Schlussbericht

Tool Box: Keramische Membranen für die Katalyse - Teilprojekt: Evaluierung des Potenzials katalytisch aktiver Membranen für schnelle heterogen katalysierte Gas/Flüssig-Reaktionen am Beispiel der Hydrierung von alpha-Methylstyren.

gefördert vom BMBF
Förderkennzeichen: 03C0343E

Laufzeit: 01.07.2003 - 30.09.2006

Prof. Dr.-Ing. Roland Dittmeyer
Dipl.-Ing. Daniel Urbanczyk

Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e.V.
Frankfurt am Main

27. April 2007

INHALTSVERZEICHNIS

1 Einleitung 4

1.1 Stand der Wissenschaft und Technik 4

1.1.1 Fachliteratur 5

1.1.2 Patente 7

1.1.3 Eigene Vorarbeiten und Profil der Arbeitsgruppe 8

1.2 Projektziele 8

1.3 Zusammenarbeit der Projektpartner 9

2 Eingesetzte Membrankontaktor-Konzepte 11

2.1 Katalytischer Diffusor (CD) 11

2.2 Porendurchfluss-Membrankontaktor (PFT) 13

2.3 Membranmaterialien und -geometrien 14

3 Beschichtung von Kapillaren und Kapillarbündeln mit Palladium 16

3.1 Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD) 16

3.2 Abscheidung und thermische Zersetzung von Palladium-II-Acetat gelöst in Aceton 20

4 Modellreaktion: Hydrierung von α-Methylstyren 22

5 Charakterisierung der mit Palladium beschichteten Kapillaren 24

5.1 Bestimmung der abgeschiedenen Palladiummenge 25

5.1.1 Wägung und Atomabsorptions-Spektroskopie 25

5.1.2 Elektronenstrahl-Mikroanalyse 27

5.2 Bestimmung der Größe der Palladiumpartikeln 29

5.2.1 CO-Puls-Chemisorption 29

5.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie 31

5.3 Ermittlung des Kohlenstoffgehalts durch Total Organic Carbon Analyse 31

6 Experimentelle Untersuchungen zur Hydrierung von α-Methylstyren 33

6.1 Versuchsaufbau 33

6.1.1 Laboranlage (Einzelkapillaren) 33

6.1.2 Pilotanlage (Kapillarbündel) 36

6.1.3 Eingesetzte Chemikalien 37

6.2 Experimentelle Ergebnisse 38

6.2.1 Untersuchungen im katalytischen Diffusor (CD) 38

6.2.2 Porendurchfluss-Membrankontaktor 41
6.2.2.1 Untersuchungen an einzelnen Kapillaren im halbkontinuierlichen Betrieb 42
6.2.2.2 Untersuchungen an Kapillarbündeln im halbkontinuierlichen Betrieb 43
6.2.2.3 Untersuchungen an Einzelkapillaren im kontinuierlichen Betrieb 48
6.3 Reaktivierung der Einzelkapillaren 50
6.4 Vergleich des CD- und PFT-Kontaktors mit konventionellen Reaktorkonzepten 51

7 Mathematische Simulationsmodelle 56
7.1 Katalytischer Diffusor 56
7.2 Porendurchfluss-Membrankontaktor 58

8 Gesamtbewertung und Ausblick 60

9 Verwertung der Projektergebnisse 61

10 Veröffentlichungen und Patente 62

11 Bekannt gewordene Fortschritte an anderer Stelle 64

12 Unterschriften 65

13 Literatur 66

1 Einleitung

1.1 Stand der Wissenschaft und Technik

Aufgrund wirtschaftlicher Anforderungen stellen die Effizienzsteigerung und die Optimierung bereits bestehender chemischer Prozesse heute eine zentrale Herausforderung dar. In der Technik laufen heterogen katalysierte Gas/Flüssig-Reaktionen oft unter starker Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Stofftransportprozesse ab. Beim Einsatz technischer Pellet-Katalysatoren begrenzt oft die Diffusion der Reaktanden im porösen Katalysator die effektive Reaktionsgeschwindigkeit. Die Folge ist eine schlechte Ausnutzung des Katalysators und eine geringe Raum-Zeit-Ausbeute, was vor allem bei teuren Edelmetallkatalysatoren unerwünscht ist.

Insbesondere für schnell ablaufende Mehrphasenreaktionen muss bei der Wahl des Reaktortyps für einen intensiven Kontakt zwischen Gas- und Flüssigphase, der Vorraussetzung für eine hohe Stoffübergangsgeschwindigkeit ist, gesorgt werden. Geringe Gaslöslichkeiten in der flüssigen Phase können durch hohe Systemdrücke ausgeglichen werden. Zudem können der Stoffübergang vom Kern der flüssigen Phase auf die äußere Oberfläche des festen Katalysators (Filmdiffusion) und die Diffusion der Reaktanden innerhalb des porösen Katalysators (Porendiffusion) die effektive Reaktionsgeschwindigkeit, bzw. bei Folgereaktionen auch die Selektivität zum gewünschten Zwischenprodukt, begrenzen. Daher werden in konventionellen Rührkessel-Suspensionsreaktoren feinkörnige Pulverkatalysatoren eingesetzt, um die Diffusionswege im Katalysatorpellet zu verringern. Diesem Vorteil steht jedoch die verfahrenstechnisch aufwendige, zeitintensive und somit teure Abtrennung des Katalysators vom Produkt gegenüber. Eine weitere Möglichkeit der Diffusionslimitierung entgegenzuwirken besteht im Einsatz von Schalenkatalysatoren. Schalenkatalysatoren können jedoch nicht ohne weiteres für verschiedene Reaktionen verwendet werden, da ihre Geometrie an die Erfordernisse der Reaktion angepasst werden muss.

Ein technisch interessanter Ansatz, um die Katalysatorausnutzung durch Verringerung der Stofftransportwiderstände zu verbessern und gleichzeitig die Selektivität zu dem in den meisten Fällen erwünschten Zwischenprodukt zu erhöhen, besteht im Einsatz mikrostrukturierter Reaktoren im Porendurchflussbetrieb (PFT) oder im Betrieb als katalytischen Diffusor (CD) [1]. Durch Extrudieren und Sintern keramischer Massen hergestellte poröse keramische Membranen oder Membranträger, wie sie im Bereich der Filtrationstechnik verwendet werden, bieten eine vergleichsweise kostengünstige Möglichkeit diese Konzepte zu realisieren.

Für den PFT-Betrieb werden symmetrische makroporöse Membranen an den Porenwänden katalytisch beschichtet. Die Porengröße und die Durchströmungsgeschwindigkeit

werden dabei so gewählt, dass der diffusive Stofftransport quer zur Strömungsrichtung keinen inhibierenden Einfluss ausübt. Dadurch kann die Kontaktzeit an den aktiven Zentren genauer eingestellt werden, so dass eine höhere Selektivtität erwartet wird.

Im CD-Betrieb übernimmt eine asymmetrische Membran neben der Aufgabe der Katalysatorfixierung auch die Funktion der gezielten Dosierung des Gases (hier: Wasserstoff), wodurch die katalytische Aktivität gesteuert werden kann. Die Zufuhr der Reaktanden in die katalytisch aktive Zone, die feinporige Deckschicht der Membran, erfolgt getrennt voneinander. Der zur Reaktion benötigte Wasserstoff wird über den grobporösen Träger herangeführt. Die Flüssigphase befindet sich auf der Katalysatorseite der Membran und wird aufgrund der Kapillarkräfte in die Porenstruktur der katalytisch aktiven Schicht eingesaugt. Die Immobilisierung des Katalysators ausschließlich in der dünnen, porösen Schicht ermöglicht, ähnlich wie in einem Schalenkatalysator, kurze Diffusionswege.

1.1.1 Fachliteratur

In der Literatur sind verschiedene Arbeiten zur Anwendung des Porendurchflussreaktors und des katalytischen Diffusors für Gas/Flüssig-Reaktionen dokumentiert. Das Einsatzgebiet erstreckt sich im Wesentlichen auf Hydrierreaktionen. Als Bewertungskriterium dieser beiden Konzepte dient in den Arbeiten neben der Aktivität auch die Selektivität bei Folgereaktionen.

Das Konzept des katalytischen Diffusors wurde erstmals von Cini et al. vorgestellt [2]. In dieser Arbeit wurde das Leistungspotenzial des CD-Konzeptes am Beispiel der Hydrierung von α-Methylstyren studiert und die Ergebnisse mit konventionellen Systemen verglichen. Eingesetzt wurden asymmetrische keramische Membranen mit Palladium als Aktivkomponente. Es konnte gezeigt werden, dass für den untersuchten Temperaturbereich (27-50 °C) die Aktivität im katalytischen Diffusor im Vergleich zu einem vollständig benetzten Schalenkatalysator mit einer aktiven Schichtdicke von etwa 55 µm um den Faktor 20 höher liegt. Begründet wurde dies mit den verkürzten Diffusionswegen im katalytischen Diffusor.

Pereux et al. untersuchten die Hydrierung von Nitrobenzol zu Anilin an einer asymmetrischen, rohrförmigen Membran, bei der sich die Deckschicht aus γ-Al_2O_3 auf der Innenseite befand [3]. Dabei wurden die gemessenen Aktivitäten bei unterschiedlicher Anordnung des gasförmigen und flüssigen Reaktanden miteinander verglichen. Die Verfahrensvariante, bei der das Wasserstoffgas von der Membraninnenseite und das Nitrobenzol über den grobporösen Träger zugeführt wurde, führte zu höheren Aktivitätswerten als im umgekehrten Fall, da unter diesen Bedingungen der Wasserstoff nicht limitierend wirkte.

Das Reaktorprinzip des Porendurchflussreaktors wurde für die Reduktion von Nitrat und Nitrit in Wasser durch Wasserstoff zu Stickstoff an bimetallischen Pd/Cu- und Pd/Sn- sowie monometallischen Pd-Katalysatoren verwendet, die in poröse keramische Membranen abgeschieden [4, 5, 6, 7] oder, auf Aluminiumoxidpartikeln als Träger fixiert, in organische Polymermembranen [8] eingebettet wurden. Die Untersuchungen zeigten im PFT-Reaktor unter moderaten Prozessbedingungen deutlich höhere Aktivitäten als mit konventionell verfügbaren Pd/Cu-Pulverkatalysatoren (Träger: γ-Al_2O_3). Dies wurde auf eine Verringerung von Stofftransportlimitierungen, und hier insbesondere auf die bessere Kontrolle des pH-Wertes (da bei der Reaktion OH^--Ionen entstehen), im Katalysator zurückgeführt.

Das PFT-Prinzip wurde auch auf Gasphasenreaktionen angewandt. Durch den konvektiven Transport in den Poren gelingt es auch in der Gasphase, den Einfluss der Porendiffusion zu eliminieren. Die Kontaktzeit kann dadurch über die transmembrane Strömungsgeschwindigkeit präziser eingestellt werden als bei konventionellen Katalysatoren. Die Folge sind höhere Selektivitäten. Für die Hydrierung von Toluol zu Methylcyclohexan bei 70-100 °C an Pt als Aktivkomponente auf Membranen aus mesoporösem γ-Aluminiumoxid bzw. Siliciumdioxid [9] und für die partielle Hydrierung von Acetylen und 1,3-Butadien im Temperaturbereich 25-200 °C an Pd auf Membranen aus γ-Aluminiumoxid mit Porendurchmessern von etwa 3,5-4 nm konnte dies nachgewiesen werden [10].

Ähnliche Ergebnisse wurden bei der selektiven Hydrierung von Propin zu Propen unter milden Temperaturbedingungen an Pd-Katalysatoren in Polymermembranen mit und ohne Titandioxid-Partikeln als Füllmedium beobachtet [11, 12]. Die erzielten Selektivitäten zum gewünschten Produkt Propen lagen im Bereich von 81-99 % bei einem Propin-Umsatz von 85-100 %.

Obwohl in den erwähnten Arbeiten über die erfolgreiche Anwendung organischer und anorganischer Membranen für heterogen katalysierte Gas/Flüssig- bzw. Gas/Gas-Reaktionen unter Verwendung des CD- und PFT-Reaktors im Labormaßstab berichtet wird, hinkt die technologische Entwicklung hinterher, wodurch eine industrielle Anwendung dieser Konzepte noch behindert wird. Diese Tatsache ist teilweise auf die Nichtverfügbarkeit von kostengünstigen thermisch belastbaren (anorganischen) Membranmodulen zurückzuführen.

Vor diesem Hintergrund war es die primäre Zielsetzung des Vorhabens, poröse keramische katalytisch beschichtete Kapillarbündel für Gas/Flüssig-Reaktionen zu entwickeln und deren Anwendungspotenzial an zwei Modellreaktionen im Pilotmaßstab zu demonstrieren. Bei der Hydrierung von α-Methylstyren zu Cumol liegt das Hauptaugenmerk dabei auf der Aktivität, während für die Hydrierung von 1,5-Cyclooctadien zu Cycloocten die Selektivität eine übergeordnete Rolle spielt, da das Nebenprodukt Cyclooctan unerwünscht ist. Im

Teilprojekt *„Hydrierung"* des Gesamtvorhabens übernahm das Karl-Winnacker-Institut (KWI) die Aufgabe, die AMS-Hydrierung unter Verwendung der beiden Konzepte CD und PFT-Kontaktor zu untersuchen, während an der Technischen Universität Berlin (TUB) die COD-Hydrierung im PFT-Kontaktor im Mittelpunkt stand.

1.1.2 Patente

Katalytischer Diffusor

Das Reaktorprinzip des katalytischen Diffusors für benetzbare, poröse Membranen wird in der Patentschrift DE 10064622 A1 für die selektive Hydrierung von Nitrat in wässriger Lösung zu Stickstoff beschrieben [13]. Die katalytisch aktiven Metalle, vorzugsweise Pd und Sn, werden in der Deckschicht der asymmetrischen Membran immobilisiert, so dass sie für gasförmige und flüssige Reaktanden leicht zugänglich sind und kurze Diffusionswege, insbesondere für Wasserstoff, erreicht werden.

Porendurchflussreaktor

In der Literatur gibt es eine Reihe von Publikationen, die einen Porendurchflussreaktor erwähnen. In WO 98/10865 wird eine Porendurchflussreaktor mit einer amorphen mikroporösen Membran mit Porengrößen von 0,5-2 nm beschrieben [14]. Das Ziel dieser Membran ist die Unterdrückung von Folgereaktionen. Dies wird erreicht durch Verhinderung der Rückvermischung bedingt durch enge Poren, die nur etwa doppelt so groß sind wie die beteiligten Moleküle. Ein derartiger Reaktor weist jedoch aufgrund seiner geringen Porenabmessungen einen sehr hohen Druckverlust auf, so dass ein großtechnischer Betrieb unwirtschaftlich wäre. In US 5492873 wird ein Membrankontaktor mit einer Membran beansprucht, die jedoch nur für den gasförmigen Reaktionspartner und nicht für die flüssigen Reaktanden und die Katalysatorgifte permeabel ist, wodurch eine Katalysatorvergiftung verhindert werden kann [15]. Die Reaktionszone bei einer derartigen Anordnung ergibt sich lediglich durch die Oberfläche der Membran, so dass die Katalysatornutzung und die Raum-Zeit-Ausbeute sehr gering sind.

