

1 Einleitung

Rund 80 Prozent aller Produkte, die in chemischen Prozessen hergestellt werden, beinhalten mindestens einen katalytischen Prozessschritt während ihrer Herstellung. Damit zählt die Katalyse zu einem der wichtigsten Verfahren in der Chemie. Katalysatoren beeinflussen in erster Linie die *Kinetik* einer Reaktion, indem die Reaktionsgeschwindigkeit über ein Herabsetzen der Aktivierungsenergie erhöht wird. Dies führt dazu, dass viele Reaktionen kosteneffizient werden und sich somit für industrielle Produktionsverfahren überhaupt erst eignen. Darüberhinaus können Katalysatoren die Synthesekosten auch durch eine Erhöhung der *Selektivität* von Reaktionen verbessern. Katalysatoren bestehen aus einer aktiven Phase von mehr oder weniger edlen Metallen oder entsprechenden Mischungen, die hochdispers auf geeigneten Trägermaterialien (Oxide oder Zeolithe) aufgebracht ist. Die Trägermaterialien sollen in erster Linie eine hohe spezifische Oberfläche für die aktive Phase bereitstellen. Dies erhöht zum einen die Handhabbarkeit der Katalysatoren und zum anderen die mechanische und vor allem thermische Stabilität der geträgerten metallischen Phase. Darüber hinaus können bestimmte Trägermaterialien aktiv an der Reaktion teilnehmen oder die katalytische Aktivität der aktiven Phase durch Eingehen von Metall-Träger-Wechselwirkungen beeinflussen.

Die Herstellung von Katalysatoren erfolgt großtechnisch vorwiegend durch nasschemische Verfahren, wobei die katalytisch-aktive Substanz durch Imprägnierung, Ionenaustausch, Fällungsreaktionen oder Kristallisation auf das Trägermaterial aufgebracht wird. Anschließend fallen noch zusätzliche Prozessstufen zur Produktaufbereitung an, wie die Entfernung des Lösungsmittels oder die Oxidation, Kalzinierung oder Reduktion der Edelmetalle, um diese katalytisch zu aktivieren (*Schwarz et al. 1995*). Probleme ergeben sich zusätzlich aus dem Einsatz giftiger und umweltschädigender Lösungsmittel und dem Ablauf der Verfahren in Batch-Prozessen. Außerdem ist die gezielte Steuerung von nasschemischen Prozessen nur begrenzt möglich und die erhaltenen Produkte sind oft verunreinigt. Durch die anschließenden Produktaufbereitungsschritte wie das Kalzinieren kann zudem die Größe und Dispersion der geträgerten Metallpartikeln verändert werden.

Als Alternativen wurden in den letzten Jahren Prozessrouten in der Gasphase entwickelt. Gasphasenprozesse zeichnen sich neben einer besseren Prozesskontrolle und Produkt-

reinheit auch dadurch aus, dass im Vergleich zur nasschemischen Synthese weniger Prozessschritte für die Produktaufbereitung und Aktivierung des Katalysators notwendig sind. Einerseits können die Trägerpartikeln ebenfalls aus der Gasphase hergestellt und sofort in einem prozessintegrierten Schritt mit den aktiven Substanzen beschichtet werden. Andererseits wird die aktive Substanz in einem Batch-Prozess aus der Gasphase auf das Trägermaterial abgeschieden. Ein Überblick über die gängigen Verfahren wird im Kapitel 3 gegeben.

2 Zielsetzung

In einer Vorgängerarbeit am *Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik* konnte anhand des Modellsystems Pd/SiO₂ gezeigt werden, dass es möglich ist, Katalysatorpartikeln bei atmosphärischen Bedingungen in einem kontinuierlichen *Chemical Vapor Synthesis (CVS)/metal-organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)*-Prozess zu generieren (*Heel 2006*).

