur Probengewinnung im Labormaßstab  
Bachelorarbeit, TU Clausthal, 2015
- Grimm, H.; Kunz, U.: Kontinuierliche Edelmetallabscheidung auf kohlenstoffbasierten Trägermaterialien zur Herstellung von Katalysatoren für Brennstoffzellen  
Ausführlicher Ergebnisbericht zum DFG-geförderten Projekt KU 853/9-1  
[http://www.icvt.tu-clausthal.de/forschung/publikationen/grimm-kunz-2016\\_kontinuierliche-herstellung-von-brennstoffzellen-katalysatoren\\_bericht-dfg-projekt.pdf](http://www.icvt.tu-clausthal.de/forschung/publikationen/grimm-kunz-2016_kontinuierliche-herstellung-von-brennstoffzellen-katalysatoren_bericht-dfg-projekt.pdf)
- Kongolo, K. N.  
Rechnerische Verknüpfung der Verweilzeitcharakteristiken hintereinandergeschalteter durchströmter Anlagenteile  
Studienarbeit; Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik; TU Clausthal



### **10.5 Danksagung**

Die Autoren danken herzlich der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG für die Förderung des Projektes.