In RU 2083540 ist die Durchführung von Hydrierreaktionen beschrieben, bei denen die organische Substanz in einem getrennten Rührkessel mit Wasserstoff gesättigt, und dann die Lösung durch eine externe Katalysatorschüttung geleitet wird [16]. Dieses Konzept nutzt zwar das Prinzip der Vorsättigung der organischen Lösung, jedoch wird hier keine Überwindung der internen Stofftransportlimitierung erreicht.

1.1.3 Eigene Vorarbeiten und Profil der Arbeitsgruppe

Die Forschungsschwerpunkte der Arbeitsgruppe Technische Chemie des Karl-Winnacker-Instituts (KWI) der DECHEMA e.V. liegen in den Bereichen Membranreaktoren, Brennstoffzellen und Mikroreaktionstechnik. Bei den Membranreaktoren stehen für den Anwendungsfall Feststoff katalysierter Gas/Flüssig-Reaktionen insbesondere die Reaktorkonzepte katalytischer Diffusor (CD) und Porendurchfluss-Membrankontaktor (PFT) im Mittelpunkt. Hierzu werden poröse Membranen, wie sie u.a. in der Filtrationstechnik verwendet werden, katalytisch beschichtet und als strukturierte Katalysatoren eingesetzt. Untersucht wird neben experimentellen Fragestellungen hinsichtlich der Membranpräparation und der Charakterisierung auch der Einsatz der Membranen in Reaktoren unter technisch relevanten Betriebsbedingungen. Zudem werden mit dem Ziel der Aufklärung der limitierenden Teilschritte die gekoppelten Reaktions- und Transportvorgänge mathematisch modelliert und analysiert.

Für Membranen mit symmetrischer Struktur und für asymmetrische Membranen mit außenliegender feinporiger Deckschicht wird als Beschichtungsverfahren anorganischer Trägermaterialien mit der Aktivkomponente Palladium die metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD) eingesetzt. Das in Vorarbeiten entwickelte Verfahren, das inzwischen durch ein europäisches Patent geschützt ist (EP 1599613), ermöglicht neben hoher Dispersität des teuren Edelmetalls, verbunden mit einer guten Haftung der Palladium-Cluster auf dem Trägermaterial, auch eine gezielte Abscheidung in Bezug auf den Abscheideort und die Gleichmäßigkeit. Bei asymmetrischen Membranen kann dadurch die Aktivkomponente nahezu ausschließlich in der feinporigen Deckschicht platziert werden. Durch Verwendung eines Lösungsvermittlers lassen sich im Gegensatz zu der verbreiteten Nassimprägnierung z.B. mit $PdCl_2$ auch bei inerten Oberflächen wie α-Al_2O_3 hohe Beladungen mit der Aktivkomponente erreichen. Darüber hinaus können mit Hilfe der MOCVD auf einfache Weise komplexe Trägergeometrien wie z.B. Kapillarbündel beschichtet werden.

1.2 Projektziele

Für das vom Karl-Winnacker-Institut bearbeitete Teilvorhaben bestanden folgende Ziele:

- Beschichtung von symmetrischen und asymmetrischen porösen, keramischen Einzelkapillaren mit der Aktivkomponente Palladium.
- Scale-up des Beschichtungsverfahrens, um Kapillarbündel mit bis zu 27 Einzelkapillaren und einer Länge von bis zu 500 mm zu beschichten.
- Charakterisierung der Einzelkapillaren und Kapillarenbündel in Bezug auf die Porenstruktur und die Pd-Verteilung. Die Größe der Palladiumpartikeln sollte ebenfalls be-

stimmt werden. Für diese Untersuchungen sollten neben elektronenmikroskopischen Analyseverfahren wie z.B. REM, ESMA/WDX und TEM die Atomabsorptions-Spektroskopie und CO-Pulschemisorption verwendet werden.

- Ausprüfen der beiden Reaktorkonzepte katalytischer Diffusor und Porendurchflussreaktor am Beispiel der Hydrierung von α-Methylstyren zu Cumol im Hinblick auf die erzielbare Reaktionsgeschwindigkeit. Die Messungen sollten an Einzelkapillaren und Kapillarbündeln erfolgen.
- Entwicklung von Simulationsmodellen für den katalytischen Diffusor und den Porendurchfluss-Kontaktor auf der Basis einer eindimensionalen Beschreibung der Stofftransportvorgänge und Reaktionsschritte. Ziel dieses Arbeitspakets war es, leicht handhabbare Tools zur Verfügung zu stellen, die eine Potenzialabschätzung für die CD- und PFT-Konzepte ermöglicht. Hierzu wurde Matlab® als Software eingesetzt.
- Übertragung der mathematischen Modelle für den katalytischen Diffusor und den Porendurchflussreaktor in die Simulationsplattform Aspen Custom Modeler®.

1.3 Zusammenarbeit der Projektpartner

Gemäß der beschriebenen Zielsetzung war der Arbeitsplan für das Teilprojekt *„Hydrierung"* auf eine Kooperation von Partnern mit spezieller Kompetenz in den Bereichen Membranherstellung und -charakterisierung, Beschichtungstechnologien, Reaktionstechnik und Verfahrenstechnik ausgerichtet. Die Projektpartner waren:

a) Bayer Technology Services GmbH (BTS), Leverkusen: (Koordinator, Verfahrenstechnik)

BTS übernahm die Projektkoordination und war als Anwender für die Bewertung der technologischen Umsetzbarkeit der beiden Membrankontaktorkonzepte zuständig. Zudem wurden ab der zweiten Projekthälfte die Aktivitätsmessungen an katalytisch aktiven Kapillarbündeln bei BTS am Standort Leverkusen in einer Pilotanlage durchgeführt.

b) HITK e.V. / Inocermic (HITK), Hermsdorf: (Herstellung der keramischen Kapillaren und Kapillarbündel)

Die symmetrischen und asymmetrischen keramischen Membranen wurden vom HITK produziert und den Projektpartnern zur Verfügung gestellt. Für dieses Vorhaben wurden Einzelkapillaren mit einem Außen/Innen-Durchmesserverhältnis von 2,9/1,9 mm und einer Länge von 250 mm eingesetzt. Die Porosität lag bei ca. 30-35 %. Ab der zweiten Hälfte des Projekts standen gefügte Kapillarbündel aus 27 Einzelkapillaren mit symmetrischer Membranstruktur zur Verfügung. Die 250 mm langen Bündel besaßen einen Au-

ßendurchmesser von 25 mm und waren an den Stirnseiten mit Glaslot überzogen. Für den Porendurchflussreaktor erstreckte sich der Einsatz auf symmetrische Kapillaren mit mittleren Porendurchmessern von 0,6 µm, 1,9 µm und 3,0 µm. Für den katalytischen Diffusor wurden asymmetrische Einzelkapillaren verwendet, wobei sich die dünne feinporöse Deckschicht auf der Membraninnenseite befand. Der grobporöse Träger mit Porendurchmessern von 0,6 µm bis 3,0 µm und die Zwischenschichten bestanden aus α-Al_2O_3. Der Porendurchmesser der feinporigen Deckschicht variierte im Bereich von 60-100 nm; diese Schichten bestanden aus ZrO_2 oder TiO_2.

c) Technische Universität Berlin (TUB), Berlin: (Beschichtung, Charakterisierung der Membranen, Aktivitätsmessung am Beispiel der Hydrierung von Cyclooctadien)

Seitens der TUB erfolgte die Pd-Abscheidung in symmetrische Kapillaren durch Nassimprägnierung mit $PdCl_2$. Die Aktivitätsmessungen im Porendurchflussreaktor wurden für die Hydrierung von Cyclooctadien zu Cycloocten zunächst an Einzelkapillaren und in der zweiten Projekthälfte an Kapillarbündeln durchgeführt. Im Mittelpunkt des Interesses standen bei der COD-Hydrierung die erzielten Selektivitäten. Um den Einfluss des Porendurchmessers auf Selektivität und Aktivität zu untersuchen, erfolgten Messungen an Einzelkapillaren und Kapillarbündeln mit verschiedenen Porendurchmessern von 0,6 µm, 1,9 µm und 3,0 µm.

d) Karl-Winnacker-Institut (KWI), Frankfurt am Main: (Beschichtung, Charakterisierung der Membranen, Aktivitätsmessung für die Hydrierung von α-Methylstyren, Reaktionstechnik)

Am KWI wurde zur Pd-Abscheidung in symmetrische Einzelkapillaren und Kapillarbündel sowie in asymmetrische Kapillaren mit außen liegender Deckschicht die metallorganische chemische Gasphasenabscheidung eingesetzt. Für asymmetrische Membranen wurde eine neue Beschichtungsmethode entwickelt, die eine gezielte Abscheidung der Aktivkomponente in der Deckschicht auch auf der Innenseite der Kapillaren ermöglicht. Basierend auf Aktivitätsmessungen mit Einzelkapillaren und Kapillarbündeln für die Hydrierung von α-Methylstren (AMS) wurden die beiden neuen Konzepte CD und PFT-Reaktor bewertet. Für den PFT-Betrieb wurde auch der Einfluss des Porendurchmessers auf die Aktivität untersucht. Hierzu standen Einzelkapillaren und Kapillarbündel mit 0,6 µm, 1,9 µm und 3,0 µm Porendurchmesser zur Verfügung. Darüber hinaus wurden Untersuchungen zur Reaktionskinetik der AMS-Hydrierung durchgeführt sowie mathematische Modelle in Matlab® und Aspen-Custom-Modeler® erstellt, um den Reaktionsverlauf in beiden Reaktortypen zu simulieren.

e) Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (RWTH), Aachen: (Dimerisierung von Propen zu 1-Hexen)

An der RWTH Aachen erfolgte eine Optimierung von Übergangsmetallkatalysatoren für die Dimerisierung von Propen zu Hexen in ionischen Flüssigkeiten. Ziel war es, eine Technik für das Ein- bzw. Aufbringen ionischer Flüssigkeiten in keramische Einzelkapillaren mit asymmetrischer Struktur zu entwickeln. Durch katalytische Tests wurde das Anwendungsprinzip der ionischen Flüssigkeiten als Membranschicht für den Einsatz technischer Propen/Propan-Gemische sowie verdünnter Propen/Propan-Gemische demonstriert.

2 Eingesetzte Membrankontaktor-Konzepte

Poröse keramische Membranen, wie sie in der Mikro-, Ultra- und Nanofiltration eingesetzt werden, sind als spezielle strukturierte Träger zu betrachten, in die katalytisch aktive Komponenten in fein verteilter Form eingebracht werden können. Daraus resultieren katalytisch aktive Membranen, die nach zwei verschiedenen Prinzipien vorteilhaft für Gas/Flüssig-Reaktionen eingesetzt werden können. Diese sind in der Literatur unter der Bezeichnung *katalytischer Diffusor* und *Porendurchfluss-Membrankontaktor* bekannt [1]. Beide Konzepte zielen auf eine Intensivierung des Kontaktes zwischen den in der Gas- und Flüssigphase vorliegenden Reaktionspartnern und dem festen Katalysator, d.h. auf eine Verringerung von Stofftransportlimitierungen, wodurch bei entsprechend schnellen Reaktionen eine Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute und somit eine Verringerung des benötigten Reaktorvolumens bzw. der Investitionskosten möglich wird. Bei Folgereaktionen ist zudem eine erhöhte Selektivität zu den Zwischenprodukten zu erwarten.

Standardmaterialien für grobporige Membranträger mit Porengrößen um 1-5 µm sind α-Al_2O_3, TiO_2 und ZrO_2, für Beschichtungen mit Porengrößen bis in den Bereich von einigen Nanometern werden γ-Al_2O_3, TiO_2 und ZrO_2 eingesetzt. Zudem können keramische Membranen durch Kohlenstoffabscheidung in die Poren hinsichtlich ihrer Oberflächeneigenschaften modifiziert werden, so dass neben den keramischen Trägermaterialien auch Kohlenstoff als typischer Katalysatorträger in Membranform zur Verfügung steht.

2.1 Katalytischer Diffusor (CD)

Dieses Konzept beruht auf der Verwendung poröser, asymmetrisch strukturierter Membranen, die aus einem grobporigen Träger und einer feinporigen Deckschicht bestehen. Je nach Porengröße in der Deckschicht und im Träger sind aus Herstellungsgründen eine oder meh-

rere Zwischenschichten mit abgestufter Porengröße erforderlich. Die katalytisch aktive Komponente wird möglichst ausschließlich in die Deckschicht eingebracht. Die Membran wird von der Flüssigkeit, hier: α-Methylstyren (Edukt) bzw. Cumol (Produkt) benetzt, d.h. die auf der Deckschichtseite geführte Flüssigkeit dringt aufgrund von Kapillarkräften in die Poren ein. Auf der Trägerseite wird der gasförmige Reaktionspartner (hier: Wasserstoff) unter Überdruck gegenüber der Flüssigkeit zugeführt (Abb. 2.1). Der Überdruck wird so gewählt, dass er noch unter dem Ausblasdruck (bubble-point) der Deckschicht, aber bereits über dem Ausblasdruck der Zwischenschicht liegt. Dadurch werden keine Gasblasen in die Flüssigkeit eingetragen und die Gas/Flüssig-Phasengrenze stellt sich innerhalb der Membran am Übergang von der Zwischenschicht zur Deckschicht ein. Die Folge sind kurze Diffusionswege für den flüssigen Reaktanden in der Größenordnung der Deckschichtdicke. Da die Flüssigkeit durch den Überdruck aus dem Träger verdrängt wird, liegt auch für den gasförmigen Reaktionspartner kein hoher Diffusionswiderstand vor.

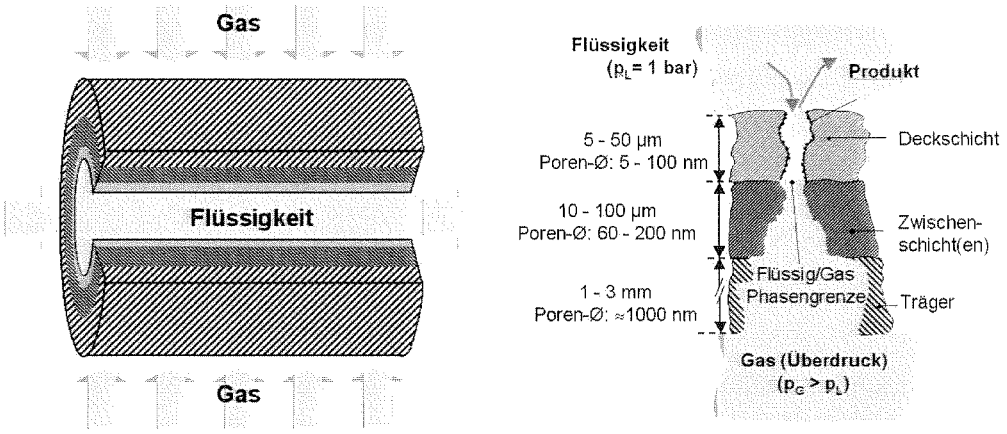


Abb. 2.1: Links: schematisch dargestellt die Kontaktierung der katalytisch aktiven Zone. Die Flüssigkeit wird von der Membraninnenseite der katalytisch aktiven Zone aus zugeführt und benetzt die feinporöse Deckschicht. Rechts: Das Gas strömt von der Außenseite durch den grobporösen Träger bei erhöhtem Gasdruck, so dass sich die Gas/Flüssig-Phasengrenze innerhalb der Membran ausbildet.