Diese Arbeit konzentriert sich auf bestimmte Teilaspekte des Verfahrens. Zum einen sollte es weiterentwickelt und auf weitere Materialsysteme ausgedehnt werden. Hierzu wurden verschiedene Trägeroxide wie Al₂O₃, SiO₂ und TiO₂ ausgehend von den entsprechenden Alkoxiden mittels CVS generiert und im Teil II detailliert charakterisiert. Die prozessintegrierte Einstellung der OH-Gruppendichten der Trägerpartikeln stellt dabei einen wesentlichen Aspekt dieses Abschnittes dar. Zum anderen wird die Synthese und Konditionierung von Trägerpartikeln ausgehend von Carbonylen am Beispiel von Fe₂O₃ diskutiert.

Die gezielte Belegung der generierten Trägeroxide mit Palladium im anschließenden MOCVD-Prozess unter Verwendung der metallorganischen Substanz Cyclopentadienyl(allyl)palladium [Pd(allyl)Cp; Pd(η^3 -C₃H₅)(η^5 -C₅H₅)] wird im Teil III diskutiert. Die sorgfältige Untersuchung der einzelnen Einflussparameter im MOCVD-Prozess auf die resultierenden Pd-Strukturen insbesondere die Pd(allyl)Cp-Konzentration, die OH-Gruppendichte der

Trägeroxide sowie die Verweilzeit und Temperatur im CVD-Reaktor bildet einen weiteren Schwerpunkt dieses Abschnitts.

Die katalytische Aktivität der generierten Partikeln wurde anhand der Gasphasenhydrierung von Ethen zu Ethan charakterisiert (Teil IV). Hier wird auch auf einen möglichen Größeneinfluss der Pd-Partikeln auf die Aktivität bei der Ethenhydrierung eingegangen (sog. Struktursensitivität), der in der Fachliteratur kontrovers diskutiert wird (*Borodzinski 2001; Che und Bennett 1989; Shaikhutdinov et al. 2001*). Da sich über den kombinierten CVS/MOCVD-Prozess besonders eng-verteilte Pd-Partikeln im interessanten Größenbereich von etwa 1 bis 5 nm herstellen lassen, konnte hier ein Beitrag zur Klärung der Struktursensitivität der Reaktion bei atmosphärischen Bedingungen geleistet werden.

Während dieser Arbeit zeigte sich, dass die Dispersion der generierten Pd-Katalysatoren wenig temperaturstabil ist und die Pd-Partikeln schon bei sehr moderaten Bedingungen stark versintern, d.h., diese wachsen im Mittel an, während sich ihre Anzahl auf der Oberfläche des Trägers verringert. Daher bildet die Beschreibung der Sinterkinetik der geträgerten Pd-Partikeln sowie die prozessintegrierten Maßnahmen zur Erhöhung der thermischen Stabilität der geträgerten Pd-Strukturen einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit (Teil V). Als mögliche Lösungsstrategien wurden eine Modifizierung der Trägerpartikeloberflächen sowie das Einschließen der Pd-Partikeln in einer durch einen weiteren integrierten CVD-Prozess aufgetragenen oxidischen Phase untersucht. Hierzu wurden auch umfangreiche Voruntersuchungen an ungeträgerten Pd-Partikeln durchgeführt.

3 Beschichtung von Partikeln in der Gasphase – ein Literaturüberblick

Im folgenden Kapitel wird eine Übersicht über den aktuellen Wissensstand von Verfahren zur Beschichtung von Partikeln in der Gasphase gegeben. Diese werden in Bezug auf die vorliegende Arbeit bzw. auf die Möglichkeiten zur gezielten Synthese von geträgerten Katalysatorpartikeln und zur Abscheidung von oxidischen Filmen bewertet.