Prinzipiell entspricht der katalytische Diffusor einem Schalenkatalysator in Membranform. Neben einer höheren effektiven Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu gewöhnlichen Voll-Katalysatoren mit Pelletabmessungen im Millimeterbereich bietet er als zusätzliche Funktionalität eine Dosierung des gasförmigen Reaktionspartners direkt in die Reaktionszone ohne den Umweg über einen vorgeschalteten Sättiger. Hierdurch vereinfacht sich die Verfahrensgestaltung und es wird möglich, nur das Volumen auf der Gasseite der Membran auf hohem Druck zu halten, während im Reaktor selbst ein wesentlich geringerer Druck, z.B. Atmosphärendruck, herrscht. Der hohe Druck in der Membran sorgt dabei für eine hohe Konzentration an gelöstem Gas in der Reaktionszone und so für eine hohe Reaktionsge-

schwindigkeit. Über den Druck in der Membran ist es darüber hinaus möglich, die Reaktionsgeschwindigkeit an die Erfordernisse anzupassen. Die Reaktion kann innerhalb kurzer Zeit gestartet bzw. beendet werden. Dadurch, dass nicht die gesamte Flüssigphase mit Gas gesättigt werden muss, wird zudem ein minimaler bzw. stöchiometrischer Gasverbrauch möglich.

2.2 Porendurchfluss-Membrankontaktor (PFT)

Im Porendurchfluss-Kontaktor wird der symmetrische poröse Träger entweder selbst aus katalytisch aktivem Material hergestellt oder mit katalytisch aktiven Komponenten belegt. Der Kontakt der Reaktanden mit der Aktivkomponente erfolgt während der konvektiven Durchströmung. Bei entsprechender Anpassung des Porendurchmessers und ausreichend hoher Durchströmgeschwindigkeit kann der inhibierende Effekt der Diffusion auf die Reaktionsgeschwindigkeit unterbunden oder sogar ganz unterdrückt werden. Dadurch kann die Kontaktzeit an den aktiven Zentren genauer eingestellt werden, so dass im Vergleich zu konventionellen Katalysatoren bzw. Reaktorkonzepten neben einer höheren Aktivität auch eine höhere Selektivtität erwartet wird. Bei differentiellem Umsatz pro Durchgang wird die maximale (intrinsische) Aktivität erhalten.

Das Fließbild des Porendurchflussreaktors ist in Abb. 2.2 schematisch dargestellt. Die Prozessführung entspricht der eines Schlaufenreaktors. In der Sättigungseinheit (Rührkessel: Gas/Flüssig-Reaktion) erfolgt der Gaseintrag in die Flüssigkeit, bevor das Reaktionsgemisch über eine Pumpe in den Membrankontaktor dosiert wird. Bei der Durchströmung des Porensystems kommt es zum Kontakt der gasgesättigten Flüssigkeit mit dem Katalysator, der nanodispers an den Porenwänden immobilisiert vorliegt; dabei findet die Reaktion statt. Wird die Strömungsgeschwindigkeit ausreichend hoch gewählt, kann auf diese Weise der Diffusionswiderstand im strukturierten Katalysator vollständig eliminiert werden. Zur Wiederaufsättigung mit dem gasförmigen Edukt wird die Flüssigkeit anschließend der Sättigungseinheit zugeführt. Über einen Wärmetauscher in der Rückführung kann durch Energiezufuhr oder -abfuhr die Prozesstemperatur gesteuert werden.

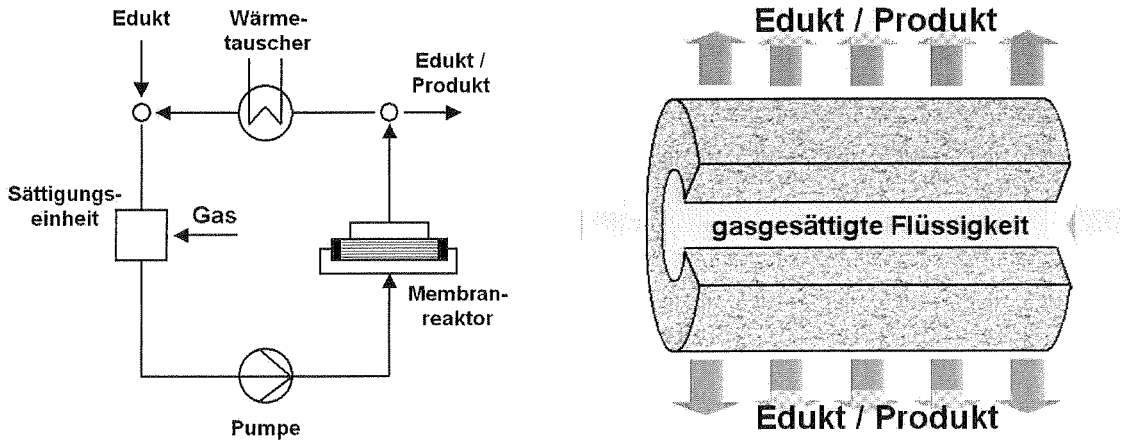


Abb. 2.2: Links: schematische Darstellung des Reaktorkreislaufs mit den Hauptkomponenten, Kreislaufpumpe, Sättiger und Membrankontaktor. Über einen Wärmetauscher kann dem System Energie zu- bzw. abgeführt werden. Rechts: die mit Gas angereicherter Flüssigkeit durchströmt die symmetrische Membran. Der Katalysator befindet sich an den Porenwänden. Längs der Poren dominiert der konvektive Stofftransport gegenüber der Diffusion.

2.3 Membranmaterialien und -geometrien

Für beide Reaktorkonzepte bietet sich der Einsatz von in der Membranfiltration üblichen Membrangeometrien an. Die Membranen wurden vom Hermsdorfer Institut für Technische Keramik e.V. (HITK) bezogen. Für den Einsatz im kleinen Maßstab wurden Einkanalrohre mit einem Außendurchmesser von 2,9 mm und einem Innendurchmesser von 1,9 mm gewählt. Diese sind kommerziell in Längen bis zu ca. 500 mm erhältlich. Für die Mehrzahl der im Folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden 250 mm lange Kapillaren dieses Typs verwendet (Abb. 2.3), von denen jeweils 3 oder 6 in Edelstahlmodulen ähnlicher Bauart eingesetzt werden konnten (Abb. 2.4). Als Sättiger diente ein bis 140 bar zugelassener Rührautoklav mit ca. 0,6 L Fassungsvermögen (Abschnitt 6.1.1). Zur besseren Handhabung der Kapillaren beim Einbau in die Edelstahlmodule und zur Abdichtung Edelstahl / Keramik war die äußere Schicht an beiden Enden über eine Länge von 15 mm mit einem Glaslot versehen.

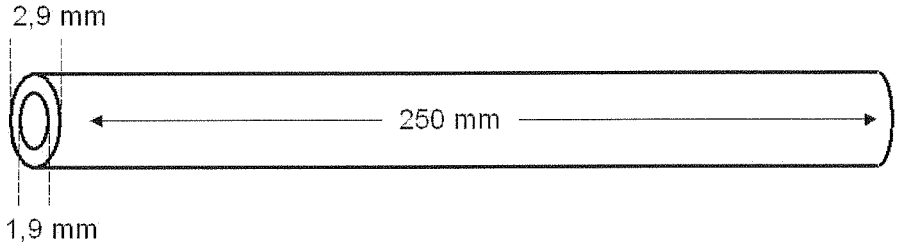


Abb. 2.3: Abmessungen der im Labormaßstab eingesetzten porösen Kapillaren. Die beiden Enden waren über eine Länge von 15 mm mit einem Glaslot versiegelt.

Als symmetrische Membranen kamen unbeschichtete Grundkörper aus α-Al_2O_3 zum Einsatz. Um einen möglichen Einfluss des Porendurchmessers auf die Aktivität, bzw. bei der COD-Hydrierung auch auf die Selektivität, zu untersuchen, wurden Kapillaren mit drei verschiedenen Porendurchmessern von 0,6 µm, 1,9 µm und 3,0 µm verwendet.

Die asymmetrischen Kapillaren besaßen grobporige Träger mit mittleren Porendurchmessern zwischen 0,6 und 3 µm und waren ebenfalls aus α-Al_2O_3 hergestellt; die feinporige Deckschicht befand auf sich der Innenseite. Als Deckschichtmaterialien wurden γ-Al_2O_3, TiO_2 und ZrO_2 genutzt, mit nominellen Porengrößen zwischen 60-100 nm. Membranen mit kleinerem Porendurchmesser wurden wegen der in diesem Fall geringen Deckschichtdicke von maximal 5 µm nicht eingesetzt. Zudem wären wegen der zusätzlichen erforderlichen Zwischenschichten mit abgestufter Porengröße höhere Differenzdrücke nötig geworden, um die Flüssigkeit bis zur Deckschicht zurückzudrängen und die Gas/Flüssig-Phasengrenze dort zu etablieren. Die Deckschichtdicke der verwendeten Membranen lag zwischen 15 und 30 µm.

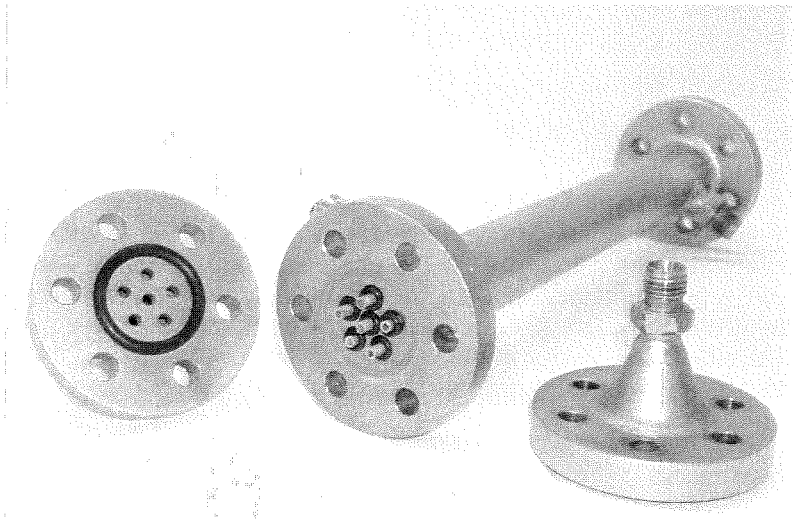


Abb. 2.4: Für die im Labormaßstab durchgeführten Aktivitätsmessungen wurde ein Edelstahlmodul verwendet, in das bis zu 6 Einzelmembranen eingebaut werden konnte. Die Dichtungsringe werden an den mit Glaslot versehenen Membranenden positioniert. Das Innenvolumen des Moduls beträgt bei einer Länge von 250 mm 72 ml. Das Verhältnis aus Membranoberfläche zu Modulvolumen liegt bei 167 m^{-1}.

In der zweiten Hälfte des Vorhabens wurden von HITK Membranmodule entwickelt und den Projektpartnern für die experimentellen Untersuchungen zur Verfügung gestellt (Abb. 2.5). Diese bestanden aus 27 symmetrischen Kapillaren mit 2,9 mm Außendurchmesser und etwa 0,5 mm Wandstärke. Der mittlere Porendurchmesser betrug wahlweise 0,6 µm, 1,9 µm oder 3,0 µm. Bei der Fertigung werden die Kapillaren im Grünzustand in Stirnplatten

mit einer Tiefe von 15 mm eingesetzt und das entstehende Bündel gesintert. Um die Spaltbildung beim Sintern aufgrund unterschiedlicher Schwindung von Kapillaren und Stirnplatte zu verhindern, sind die Stirnplatten porös ausgeführt. Sie müssen daher nach dem Sintern noch mit einer geeigneten Glasur versiegelt werden. Im Rahmen des Projekts wurden Bündel mit 250 mm Länge untersucht. Geplant waren zudem Längen von 500 mm bis 1000 mm. Fertigungstechnische Probleme bestanden zum Teil noch in der Vermeidung von Spalten an den Verbindungsstellen der Kapillaren mit den Stirnplatten und in der Durchbiegung der Kapillaren bei längeren Bündeln.

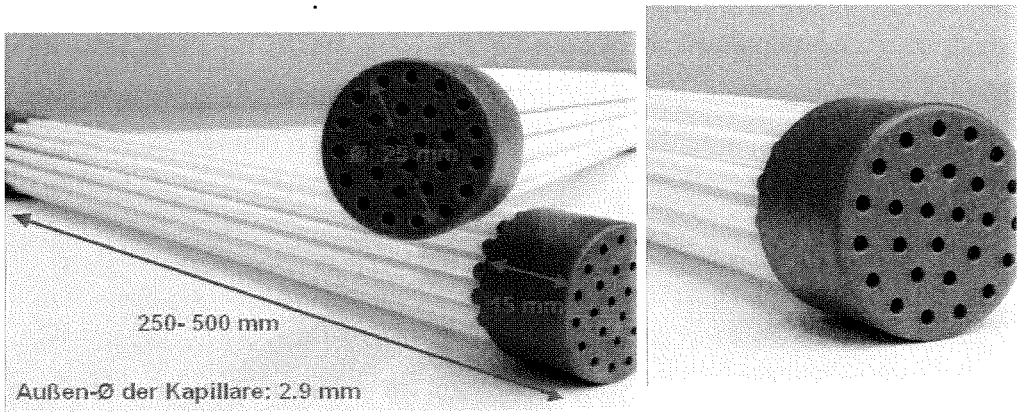


Abb. 2.5: Unbeschichtete Kapillarbündel, die aus 27 symmetrischen keramischen Kapillaren mit 2,9 mm Außendurchmesser und etwa 0,5 mm Wandstärke bestehen. Der Porendurchmesser beträgt jeweils 0,6 µm, 1,9 µm oder 3,0 µm. Die Module besitzen einen Außendurchmesser von 25 mm und können bis zu einer Länge von 500 mm angefertigt werden. In dieser Arbeit wurden Kapillarbündel mit einer Länge von 250 mm eingesetzt, wodurch sich eine Netto-Anströmfläche von 540 cm² ergibt (ohne Berücksichtigung der Stirnplatten).

3 Beschichtung von Kapillaren und Kapillarbündeln mit Palladium

3.1 Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD)

Die Palladiumbeschichtung der porösen, keramischen Träger nach der MOCVD-Methode erfolgt in einem abgeschlossenen, evakuierbaren Gefäß, das in einen temperaturprogrammierbaren Rohrofen bzw. Trockenschrank eingebracht wird. Für einzelne Kapillaren mit einem Außendurchmesser von 2,9 mm wurde ein einseitig geschlossenes Quarzglasrohr entsprechender Länge eingesetzt (Abb. 3.1).

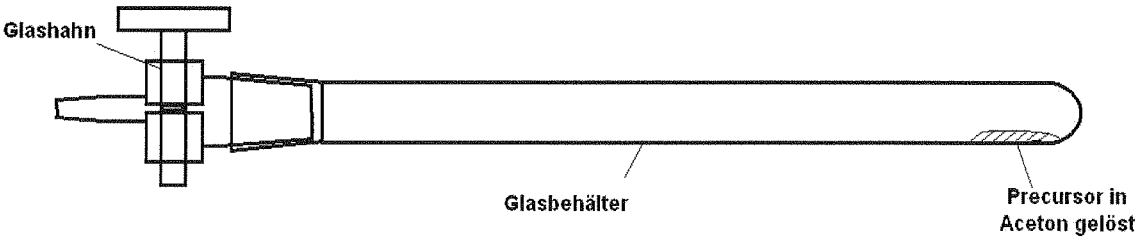


Abb. 3.1: Quarzglasrohr mit Normschliff 14,5 zur Durchführung der MOCVD-Beschichtung mit Palladium bei rohrförmigen Membranen mit einem Außendurchmesser von 2,9 mm und einer Länge von bis zu 250 mm.

Für die Simultanbeschichtung von bis zu 15 Kapillaren sowie der in Abb. 2.5 dargestellten gefügten Membranbündel wurde ein größeres Quarzglasrohr mit Normschliff 45 und 300 mm Länge (Abb. 3.2-Abb. 3.4) eingesetzt.

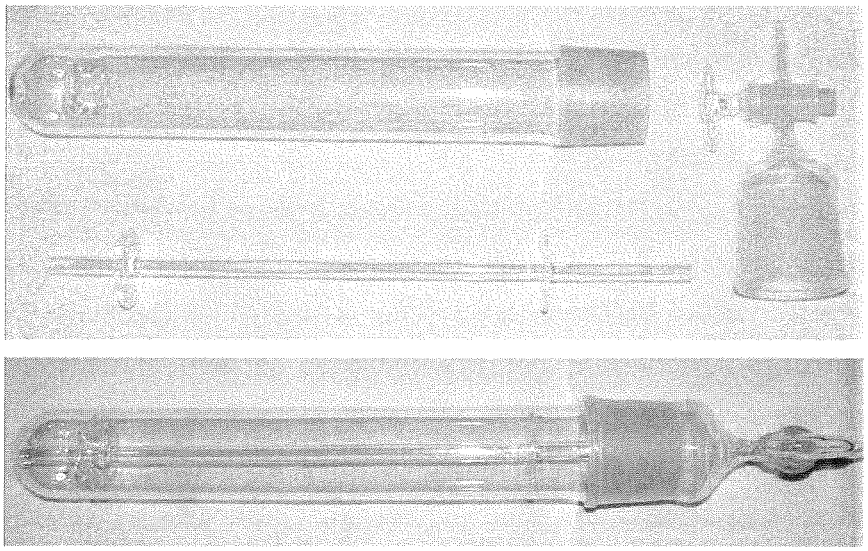


Abb. 3.2: Quarzglasapparatur zur simultanen Beschichtung mehrerer Kapillaren und von Kapillarbündeln. Das Glasrohr besitzt einen Innendurchmesser von 45 mm und ist 300 mm lang.

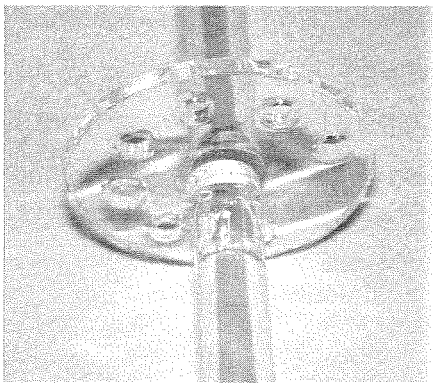


Abb. 3.3: Stirnseite der Haltevorrichtung zur Aufnahme von 7 Einzelmembranen.

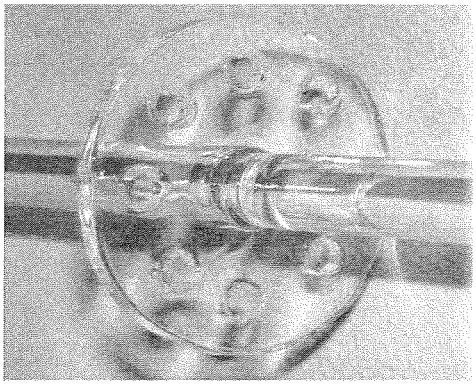


Abb. 3.4: Stirnseite der Haltevorrichtung. Zum Einspannen werden die Membranenden in die Bohrungen eingeführt.

Als Prekursor diente Palladium-II-Hexafluoracetylacetonat (CAS-Nr.: 64916-48-9, $Pd(C_5HF_6O_2)_2$, Molekulargewicht 520,52 $g \cdot mol^{-1}$). Dessen Sublimationstemperatur bei reduziertem Druck liegt bei etwa 80 °C, die Zersetzung erfolgt bei ca. 250 °C. Dabei bildet sich metallisches Palladium, die organischen Liganden werden abgespalten (Abb. 3.5).

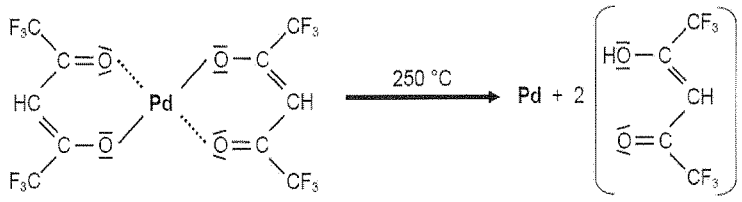


Abb. 3.5: Der für die MOCVD-Methode verwendete Prekursor: Palladium-II-Hexafluoracetylacetonat

Der Beschichtungsvorgang erstreckt sich über insgesamt vier Schritte:

1. *Einbringen und Verteilen des Prekursors im Beschichtungsgefäß*

   Die gewünschte Menge Palladium-II-Hexafluoracetylacetonat wird in das Quarzglasgefäß eingefüllt und in ca. 2-3 ml Aceton gelöst. Das Rohr wird in horizontaler Position für etwa 1 Minute gedreht, bis das Lösungsmittel verdampft ist. Durch das Drehen wird eine gleichmäßige Abscheidung des Prekursors an der Innenwand erreicht. Diese Art der Verteilung des Prekursors hatte sich unter verschiedenen Alternativen als die im Hinblick auf Durchführbarkeit und Ergebnis optimale Variante herausgestellt. Sie ermöglichte auch bei Längen von 250 mm eine sehr gleichmäßige Beschichtung.

2. *Vorbehandlung des Substrats*

   Zur genaueren Einstellung der aufgebrachten Menge des „Lösungsvermittlers" Vaseline wird diese in n-Heptan gelöst (ca. 250 g/L). Die zu beschichtende Membran wird vor der Beschichtung bei Raumtemperatur für etwa 25 Minuten in diese Lösung eingetaucht. Um ein völliges Abdampfen des n-Heptans zu gewährleisten, wird die Membran daraufhin für 5-8 Stunden in den Laborabzug gestellt. Im Anschluss wird sie in das bereits vorbehandelte Glasrohr eingebracht und dieses auf einen Druck von 3-5 mbar evakuiert.

3. *Beschichtung*

   Nach dem Schließen des Glashahns wird das evakuierte Glasrohr in einen Laborofen, dessen Temperatur sich auf 100 °C befindet, überführt. Innerhalb von einer Stunde

wird die Temperatur des Ofens auf 250 °C erhöht. Nachdem diese Temperatur erreicht ist, verbleibt das Glasrohr für weitere 3 Stunden im Ofen. Im Ofen wird die Vaseline flüssig und verteilt sich im Porensystem der Membran. Der metallorganische Prekursor sublimiert und reichert sich in der Vaseline an. Gleichzeitig verdampft die Vaseline mit der Zeit. Das Palladium-II-Hexafluoracetylacetonat zerfällt in metallisches Palladium und einen organischen Rest. Dadurch erhält man Palladium überwiegend an den Stellen, an denen sich zuvor die Vaseline befand. Anschließend wird das heiße Glasrohr aus dem Ofen genommen und im Abzug geöffnet, damit die verdampfte Vaseline und die gasförmigen organischen Produkte, die beim Zerfall des Prekursors entstehen, entweichen können.

4. *Kalzinierung und Reduktion*

Anschließend wird die Membran in einem Ofen im Luftstrom auf 550 °C erhitzt (Heizrate: 1,5 $K \cdot min^{-1}$). Dadurch werden eventuell noch vorhandene organische Reste abgebrannt. Das schwarz-graue Palladium wird zu braunem Palladiumoxid (PdO) oxidiert. Die Membranen verbleiben für 5,5 Stunden bei 550 °C im Ofen, danach wird mit 2 $K \cdot min^{-1}$ bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Das entstandene Palladiumoxid muss wieder zu metallischem Palladium reduziert werden. Dazu wird die Membran in einen Rohrofen überführt, in den eine Stickstoff/Wasserstoff-Mischung mit ca. 10 Vol.-% H_2 eingeleitet wird. Innerhalb einer Stunde wird die Temperatur des Ofens auf 250 °C erhöht. Die Membran verbleibt für 2 Stunden im Ofen, das Palladiumoxid wird dadurch zu Palladium reduziert. Nach diesem Prozessschritt wird von 250 °C mit 2 $K \cdot min^{-1}$ in Stickstoffatmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt.

Diese Präparationsmethode liefert eine gleichmäßige Beschichtung der geometrischen Oberfläche weitgehend unabhängig von der Geometrie. Abb. 3.6 zeigt hierzu Fotographien symmetrischer poröser Einkanalrohre aus α-Al_2O_3, die mit Palladium beschichtet wurden. Wie weit die Beschichtung in die Tiefe reicht, kann über die applizierte Menge an Lösungsvermittler gesteuert werden. Auf Flächen, auf die zuvor kein Lösungsvermittler aufgetragen wurde, wird kaum Palladium abgeschieden. Die Palladiumpartikeln besitzen halbkugelförmige Gestalt, sie sind gleichmäßig verteilt und scheinen gut auf der Oberfläche der Al_2O_3-Partikeln verankert zu sein. Ihre Größe liegt im Bereich um 10 nm (Abschnitt 5.2.1).

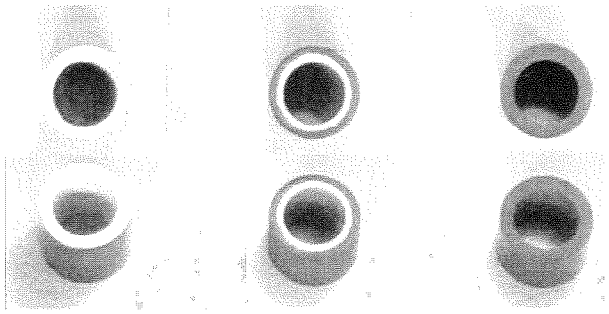


Abb. 3.6: Über die applizierte Menge des Lösungsvermittlers kann die Abscheidetiefe gesteuert werden.

Abb. 3.7 zeigt ein Kapillarbündel, das mit dem MOCVD-Verfahren beschichtet wurde. Ein wichtiges Kriterium, die gleichmäßige Abscheidung der Aktivkomponente über die Gesamtlänge und auf allen Kapillaren des Bündels, auch auf den innen liegenden, konnte mit dem MOCVD-Verfahren erreicht werden.

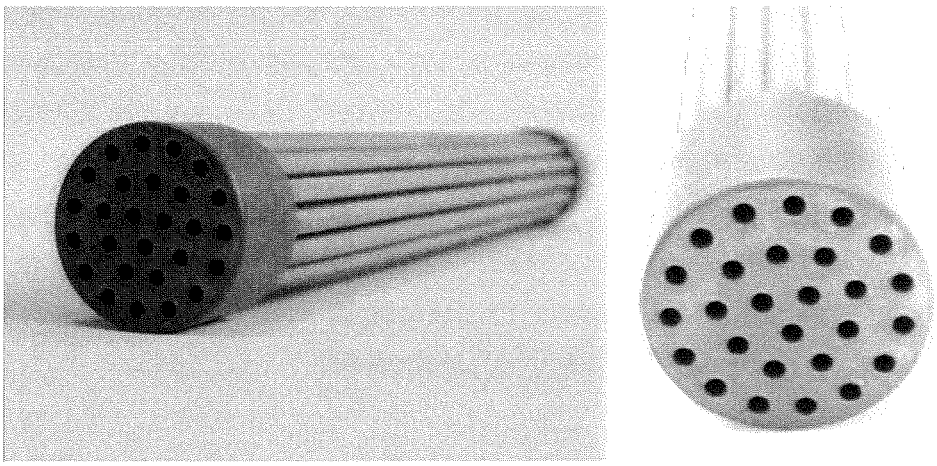


Abb. 3.7: Durch MOCVD beschichtetes Kapillarbündel mit einer Gesamtlänge von 250 mm. Die gesamte auf dem Modul abgeschiedene Pd-Menge beträgt 89,1 mg. Mit der MOCVD lässt sich eine gleichmäßige Verteilung der Aktivkomponente über der Länge und auf allen Kapillaren erreichen. In dieser Arbeit variierten die abgeschiedenen Pd-Mengen auf den Bündeln zwischen 34 und 95 mg. Unter Berücksichtigung eines mittleren Gewichts von ca. 122 g liegt der Pd-Anteil damit zwischen 0,03-0,08 Gew.-%.

3.2 Abscheidung und thermische Zersetzung von Palladium-II-Acetat gelöst in Aceton

Die Innenbeschichtung asymmetrischer Rohrmembranen mit dem MOCVD-Verfahren bereitet Probleme, da es schwierig ist, eine entsprechend geringe Menge Lösungsvermittler ausschließlich auf der Innenseite eines Rohres aufzubringen. Dies gilt insbesondere für dünne

Kapillaren. Daher wurde für die Innenbeschichtung asymmetrischer Membranen ein alternatives Verfahren ausgearbeitet, das nicht nur eine einfache Beschichtung von Kapillaren, sondern auch von größeren Mehrkanalelementen ermöglicht.