Weit verbreitet ist die Synthese von Partikeln mittels Flammenreaktoren und der sog. *flame spray pyrolysis* (FSP), bei der Partikeln durch Einsprühen flüssiger oder gelöster Precursoren in eine Flamme durch *chemical vapor synthesis* (CVS) entstehen. Haupteinflussparameter auf

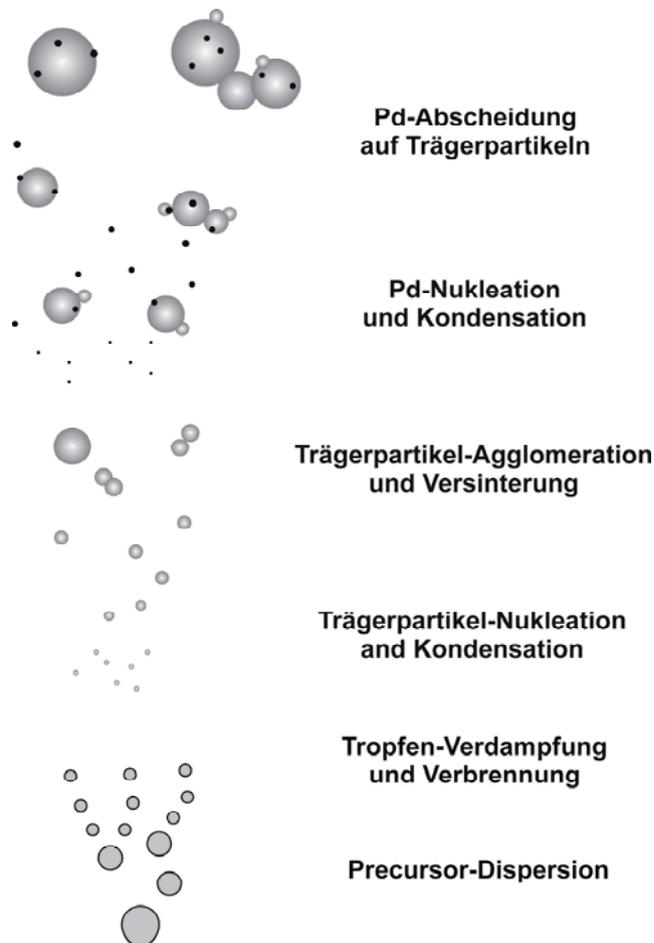


Abb. 3-1: Schematische Darstellung der Prozesse in der Flamme zur Herstellung von Pd/Al₂O₃-Partikeln (nach Strobel et al. 2004).

die entstehenden Partikelmorphologien sind das Temperaturprofil (Temperaturen bis 3000 K), die Precursorkonzentration und die Verweilzeit in der heißen Zone (einige Millisekunden), wobei sich nachteilig auswirkt, dass diese nicht unabhängig voneinander variiert werden können (Mädler et al. 2002). Allerdings lassen sich über dieses Verfahren Massenströme bis zu 250 Gramm pro Stunde herstellen. Durch Einsatz mehrerer Precursoren können in Flammenprozessen Mischoxide und geträgerte Metallpartikeln hergestellt werden, indem das unterschiedliche Nukleationsverhalten der Materialien ausgenutzt wird. Da die Edelmetalle im Vergleich zu den oxidischen Trägern einen höheren Dampfdruck besitzen, bilden sich erst die Oxide und anschließend nukleieren die Edelmetalle bei niedrigeren Temperaturen in der Flamme und werden teils durch

heterogene Kondensation, teils durch Agglomeration der homogen kondensierten Partikeln auf den Trägerpartikeln abgeschieden (Johannessen und Koutsopoulos 2002; Schulz et al. 2005; Strobel et al. 2004; Strobel et al. 2003). Die unabhängige Kontrolle der Metallpartikelgröße und der Anzahl der geträgerten Metallpartikeln ist allerdings nicht bzw. nur begrenzt möglich. Durch den Einsatz und das Mischen verschiedener Precursoren oder durch eine Zwei-Düsenanordnung lassen sich ternäre Systeme wie bspw. Pd/La₂O₃/Al₂O₃ (Strobel et al. 2005b) oder Pt-Pd/Al₂O₃ (Strobel et al. 2005a) bzw. Pt-Pd/TiO₂ (Koutsopoulos

et al. 2006) sehr einfach herstellen. Auch das Beschichten von oxidischen Partikeln mit oxidischen Filmen ist durch die zeitlich versetzte Zugabe eines zweiten Precursors möglich. So lassen sich z.B. TiO_2 -Partikeln mit SiO_2 -Schutzfilmen in einem zweistufigen Flammenprozess ausgehend von den Verbindungen Titanetraisopropoxid und Hexamethyldisiloxan herstellen, um die photokatalytische Aktivität der TiO_2 -Partikeln zu unterdrücken (*Teleki et al. 2008; Teleki et al. 2005*).