Für diesen Zweck stellte sich eine von Palladium-II-Acetat ausgehende Methode als am besten geeignet heraus. Hierbei wird zunächst die gewünschte Menge Palladium-II-Acetat in Aceton gelöst. Die zu beschichtende Membran (Rohr, Kapillare, Mehrkanalelement) wird in ein geeignetes Glasrohr eingebracht und die Enden mit passenden Silikonstopfen verschlossen, wie in Abb. 3.8 gezeigt. Mit einer Spritze wird das Glasrohr mit der Beschichtungslösung gefüllt. Auf eines der hervorstehenden Enden der Membran wird ein Schlauch aufgesteckt und die Membran hierdurch auf der Innenseite mit Luft durchblasen, bis das Lösungsmittel verdampft und die Membran völlig trocken ist. Hierdurch gelingt es, das gesamte gelöste Palladium-II-Acetat in der auf der Innenseite des Membranrohres angeordneten feinporigen Deckschicht zu konzentrieren. Im Anschluss wird die Membran im Trockenschrank auf 230 °C erhitzt, wodurch das Palladium-II-Acetat zersetzt wird. Um definierte Verhältnisse einzustellen, folgen weitere Behandlungsschritte exakt wie bei der MOCVD-Methode, d.h. die mit Palladium beschichtete Membran wird zunächst in synthetischer Luft bei 550 °C oxidiert und anschließend bei 250 °C in einer Wasserstoff/Stickstoff-Gasmischung mit etwa 10 Vol.-% H_2 reduziert.

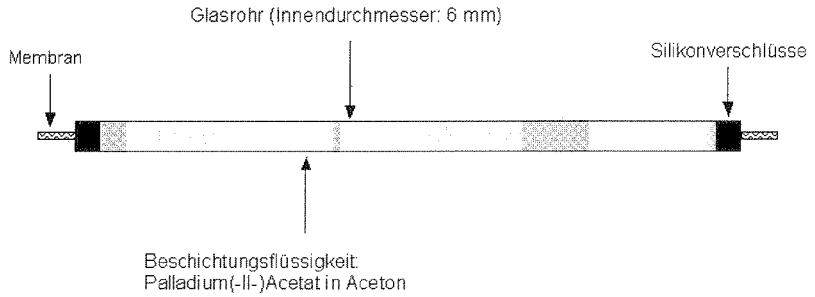


Abb. 3.8: Prinzip der Innenbeschichtung asymmetrischer poröser Rohre mit Palladium ausgehend von Palladium-II-Acetat. Geometrieangaben für die Beschichtung einzelner Kapillaren mit 2,9 mm Außendurchmesser und einer Länge von 250 mm.

Diese Beschichtungstechnik wurde auch für 250 mm lange Mehrkanalelemente erprobt. Hierzu wurde das zu beschichtende Membranelement in einen Membranmodul aus Edelstahl eingespannt. Die Beschichtungslösung wurde in den Außenraum des Moduls eingebracht und der rohrseitig mit Druckluft durchströmte Modul während des gesamten Beschichtungsvorgangs mit Hilfe eines elektrischen Antriebs langsam in Rotation versetzt. Es zeigte sich, dass ein zu geringer Trockenluftstrom zu einer ungleichmäßigen Beschichtung

der einzelnen Kanäle führt; in solchen Fällen ergab sich ein erhöhter Palladiumgehalt im mittleren Kanal. Für 7-Kanal-Elemente war ein Luftstrom von 120 $L \cdot h^{-1}$ nötig, um nach visueller Beurteilung eine gleichmäßige Beschichtung aller Kanäle zu erreichen (Abb. 3.9). Um mögliche Gradienten in Strömungsrichtung, besonders bei größeren Membranlängen, zu begrenzen, sollte die Beschichtung zudem in zwei Etappen unter Wechsel der Durchströmungsrichtung durchgeführt werden.

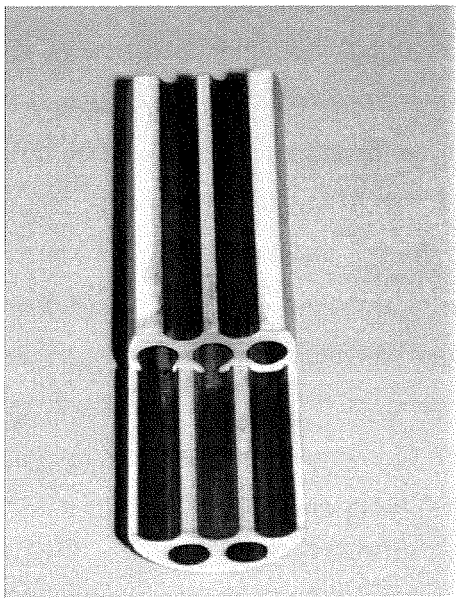


Abb. 3.9: 7-Kanal-Membranelement aus α-Al_2O_3 (Trägerschicht) und ZrO_2 (Deckschicht), auf der Innenseite der Kanäle beschichtet mit Palladium nach der Palladium-II-Acetat-Methode (mittlerer Porendurchmesser der feinporigen Deckschicht 100 nm). Mit der entwickelten Präparationstechnik werden kleine Pd-Clustergrößen von 2,4 nm (CO-Chemisorption) erreicht.

4 Modellreaktion: Hydrierung von α-Methylstyren

Das Anwendungspotenzial der katalytisch aktiven Membranen als katalytischer Diffusor oder Porendurchfluss-Kontaktor wurde am Beispiel der Hydrierung von α-Methylstyren (AMS) zu Cumol untersucht. Bei dieser Reaktion steht die Aktivität im Vordergrund, Nebenprodukte werden nur in verschwindend geringer Menge gebildet.

Aus technischer Sicht fällt der AMS-Hydrierung zwar nur eine geringe Bedeutung zu: α-Methylstyren wird als Nebenprodukt bei der Phenolherstellung über die Cumolhydroperoxid-Route gebildet. Dabei wird es nicht von der Reaktionslösung abgetrennt, sondern in Cumol verdünnt in einem Hydrierreaktor zu Cumol umgesetzt, das anschließend dem Oxidationsprozess wieder zugeführt wird [17].

Dennoch stellt die AMS-Hydrierung aufgrund ihrer thermophysikalischen Eigenschaften eine typische 3-Phasen-Reaktion dar, die stellvertretend für ein breites Spektrum industriell

durchgeführter metallkatalysierter Flüssigphasenhydrierungen steht (Abb. 4.1). Aufgrund der geringen Dampfdrücke sind α-Methylstyren und Cumol kaum flüchtig, wodurch das Reaktionsgemisch einfach quantitativ zu analysieren ist. Unter moderaten Prozessbedingungen von 48,6 °C und 1,5 bar Wasserstoffdruck zeigt die Reaktion mit 0,143 mol/(g_{Pd}·s) eine sehr hohe intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit [18]. Sie verläuft nur leicht exotherm ($\Delta_R H$ = -109 kJ/mol), so dass die Temperaturkontrolle nicht mit allzu großen Schwierigkeiten verbunden ist [19]. Wird Palladium als Katalysator eingesetzt, bildet sich Cumol als einziges Produkt. Die Verwendung anderer Katalysatormetalle, wie zum Beispiel Nickel, führt zu einer ausgeprägten Polymerisationsneigung des Eduktes.

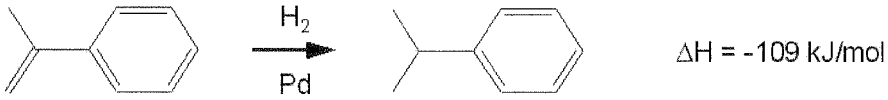


Abb. 4.1: Reaktionsschema der Hydrierung von α-Methylstyren zu Cumol.

In der Literatur sind zahlreiche Veröffentlichungen zur AMS-Hydrierung zu finden. In diesen Arbeiten kamen sowohl konventionelle Reaktorkonzepte wie z.B. Rieselbett- oder Rührkessel-Suspensionsreaktoren als auch unkonventionelle Reaktoren wie z.B. katalytisch aktive poröse rotierenden Scheiben zum Einsatz [20, 21, 22, 23, 24, 25, 26]. Als Aktivkomponente wurde meist Palladium auf keramischen Trägern eingesetzt. Durch die umfangreiche Datenlage konnte ein Vergleich zwischen den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen im CD- und PFT-Betrieb und den Literaturdaten durchgeführt werden.

Die intrinsische Kinetik der AMS-Hydrierung wurde von Meille et al. ausführlich untersucht [18]. Deren Messungen erfolgten in einem Rührkessel-Suspensionsreaktor im Temperaturbereich zwischen 5 und 50 °C und bei Wasserstoffdrücken bis zu 7 bar an kommerziell verfügbaren Pd/γ-Al_2O_3-Katalysatoren. Um den Einfluss des Stofftransports auf die Aktivität zu überwinden, wurde feines Katalysatorpulver mit einer mittleren Partikelgröße von 10 µm eingesetzt. Basierend auf den Messergebnissen wurde der in Gl. 4.1 dargestellte kinetische Ansatz mit dem Stoßfaktor k_o, der Aktivierungsenergie E_A und der Wasserstoffadsorptionskonstante K_H als am besten geeignet ermittelt, um den Umsetzungsverlauf zu beschreiben. Die angegebenen Parameterschätzwerte sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Der kinetische Ansatz und teilweise auch die Parameterschätzwerte wurden für die im Rahmen dieses Berichtes vorgestellten Simulationsergebnisse herangezogen.

$$r = M_{Pd} \cdot k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \cdot \frac{K_H \cdot C_H}{(1+\sqrt{K_H \cdot C_H})^2} \qquad \left[\frac{mol}{s}\right] \qquad 4.1$$

mit:

k_o: Stoßfaktor [mol/(g_{Pd}·s)]

E_A: Aktivierungsenergie [kJ/mol]

K_H: Wasserstoffabsorptionskonstante [m³/mol]

kinetische Parameter	Parameterwert	Vertrauensbereich (95%)	
		min	max
k_o [mol/(g_{Pd}·s)]	$8{,}5 \cdot 10^6$	$3{,}4 \cdot 10^6$	$21 \cdot 10^6$
E_A [kJ/mol]	38,7	37,2	40,3
k_o [m³/mol]	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$	$0{,}6 \cdot 10^{-2}$	$2{,}2 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 4.1: Regressionsergebnisse aus [18] für den Stoßfaktor k_o, die Aktivierungsenergie E_A und die Wasserstoffadsorptionskonstante K_H

Aus Gl. 4.1 geht hervor, dass die Wasserstofflöslichkeit in der flüssigen Phase einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Aktivität besitzt. Mit Gl. 4.2 kann die Wasserstofflöslichkeit in AMS bzw. Cumol, Methylcyclohexan und n-Heptan von 15 °C bis 60 °C bei Drücken von bis zu 20 bar berechnet werden. Der Faktor a für die verwendeten Stoffe ist in Tabelle 4.2 angegeben.

$$c_{H2} = a \cdot (0{,}0145 \cdot T\,[K] - 1{,}6985) \cdot p\,[bar] \qquad [\frac{mol}{m^3}] \qquad 4.2$$

mit:

Stoff	a [-]
α-Methylstyren	1
Cumol	1
Methylcyclohexan	1,3
n-Heptan	2

Tabelle 4.2: Faktor a zur Bestimmung der H_2-Löslichkeit nach Gl. 4.2

5 Charakterisierung der mit Palladium beschichteten Kapillaren

Die mit Palladium beschichteten Membranen wurden mit verschiedenen Methoden charakterisiert. Hierbei kamen Wägung und Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) zur Ermittlung der abgeschiedenen Palladiummenge (einschließlich axialer Profile), Elektronenstrahl-Mikroanalyse (ESMA) zur Detektion der Verteilung des Palladiums über dem Membranquerschnitt, Puls-Chemisorption von Kohlenmonoxid und Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) zur Bestimmung der verfügbaren Palladiumoberfläche bzw. der Palladium-Partikelgröße zum Einsatz.

5.1 Bestimmung der abgeschiedenen Palladiummenge

5.1.1 Wägung und Atomabsorptions-Spektroskopie

Die abgeschiedene Menge an Palladium wurde aus der Differenz der Masse der Probe vor und nach der Beschichtung bestimmt.

Zur genaueren Ermittlung des Palladiumgehaltes der katalytischen Membranen wurde zudem die Atomabsorptions-Spektroskopie (AAS) herangezogen. Hierzu wurde das in die Membran abgeschiedene Palladium durch konzentrierte Salpetersäure (63 Gew.-%) unter Zuhilfenahme eines Ultraschallbads vollständig in Lösung gebracht und die Palladiumkonzentration in der Lösung nach Verdünnung auf einen Säuregehalt von ca. 5 Vol.-% mit einem Atomabsorptions-Spektrometer bestimmt (Perkin Elmer Lambda 1100 B). Die Proben werden hierbei in einer Luft/Acetylen-Flamme (10/2,5 $L \cdot min^{-1}$) ionisiert und mit einer Palladium-Hohlkathodenlampe bei einem eingestellten Strom von 30 µA detektiert. Das Spektrometer wurde mit Palladiumlösungen im Konzentrationsbereich von 0,4-10 $g \cdot L^{-1}$ kalibriert. Der Zusammenhang zwischen Absorption und Palladiumkonzentration erwies sich in diesem Konzentrationsbereich als sehr gut linear.

Die AAS-Messungen wurden neben der Kontrolle der Wägungsergebnisse auch zur Bestimmung der Palladiumverteilung entlang der Membranen genutzt. Hierzu wurden die betreffenden Membranen in gleich lange Stücke zerteilt und die Palladiumgehalte der einzelnen Stücke bestimmt. In Voruntersuchungen zeigte sich, dass für Membranlängen von 250 mm eine homogene Verteilung des Prekursors im Beschichtungsgefäß nötig ist, um eine gleichmäßige Beschichtung zu erreichen. In Abb. 5.1 sind hierzu die an gleich langen Probenstücken von zwei 250 mm langen Kapillaren aus α-Al_2O_3 (Außendurchmesser: 2,9 mm) mit AAS bestimmten Palladiummengen dargestellt. In diesem Fall wurde der Prekursor gemäß der im Abschnitt 3.1 unter Punkt 1 beschriebene Prozedur vor der Beschichtung im Gefäß homogen verteilt. Es ist keine systematische Abweichung über die Membranlänge zu erkennen. Die mittleren Palladiumgehalte der Membranen F415_A019 und F415_B005 betragen 2,01 ± 0,1 bzw. 2,1 ± 0,1 mg. Die Variation der Palladiummenge von Probenstück zu Probenstück ist relativ gering.

Der Vergleich zwischen AAS und Wägung ergab eine tendenziell gute Übereinstimmung der abgeschiedenen Palladium-Gesamtmenge. Im Allgemeinen zeigte die Wägung dabei geringfügig höhere Palladiumgehalte, wobei die Abweichungen in den meisten Fällen unter 15 % lagen.