Als eine alternative und innovative Syntheseroute für Katalysatoren ist in den letzten Jahren die *chemical vapor deposition* (CVD) hinzugekommen, bei der die aktive Komponente aus der Gasphase durch Adsorption und Zersetzung durch chemische Reaktionen geeigneter Precursormoleküle auf der Trägerpartikeloberfläche abgeschieden wird (*Levy 1997*). Dieses Verfahren wurde technisch interessant durch die Entwicklung von neuartigen Precursorverbindungen (metallorganische und organometallische Verbindungen), die sich durch hohe Sublimations- und Zersetzungsraten bei moderaten Bedingungen (Umgebungsdruck bzw. nahe Umgebungsdruck, niedrige Temperaturen) auszeichnen. Gerade durch die Zugabe von Reaktivgasen wie Wasser, Sauer- oder Wasserstoff lassen sich hochreine Beschichtungen erreichen. Erste Untersuchungen beschäftigten sich mit der Abscheidung der aktiven Komponente auf Trägerpartikeln in einem Festbett; Palladium wurde so ausgehend von der Verbindung $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ ($[\text{hfac}]_2 = \text{hexafluoroacetylacetonate}$) auf nicht-porösen Silika- und porösen γ -Aluminaträgern in einem zweistufigen CVD-Prozess bei reduzierten Druck abgeschieden (*Atanasova et al. 1998*). Zuerst erfolgte die Chemisorption der $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ -Moleküle auf der Oberfläche der Trägerpartikeln. Anschließend fand die vollständige Zersetzung der adsorbierten Precursormoleküle durch die Zugabe von Wasserstoff und die Bildung der Pd-Partikeln durch Oberflächendiffusion, Nukleation und Sintern statt. Die erreichten Pd-Partikelgrößen lagen bei 5 nm bei einer Zersetzungstemperatur von 200°C und bei 50 nm bei einer Temperatur von 400°C . Kleinere Pd-Partikeln konnten nicht erreicht werden. Andere Untersuchungen beschreiben das Abscheiden von Pd und Pt ausgehend von Cyclopentadienyl-allyl-Pd und $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ auf Zeolithe (*Dossi et al. 1993; Dossi et al. 1994a*) oder Pt ausgehend von $\text{Pt}(\text{acac})_2$ [$\text{acac}]_2 = \text{acetylacetonate}$) auf Molekularsiebe (*Hong et al. 1992*). In neueren Untersuchungen wurde auf einem ähnlichen Weg Rhodium ausgehend von der organo-metallischen Verbindung $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , MgO und La_2O_3 abgeschieden (*Dal Santo et al. 2008*). Ziel dieser Untersuchung war es, einen alternativen

Syntheseweg für Rh-Katalysatoren zu finden, da die herkömmliche Herstellung via Sol-Gel-Verfahren teurere Precursoren benötigt. Nachteilig bei diesen Batch-Verfahren ist, dass die Partikelgröße nur schwer unabhängig von der Edelmetallbeladung gesteuert werden kann. Allgemein steigt mit der Beladung auch die Partikelgröße an, da sich zum einen viele Edelmetallprecursoren autokatalytisch an bereits gebildeten Metallpartikeln zersetzen können; zum anderen führen die längeren Prozesszeiten zusammen mit den höheren Prozesstemperaturen zu einem Sintern der gebildeten Partikeln.