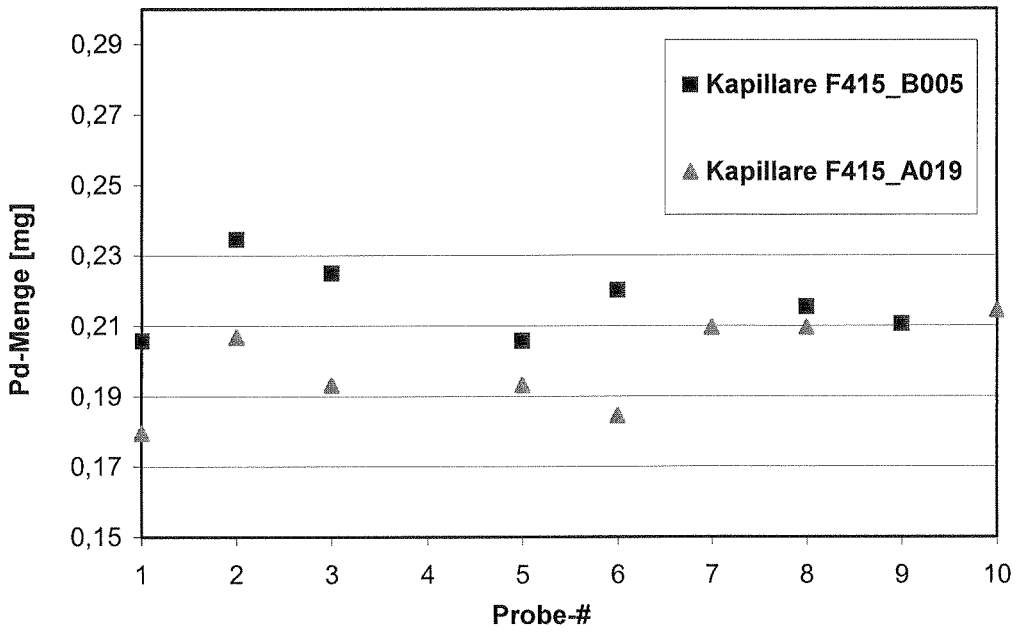


Abb. 5.1: Axiales Profil der mittels AAS detektierten Palladiummenge von zwei symmetrischen Kapillaren aus α-Al_2O_3 mit 2,9 mm Außendurchmesser und 250 mm Länge. Die Membranen F415_A019 und F415_B005 weisen einen mittleren Porendurchmesser von 1,9 µm bzw. 3 µm auf. Insgesamt wurden auf den Membranen 2,01 ± 0,1 mg und 2,1 ± 0,1 mg gefunden. Die im Diagramm nicht aufgeführten Proben wurden für ESMA-Untersuchungen verwendet.

Die Abscheideeffizienz für Palladium, d.h. der Anteil des im Prekursor enthaltenen Palladiums, der sich nach der Beschichtung auf der Membran befindet, betrug bei der MOCVD-Methode zwischen 60 und 90 %. Hauptursache der begrenzten Abscheideeffizienz der MOCVD-Methode ist die Verwendung von Schlifffett zur Abdichtung der Glasapparatur. In diesem Fett reichert sich der Prekursor in ähnlicher Weise an, wie in der als Lösungsvermittler eingesetzten Vaseline. Durch erhöhten apparativen Aufwand könnte diesem Problem begegnet werden, was sich angesichts der hohen Kosten des Prekursors für eine technische Anwendung empfiehlt.

Für die auf der thermischen Zersetzung von Palladium-II-Acetat beruhende Methode zur Innenbeschichtung von Rohren und Mehrkanalelementen, die bisher ausschließlich auf Membranen aus α-Al_2O_3 angewandt wurde, betrug die aus der Gewichtsdifferenz und der vorgelegten Menge von Palladium-II-Acetat berechnete Abscheideeffizienz zwischen 67 % und annähernd 100 %. AAS-Resultate für Membranen, die nach dieser Methode präpariert wurden, liegen bislang nicht vor. Nach visuellem Eindruck gelingt die Beschichtung jedoch gleichmäßig.

5.1.2 *Elektronenstrahl-Mikroanalyse*

Um die Tiefenprofile der Palladiumbeladung in der Membran zu bestimmen, und mögliche Unterschiede in Umfangsrichtung, wurde eine Elektronenstrahl-Mikrosonde (ESMA) vom Typ SX50 der Firma Cameca eingesetzt. Das verwendete Gerät ist mit einer wellenlängendispersiven Röntgenanalytik ausgerüstet und eignet sich daher sehr gut für eine zuverlässige Bestimmung des Palladiumgehaltes auch in Gegenwart anderer Elemente. Die Messungen wurden mit einer Spannung von 15 kV und einem eingestellten Strom des Elektronenstrahls von 30 nA durchgeführt. Alle Proben wurden in Epoxidharz eingebettet und poliert, um die analysenseitig geforderte glatte Oberfläche zu erhalten. Zudem mussten sie mit einer dünnen Silberschicht besputtert werden, um sie elektrisch leitfähig zu machen. Die Messungen wurden als Linescans über dem Membranquerschnitt durchgeführt, wobei der Abstand zwischen zwei Messpunkten 6 µm betrug. Der Durchmesser und die Eindringtiefe des Elektronenstrahls liegen unter den gewählten Messbedingungen bei etwa 3-4 µm. Für die eingesetzten symmetrischen porösen Membranen, und bei asymmetrischen Membranen für den Bereich des grobporigen Trägers, ist die Dimension des Messvolumens somit zum Teil nur wenig größer als der mittlere Porendurchmesser (0,6-3,0 µm).

Aufgrund der Tatsache, dass der Porenanteil im Messvolumen im Allgemeinen von Messpunkt zu Messpunkt variiert, kommt es hier zu relativ großen Schwankungen der detektierten Palladiumbeladung, während sich im Bereich der feinporigen Deckschicht asymmetrischer Membranen wesentlich geringere Fluktuationen zeigen. Die Ursache liegt darin, dass sich das abgeschiedene Palladium an der Porenwand befindet und somit nicht gleichmäßig im Messvolumen verteilt ist. Trifft der Elektronenstrahl in einen Bereich, der von einer großen Al_2O_3-Partikel dominiert wird, ist die detektierte Palladiummenge im Vergleich zur Menge an Aluminium gering. Befindet sich der Elektronenstrahl dagegen in einen Bereich, in dem Poren vorherrschen, ist die detektierte Palladiummenge im Vergleich zur Aluminiummenge groß.

Um dieser Tatsache bei der Ermittlung der Palladiumbeladung Rechnung zu tragen, wurde die detektierte Aluminiummenge ins Verhältnis gesetzt zur detektierten Aluminiummenge in einer Referenzprobe, die aus einem unporösen Al_2O_3-Block bestand, wodurch zunächst der Porenanteil im Messvolumen berechnet werden konnte. Mit dem Porenanteil ist neben der Menge an Aluminiumoxid dann auch die Palladiummenge im Messvolumen bestimmbar. Anschließend wurde die insgesamt ermittelte Palladiummenge ins Verhältnis zur gesamten Feststoffmenge entlang der gemessenen Linie gesetzt und daraus der Pd-Anteil in Gew.-% bestimmt.

Die beiden in Abb. 5.2 dargestellten einander gegenüber liegenden Linescans zeigen ungeachtet der Schwankungen von Messpunkt zu Messpunkt, dass symmetrische Membranen durch die MOCVD-Methode über die gesamte Membrandicke weitgehend gleichmäßig beschichtet werden. Der aus den einzelnen Profilen bestimmte Palladiumgehalt beträgt 0,13 ± 0,02 Gew.-%. Unter Annahme einer Porosität von ca. 35 %, und mit der Dichte von α-Al_2O_3 (3,92 $g \cdot cm^{-3}$) errechnet sich daraus eine Palladiummenge von 2,7 mg. Die Wägung der Membran vor und nach der Präparation hatte 2,4 mg Palladium ergeben, und durch AAS-Messungen an den verbleibenden Probenstücken wurde die abgeschiedene Palladiummenge zu 2,1 ± 0,1 mg bestimmt. Mögliche Ursachen für die aus den ESMA-Profilen etwas zu hoch bestimmte Palladiummenge sind die erwähnten lokalen Unterschiede in der Palladiumbeladung sowie v.a. die getroffenen Annahmen bezüglich Porosität, Geometrie und Dichte.

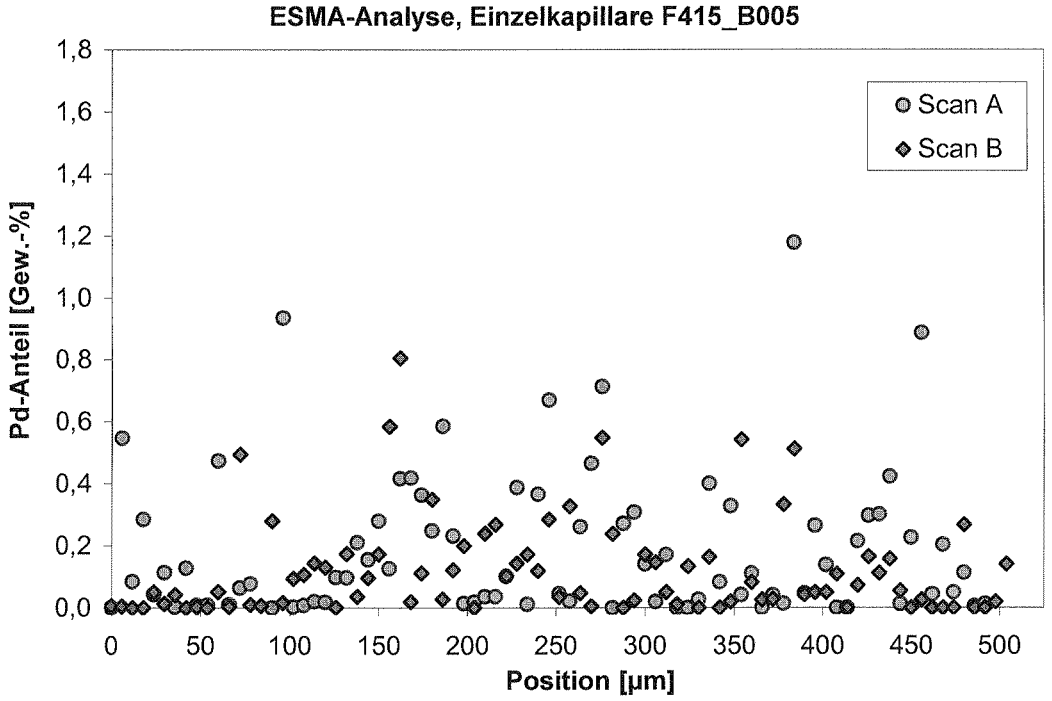


Abb. 5.2: Mit ESMA bestimmte Pd-Profile in einer symmetrischen Membran (F415_B005) mit einer mittleren Porengröße von 3,0 µm. Die Porosität der 250 mm langen Membran beträgt ca. 35 %. Die ermittelte Palladiummenge beträgt 2,7 ± 0,4 mg.

Mittels ESMA bestimmte Pd-Profile in einer asymmetrischen Kapillare aus α-Al_2O_3 mit 2,9 mm Außen- und 1,9 mm Innendurchmesser sowie innen liegender feinporiger Deckschicht mit 100 nm Porendurchmesser, die nach der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Methode durch Zersetzung von Palladium-II-Acetat mit Palladium beschichtet wurden, sind in Abb. 5.3 gezeigt. Es wird deutlich, dass die Beschichtung größtenteils auf eine ca. 50 µm breite Zone auf der Innenseite der Kapillare beschränkt ist. Nach außen hin sind die Palladi-

umgehalte sehr gering. Die beiden an gegenüberliegenden Stellen in einem Querschnitt aufgenommenen Palladiumprofile stimmen sehr gut überein. Die Integration der Profile über die Gesamtdicke liefert eine abgeschiedene Palladiummenge von 4,2 ± 0,4 mg. Durch Wägung war für diese Membran eine Palladiummenge von 4,4 mg bestimmt worden. Die mit der Beschichtungslösung insgesamt eingebrachte Palladiummenge betrug 4,7 mg, d.h. es wurden zwischen 89 und 94 % des vorhandenen Palladiums auf der Membran abgeschieden. Aus den ESMA-Profilen errechnet sich weiterhin, dass etwa 85 % des abgeschiedenen Palladiums in der Reaktionsschicht (30-40 µm) zu finden ist.

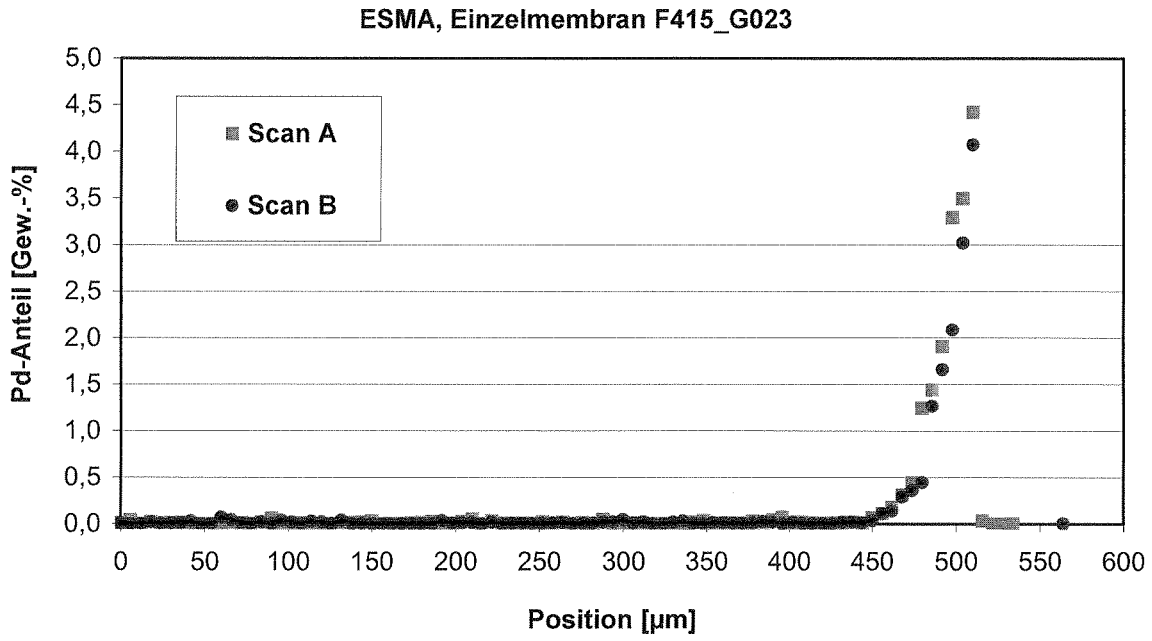


Abb. 5.3: Mit ESMA bestimmte Pd-Profile in einer asymmetrischen Membran. Die Membran setzt sich aus einer Trägerschicht (d_{50}= 0,6 µm), einer Zwischenschicht (d_{50}= 200 nm) und einer feinporösen Deckschicht (d_{50}= 100 nm) zusammen. Die ermittelte Pd-Menge liegt bei 4,2 mg ± 0,4 mg, wobei etwa 85 % in der Deckschicht zu finden sind.

5.2 Bestimmung der Größe der Palladiumpartikeln

5.2.1 CO-Puls-Chemisorption

Die verfügbare Palladiumoberfläche kann durch Adsorptionsmessungen bestimmt werden. Dies ist prinzipiell durch volumetrische oder gravimetrische Messung der adsorbierten Gasmenge möglich. Vorraussetzung ist die Verwendung eines Gases, das ausschließlich an der Metalloberfläche und nicht am Träger adsorbiert wird; zu diesem Zweck wird häufig Kohlenmonoxid verwendet. Eine weit verbreitete Alternative zu statischen Messungen des Sorptionsgleichgewichtes ist die dynamische Puls-Chemisorptionsmessung. Bei dieser Methode

wird die zu untersuchende Probe zunächst mit Helium als Trägergas gespült. Dann werden Kohlenmonoxidpulse zum Trägergasstrom hinzugegeben. Die Gase werden nach der Probe mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor detektiert. Das in der Probe vorhandene Palladium adsorbiert einen Teil des Kohlenmonoxids aus den abgegebenen Pulsen, bis seine Oberfläche vollständig belegt ist und bei weiteren Pulsen kein Kohlenmonoxid mehr aufgenommen werden kann. Die aufgegebene Kohlenmonoxidmenge pro Puls ist bekannt; die nach der Probe fehlende Menge an Kohlenmonoxid wird detektiert (Abb. 5.4), so dass die aufgenommenen Kohlenmonoxidmenge über die Differenz berechnet werden kann. Aus dieser Information kann unter Annahme einer bestimmten Stöchiometrie der Adsorption die Zahl der Pd-Oberflächenatome und daraus die zur Verfügung stehenden Palladiumoberfläche berechnet werden. Bei bekannter Pd-Menge ergeben sich daraus der Dispersionsgrad und die mittlere Palladium-Clustergröße.

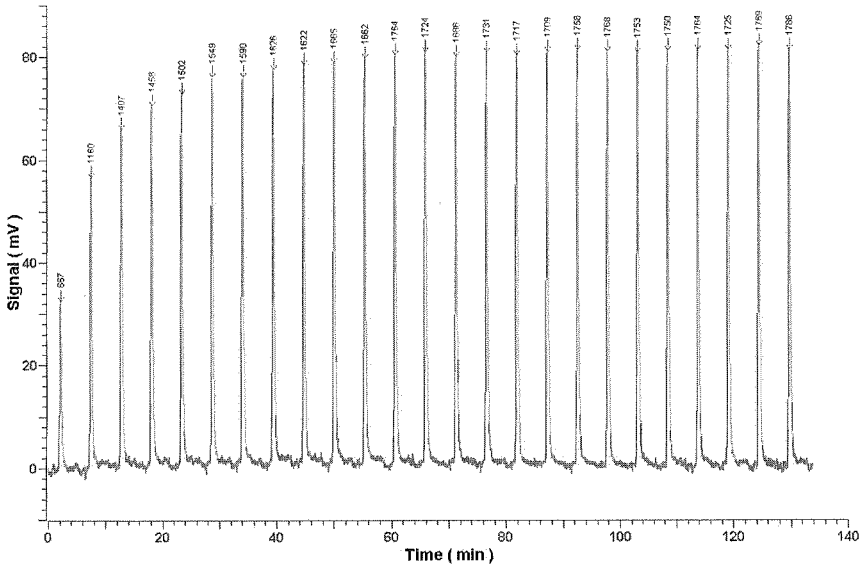


Abb. 5.4: Zur Bestimmung der verfügbaren Palladiumoberfläche durch CO-Puls-Chemisorption.

Die Messungen wurden mit einem Gerät der Firma Thermo Quest durchgeführt (TPDRO 1100). Zunächst wird die zu analysierende Probe, z.B. eine mit Palladium beschichtete Kapillare, durch temperaturprogrammierte Reduktion bis zu einer Maximaltemperatur von 250 °C mit Wasserstoff vollständig reduziert (H_2-TPR). Im Anschluss wird die Probe bei 250 °C für 45 Minuten im Stickstoffstrom ausgeheizt, um den im Palladium gelösten Wasserstoff zu entfernen. Danach werden bei einer Temperatur von 25 °C sukzessive Pulse einer Gasmischung bestehend aus 5,22 Vol.-% Kohlenmonoxid in Helium über die Probe geleitet. Ein einzelner Puls entspricht einem Volumen von ca. 1 ml und enthält 2,5 µmol Kohlenmonoxid.

Mit diesem Messverfahren wurde die spezifische Palladiumoberfläche für eine nach der MOCVD-Methode beschichtete Membran mit α-Al_2O_3 als Trägermaterial zu 37,7 $m^2 \cdot g_{Pd}^{-1}$ bestimmt (Tabelle 5.1). Unter der Annahme kugelförmiger Partikeln sowie einer Palladiumdichte von 12000 kg/m^{-3} ergibt sich ein mittlerer Durchmesser von 13,2 nm. Für die durch Zersetzung von Palladium-II-Acetat hergestellte asymmetrische Membran F415_G023 wurde eine mittlere Pd-Partikelgröße von 2,4 nm ermittelt.

	F415_B005	**F415_G023**
	Poren-Ø: 3,0 µm Pd-Menge: 2,1 mg	Poren-Ø: 100 nm Pd-Menge: 4,4 mg
Metalloberfläche [m^2/g_{Pd}]	37,7	134,3
Dispersionsgrad [%]	8,5	45,5
mittlerer Partikeldurchmesser [nm]	13,2	2,4

Tabelle 5.1: CO-Puls-Chemisorptionsergebnisse für zwei Kapillaren. Durch MOCVD wurde die symmetrische Kapillare F415_B005 beschichtet (Porendurchmesser 3,0 µm, über AAS-Messungen wurde die Palladiummenge zu 2,1 mg bestimmt). Die Beschichtung der asymmetrischen Kapillare F415_G023 erfolgte durch Abscheidung und Zersetzung von Palladium-II-Acetat. ESMA-Untersuchungen ergaben eine Pd-Menge von 4,2 mg ± 0,4 mg.

5.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die ursprünglich vorgesehenen TEM-Untersuchungen zur Bestimmung der Größe der abgeschiedenen Palladiumpartikeln wurden im Verlauf des Vorhabens von BTS durchgeführt. Die Ergebnisse sind im Abschlussbericht von BTS dokumentiert.

5.3 Ermittlung des Kohlenstoffgehalts durch Total Organic Carbon Analyse

Durch Bestimmung des organischen Gesamtkohlenstoffgehalts (Total Organic Carbon, TOC) wurde die Bildung hochmolekularer kohlenstoffhaltiger Ablagerungen in den Kapillaren untersucht. Diese Analysemethode kam zum Einsatz, nachdem auf einigen unter Reaktionsbedingungen eingesetzten Kapillaren durch EDX-Untersuchungen neben α-Al_2O_3 und Palladium auch Kohlenstoff gefunden wurde. Um die Herkunft dieses Kohlenstoffs eindeutig zu klären, wurden TOC-Messungen sowohl an unbeschichteten, mit Palladium beschichteten sowie an für Hydrierversuche verwendeten Membranen durchgeführt.

Für die Messungen stand ein TOC-Gerät vom Typ 5000A/SSM 5000A der Firma Shimadzu zur Verfügung. Die zu untersuchende Membran wird zunächst in einem Mörser fein zermahlen. Das Gewicht des Pulvers wird ermittelt und das Pulver anschließend in ein Probengefäß eingefüllt. Die Verbrennungsröhre wird auf bis zu 680 °C erhitzt. Nach Einstellung

des gewünschten Druckes sowie des Trägergasstromes wird Trägergas in diese Röhre geleitet. Mit einem Probeninjektor wird nun die Probe in die Verbrennungsröhre eingeführt, wo sie quantitativ zu Kohlendioxid umgesetzt wird. Das Trägergas, das die Verbrennungsprodukte enthält, fließt durch einen Infrarot-Gasanalysator (NDIR), in dem der Kohlendioxidgehalt gemessen wird. Der so entstehende Kohlendioxidpeak wird aufgezeichnet, die Integration liefert die Peakfläche, die proportional zur CO_2-Konzentration in der Probe ist. Die Sensitivität des Geräts liegt bei 0,1 mg Kohlenstoff. Die Ergebnisse der TOC-Messreihen sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Membranprobe	**Vorbehandlung**	**Kohlenstoff [Gew.-%]**
F415_008	Von HITK gelieferte, unbehandelte Membran	≈ 0,02
F415_A036	(vor der MOCVD): Einzelkapillare in n-Heptan gereinigt	≈ 0,00
F415_A037	(vor der MOCVD): Einzelkapillare mit Lösungsvermittler behandelt	≈ 1,86
F415_A038	(nach der MOCVD): Pd-Einzelkapillare	≈ 3,18
F415_A039	(nach der MOCVD): kalzinierte Pd-Einzelkapillare	≈ 0,00
F415_A040	(nach der MOCVD): reduzierte Pd- Einzelkapillare	≈ 0,00
Membran (Membranmodul)	nach AMS-Hydrierversuchen: Membran aus einem Kapillarbündel entnommen	≈ 0,13
F415_E012-E017	nach AMS-Versuchen (KWI): Einzelkapillare	≈ 0,07

Tabelle 5.2: TOC-Ergebnisse einer systematisch durchgeführten Messreihe zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts von symmetrischen Membranen nachdem unterschiedliche Vorbehandlungsschritte unternommen wurden.

Die von HITK gelieferten unbehandelten Kapillaren besaßen sehr geringe Gehalte an Kohlenstoff (ca. 0,2 Gew.-%). Nach der Entfettung der Membran mit n-Heptan konnte erwartungsgemäß kein Kohlenstoff mehr detektiert werden. Für die mit dem Lösungsvermittler benetzte Kapillare lag der Kohlenstoffanteil bei ca. 1,86 Gew.-%. Nach der MOCVD war der Kohlenstoffgehalt auf ca. 3,18 Gew.-% gestiegen. Dies lässt sich auf den Zerfall des Prekursors in metallisches Palladium und einen organischen Rest zurückführen. Nach der Kalzinierung und Reduzierung der Kapillare wurde erwartungsgemäß kein Kohlenstoff mehr detektiert. Der Kohlenstoffgehalt in den zur AMS-Hydrierung eingesetzten Kapillaren betrug je nach Anzahl der damit durchgeführten Experimente zwischen 0,07 und 0,13 Gew.-%.

Die Ergebnisse lassen den eindeutigen Schluss zu, dass die Kohlenstoffablagerungen während der Versuche zur AMS-Hydrierung gebildet werden. Vermutlich handelt es sich um Nebenreaktionen zu hochmolekularen Verbindungen, die sich in den Membranporen anreichern.

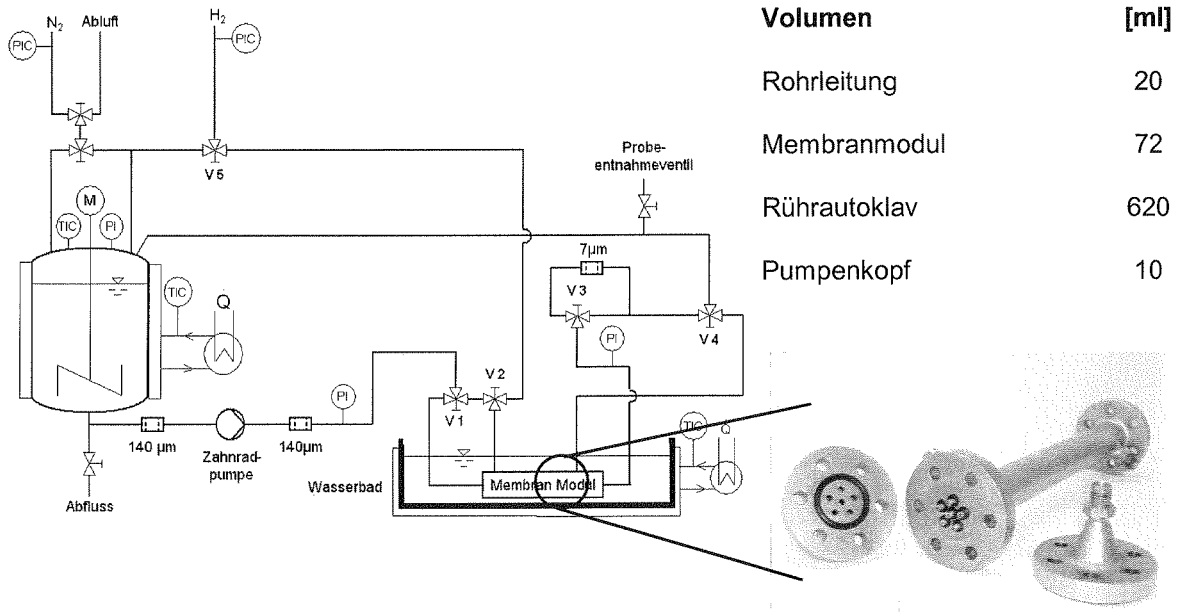
6 Experimentelle Untersuchungen zur Hydrierung von α-Methylstyren

Die Untersuchung der kinetischen Eigenschaften der mit Palladium beschichteten Kapillaren erfolgte am KWI in einer Laboranlage; dabei beschränkten sich die Messungen in der ersten Projekthälfte auf halbkontinuierliche Versuche. In der Endphase des Vorhabens konnten nach entsprechenden Umbaumaßnahmen Versuche an Kapillaren im kontinuierlichen Betrieb durchgeführt werden. Die Aktivitätsmessungen an mit Palladium beschichteten Kapillarbündeln erfolgten in der Pilotanlage des Projektpartners BTS in Leverkusen.

6.1 Versuchsaufbau

6.1.1 Laboranlage (Einzelkapillaren)

Das schematische Fließbild der Apparatur ist in Abb. 6.1 dargestellt. Die Kernstücke sind ein Edelstahlmodul, in dem bis zu 6 Einzelkapillaren eingebaut werden können, und ein 0,6 L Rührautoklav der Firma Parr Instruments, der mit einem Heizmantel ausgestattet ist. Der Autoklav verfügt über einen Hohlwellenrührer mit einer maximalen Rührgeschwindigkeit von 1900 U/min. Die Versuchsanlage ist so konzipiert, dass verschiedene Betriebsarten ermöglicht werden. Die Kapillaren im Modul können entweder im CD- oder im PFT-Betrieb in halbkontinuierlicher Fahrweise untersucht werden. Die Versuche werden mit vorgelegter Reaktionslösung und kontinuierlicher Wasserstoffzufuhr durchgeführt. Im CD-Betrieb dient der Rührautoklav als Vorratsgefäß, im Porendurchflussbetrieb als Sättiger. Entsprechend kann Wasserstoff entweder in den Membranmodul (CD) oder in den Rührautoklaven (PFT-Betrieb) dosiert werden. Für den CD-Betrieb werden die 3-Wege-Ventile 1, 3 und 4 so eingestellt, dass die Flüssigkeit auf der Innenseite der Membran entlang gefördert wird; über die Ventile V 2 bzw. V 5 wird der Wasserstoffdruck an der Außenseite der Membran angelegt. Wird die Apparatur im PFT-Betrieb eingesetzt, durchströmt die Reaktionslösung über die 3-Wege-Ventile V 1 und V 4 die porösen Membranen von innen nach außen. Die Teilkomponenten sind durch isolierte Edelstahlleitungen mit einer Wandstärke von 1 mm und einem Durchmesser von 6 mm untereinander verbunden, wodurch Prozessbedingungen bis zu 100 bar und 80 °C realisiert werden können. Das Flüssigkeitsvolumen in den Rohrleitungen, im Pumpenkopf sowie im Membranmodul wurde durch Auslitern zu 102 ml bestimmt; das Fassungsvermögen des Rührautoklaven beträgt 620 ml.