Eine verbreitete Methode ist das Wirbelschicht-CVD-Verfahren (*Fluidised Bed-CVD*, FB-CVD), bei dem das Mikrometer große Trägermaterial in einer Wirbelschicht fluidisiert und der Precursordampf zugegeben wird (*Hierso et al. 2000; Serp et al. 1999; Xia et al. 2007; Xu und Zhu 2004; Yen und Chen 2000*). Hierbei handelt es sich ebenfalls um ein Batch-Verfahren und die Größe des Trägermaterials ist aufgrund der Fluidisierbarkeit (nach unten) begrenzt. Die meisten beschriebenen Verfahren laufen bei reduzierten Drücken von ~ 100 mbar ab. Übersichtsbeiträge über das FB-CVD-Verfahren gibt es von Vahlas (*Vahlas et al. 2006; Vahlas et al. 2002*). In den letzten Jahren entstand ein verstärktes Forschungsinteresse an der Herstellung von nanoskaligen Kohlenstoffröhren (carbon nanotubes) in Wirbelschichten ausgehend von gasförmigen Verbindungen wie Ethen, wobei die Katalysatorpartikeln ebenfalls in der Wirbelschicht mittels CVD hergestellt wurden (*Harris et al. 2008; Mauron et al. 2002; Mauron et al. 2003; Morancais et al. 2003; Venegoni et al. 2001*). Auch die Beschichtung von Partikeln mit oxidischen Filmen, wie bspw. die Beschichtung von Eisen mit oxidischen Filmen als Oxidationsschutz, wird berichtet (*Christoglou et al. 2002*). Durch geeignete Hilfsmaßnahmen (Vibration des Wirbelschichtreaktors, zusätzliche mechanische Rührer, Einsatz von Düsen,...) lassen sich nanoskalige Partikeln wie Aerosil® fluidisieren (*Nam et al. 2004*), auf denen auch die kontrollierte Abscheidung anderer Substanzen mittels *Atomic Layer Deposition* (ALD) gelang (*Hakim et al. 2005; Hakim et al. 2004; King et al. 2007*). Da sich die ALD in erster Linie zum Erzeugen von homogenen Schichten eignet, ist sie für die Herstellung von Katalysatorpartikeln eher ungeeignet. Ein Nachteil der FB-CVD-Verfahren ist, dass i.d.R. nur kommerziell erhältliche Partikeln verwendet werden und so die Struktur der Trägerpartikeln nur bedingt beeinflusst werden kann. Abhilfe schaffen hier kontinuierliche Gasphasenprozesse unter Verwendung von Durchflussreaktoren. Die Beschichtung von Aerosolpartikeln in einem Heißwandreaktor, wobei die Herstellung der Trägerpartikeln

durch CVS und die anschließende Funktionalisierung getrennt voneinander geschehen, wird seit längerem untersucht. Die Arbeitsgruppe von *T. Kodas* beschäftigt sich mit der Beschichtung von TiO_2 -Partikeln mit Al_2O_3 , SiO_2 und ZrO_2 unter Verwendung eines Rohrreaktors und zeitlich versetzter Precursorzugabe (*Fotou und Kodas 1997; Fotou et al. 2000; Powell et al. 1997a; Powell et al. 1997b; Powell et al. 1996*). Ein sequentielles Verfahren mit zwei hintereinander geschalteten Heißwandreaktoren zur Herstellung von mit Al_2O_3 dotierten ZrO_2 -Partikeln wird ebenfalls berichtet (*Srdic et al. 1998; Srdic et al. 2001*). Ziel dieser Untersuchungen ist allerdings nicht die Herstellung von Katalysatorpartikeln, sondern das Beschichten der Trägerpartikeln mit einem oxidischen Film bzw. Dotierungen, um deren Eigenschaften wie die Unterdrückung der Photoaktivität von TiO_2 oder der Dispergierbarkeit gezielt zu ändern. Die bei der Beschichtung ablaufenden Prozesse sind der Abb. 3-2 zu entnehmen.

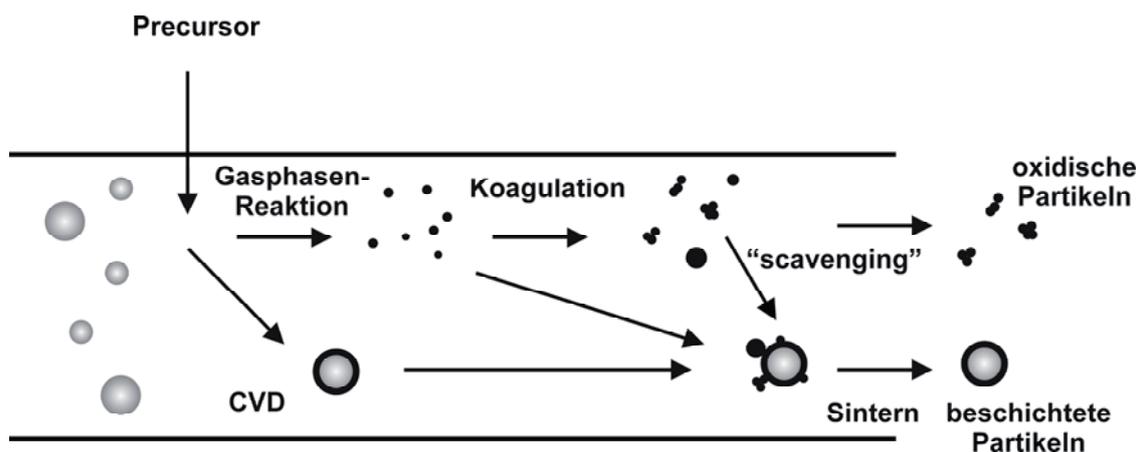


Abb. 3-2: Schematische Darstellung der bei der Beschichtung von Partikeln in einem Heißwandreaktor ablaufenden Reaktionen (nach *Jain et al. 1997*).

Wie der Abbildung zu entnehmen ist, werden die Partikeln nicht ausschließlich durch CVD auf der Trägerpartikeloberfläche beschichtet sondern auch durch das Einfangen von Partikeln, die durch homogene Nukleation gebildet werden. Besonders die Problematik der Partikelbildung durch homogene Nukleation führt zu einer mangelnden Prozesskontrolle. Idealerweise sollte der Prozess unterhalb der thermischen Zersetzungstemperatur des eingesetzten Precursor liegen. Der Einfluss der funktionellen Oberflächengruppen der Trägerpartikeln wird in diesen Untersuchungen nicht berücksichtigt. Dies geschieht in der Arbeitsgruppe von *Roberts*, die sich u.a. mit der Beschichtung von monomobilen SiO_2 -Partikeln mit Zirkonoxid beschäftigt (*Nienow und Roberts 2006*). Die abgeschiedene

Schichtdicke wird dabei über eine Tandem-DMA-Anordnung bestimmt. Andere Untersuchungen beschäftigen sich mit der Abscheidung von Polymerfilmen durch *plasma-enhanced CVD* (Schallehn et al. 2003; Suffner et al. 2007; Szabo und Vollath 1999; Vollath et al. 1999) oder *photo-induced CVD* (Zhang et al. 2008a). Diese Verfahren haben erhebliches Potential insbesondere im Hinblick auf die Abscheidung von oxidischen Filmen.

Das einzige bekannte Verfahren, bei dem Katalysatorpartikeln in der Gasphase in einem kontinuierlichen Verfahren hergestellt werden, ist ein von Backman beschriebener kombinierter CVS und *physical vapor deposition* (PVD) Prozess. Zuerst werden TiO₂-Trägerpartikeln durch CVS hergestellt und anschließend mit Silberdampf gemischt, wobei durch heterogene Kondensation geträgerte Silberpartikeln entstehen (Backman et al. 2004). Dies ist ein vergleichsweise einfaches Verfahren zur Herstellung von Katalysatorpartikeln, allerdings sind die Größe und die Anzahlverteilung der Silberpartikeln nur beschränkt steuerbar. Ein kombinierter CVS und CVD-Prozess zur Herstellung von geträgerten Katalysatorpartikeln bzw. zur Abscheidung einer Edelmetallphase ist neben dem an diesem Lehrstuhl entwickelten Prozess (Heel und Kasper 2005) nicht bekannt.