Volumen	[ml]
Rohrleitung	20
Membranmodul	72
Rührautoklav	620
Pumpenkopf	10

Abb. 6.1: Versuchsanlage für Hydrierversuche im halbkontinuierlichen Betrieb mit bis zu 6 Einzelkapillaren für das PFT- und CD-Reaktorkonzept.

Die Umwälzung der Flüssigkeit übernimmt eine Zahnradpumpe der Firma Ismatec (Antrieb: FC 71-MP, Pumpenkopf: GC-M25-J-DS6N3) mit einer maximalen Fliessrate von 2,3 L/min.

Nach entsprechenden Umbaumaßnahmen konnte die Anlage in der Endphase des Vorhabens kontinuierlich betrieben werden. Hierzu wurde der Aufbau um zwei baugleiche Behälter aus Edelstahl, die als Vorrats- bzw. Produktbehälter dienten und ein Fassungsvermögen von 5,0 L aufweisen, erweitertDurch eine HPLC-Pumpe wird ein vorgegebener Flüssigkeitsstrom mit einer HPLC-Pumpe in den Reaktor dosiert. Eine Füllstandsregelung, die den hydrostatischen Druck in beiden Behältern misst, dient dazu über ein Stellventil einen entsprechenden Produktstrom aus dem Reaktorsystem zu entnehmen (Abb. 6.2). Die maximale Förderrate der HPLC-Pumpe wurde in Vorversuchen zu 12,5 ml/min ermittelt. Somit ergibt sich eine maximale Betriebsdauer im kontinuierlichen Betrieb von ca. 6,5 Stunden.

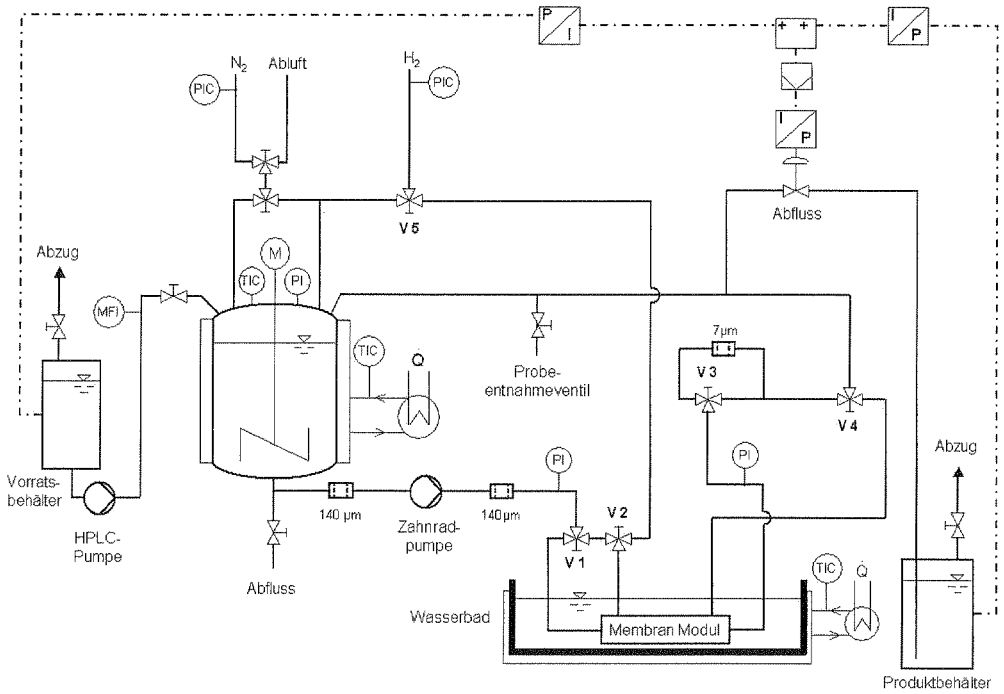


Abb. 6.2: Versuchsanlage für Hydrierversuche im kontinuierlichen Betrieb mit bis zu 6 Einzelmembranen für das PFT- und CD-Reaktorkonzept. Über eine HPLC-Pumpe wird aus dem Vorratsbehälter ein konstanter Volumenstrom in den unter Druck stehenden Reaktorkreislauf gefördert. Mit einer Regelung, die die Füllstände des Vorrats- und des Produktbehälters erfasst, wird das Abflussventil angesteuert, wodurch sich die Füllstandshöhe in beiden Behältern um den gleichen Betrag ändert.

Während eines Versuches wurden die Drehzahl des Rührers, der Reaktordruck und die Reaktortemperatur (Pt 100) aufgezeichnet. Der Systemdruck wurde von einem Druckregler (Brooks, 5860) ermittelt und geregelt. Zur Erfassung des umgewälzten Volumenstroms kam ein Durchflussmessgeber (FH-Messing) der Firma Greisinger zum Einsatz. Neben dem transmembranen Druckabfall, der mit zwei Edelstahldrucksensoren (Firma Greisinger, GMSD 35 BAE) erfasst wurde, wurde auch die Temperatur des Wasserbads gemessen. Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Flüssigkeit konnten über ein dem Membranmodul nachgeschaltetes Entnahmeventil Proben aus dem Kreislauf entnommen werden. Die Analyse erfolgte mit einem Gaschromatograph (Shimadzu GC-14 B). Untersucht wurden vor allem die Abnahme der Konzentration von α-Methylsytyren und die Zunahme der Konzentration von Cumol.

Zur Kalibrierung des GC wurden definierte Lösungen aus α-Methylsytyren, Cumol und n-Heptan bzw. Methylcyclohexan hergestellt. Für die gaschromatographische Trennung befand sich eine 10 m x 0,53 mm Kapillarsäule vom Typ CP-SIL 5CB 0,53 MM im Gaschromatographen. Als Trägergas diente Stickstoff bei einem Fluss von 20 ml/min und einem Vordruck von 80 kPa. Die Trennbedingungen für die Analyse waren:

- Einspritzmenge: 1 µL
- Säulentemperatur: 65 °C
- Injektortemperatur: 200 °C
- Detektortemperatur: 200 °C

Die Peakerfassung und -integration erfolgte über einen Computer Integrator SP4270. Die Auswertung der Peaks wurde manuell durchgeführt.

6.1.2 Pilotanlage (Kapillarbündel)

Die Aktivität der mit Palladium beschichteten Kapillarbündel wurde in einer größeren Anlage (Pilotanlage, DP 04) des Projektpartners BTS für den halbkontinuierlichen PFT-Betrieb ermittelt. Das Fließbild dieser Versuchsanlage ist in Abb. 6.3 dargestellt.

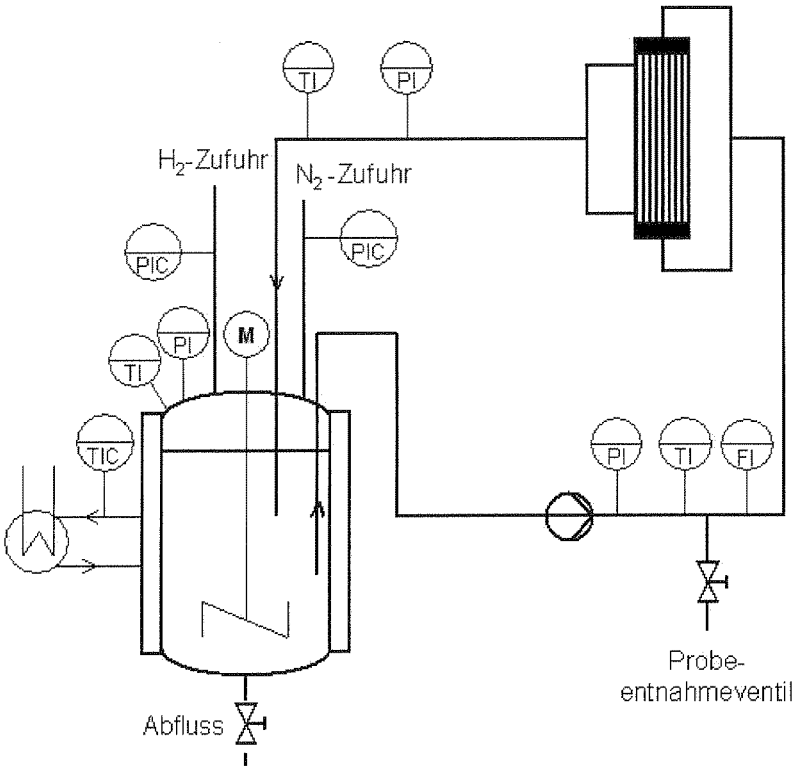


Abb. 6.3: Fließbild der BTS-Pilotanlage. Das Gesamtvolumen der Apparatur beträgt 5,3 Liter, wobei auf den Reaktor 5 L und das Modulvolumen 0,2 L entfallen. Für das Rohrleitungsvolumen und den Pumpenkopf wurde ein Volumen von 0,1 L berechnet.

Kernstück dieser Anlage ist ein 5 L Rührkessel mit Doppelmantel, durch den Öl zur Thermostatisierung geleitet werden kann. Der Kessel, ausgestattet mit 2 Gegenstromrührern, diente als Sättiger für den Betrieb mit dem in Abb. 6.4 dargestellten Edelstahlmodul, in dem ein Kapillarbündel eingebaut war. Die Umwälzung der Flüssigkeit wurde auch hier von

einer Zahnradpumpe übernommen; der maximale Fördervolumenstrom der Pumpe betrug 10,5 L/min. Die Apparatur konnte bei maximal 10 bar und 100 °C betrieben werden.

Die Pilotanlage ist mit umfangreicher Messtechnik ausgerüstet. Mit einem Coriolis-Durchflussmesser wurde der Volumenstrom erfasst. Über Sensoren, die sowohl im Autoklaven als auch vor und nach dem Membranmodul installiert sind, wurden der Druck- und der Temperaturverlauf während des gesamten Versuchs kontinuierlich von einem Messcomputer aufgezeichnet. Zur Bestimmung der Konzentrationen in der Flüssigkeit konnten über zwei Entnahmeventile, jeweils vor und nach dem Membranmodul, Proben aus dem System entnommen werden. Diese Proben wurden mit einem Gaschromatographen analysiert.

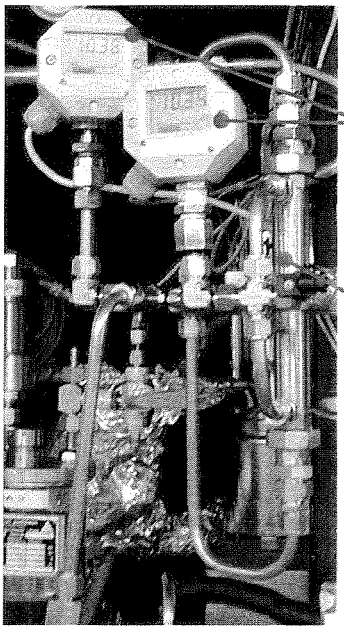


Abb. 6.4: Membranmodul aus Edelstahl zur Aufnahme eines Kapillarbündels.

6.1.3 Eingesetzte Chemikalien

Es wurde eine große Anzahl von Versuchen im katalytischen Diffusor und im Porendurchflussreaktor im halbkontinuierlichen Betrieb durchgeführt. Die Löslichkeit von Wasserstoff in der Flüssigkeit spielt im sowohl im CD- als auch im PFT-Betrieb eine wichtige Rolle. Um die schlechte Wasserstofflöslichkeit in α-Methylstyren (AMS) zu umgehen, wurde AMS in einem Lösungsmittel mit höherer Löslichkeit vorgelegt. Dazu kam zu Beginn des Vorhabens Methylcyclohexan (MCH) und später n-Heptan (H_2-Löslichkeit in AMS/MCH/n-Heptan: 1/1,3/2,0) zum Einsatz [27]. Die Chemikalien wurden von VWR bzw. Messer Griesheim bezogen (Tabelle 6.1). Als interner Standard für die GC-Anlayse wurde p-Xylol eingesetzt.

Substanz	Hersteller	Reinheit [%]	Dichte [kg/L]	Molmasse [g/mol]
α-Methylstyren	Merck KGaA	≥ 99	0,90	118,18
Cumol	Merck KGaA	≥ 99	0,86	120,18
Methylcyclohexan	Merck KGaA	≥ 99	0,68	100,21
n-Heptan	Prolabo BDH	≥ 99	0,77	98,21
p-Xylol	Merck KGaA	≥ 99	0,86	106,21
Wasserstoff	Messer Griesheim	≥ 99,95	$8{,}9 \cdot 10^{-5}$	2,02

Tabelle 6.1: Auflistung der eingesetzten Chemikalien. Die Dichteangaben gelten bei 298,15 K und 1,0135 bar.

6.2 Experimentelle Ergebnisse

Bewertungsgrundlage für die Leistung der katalytisch aktiven Membranen sind die auf das installierte Reaktorvolumen bezogene Produktbildungsgeschwindigkeit *RZA* (Raum-Zeit-Ausbeute) und die auf die abgeschiedene Menge an Palladium bezogene Aktivität RZA_{Pd}.

6.2.1 Untersuchungen im katalytischen Diffusor (CD)

Die Aktivitätsmessung im katalytischen Diffusor wurde an Einzelkapillaren im Labormaßstab durchgeführt. Dabei kamen in der ersten Phase des Vorhabens asymmetrische Kapillaren zum Einsatz, die sich aus vier Schichten zusammensetzten. Die feinporöse Deckschicht befand sich auf der Innenseite der Kapillaren (Tabelle 6.2).

Schicht [-]	Schichtdicke [µm]	d_{50} [µm]	Material
Träger	460	1,9	α-Al_2O_3
Zwischenschicht 1	12	0,4	α-Al_2O_3
Zwischenschicht 2	15	0,2	α-Al_2O_3
Deckschicht	13	0,1	α-Al_2O_3

Tabelle 6.2: Struktur der zu Beginn des Vorhabens eingesetzten asymmetrischen Kapillaren. Die Angaben zur Schichtdicke und mittlerem Porendurchmesser stammen vom Hersteller HITK.

Die ersten Versuche wurden in einem engen Temperaturbereich von 25 bis 32 °C durchgeführt. Die AMS-Anfangskonzentration der vor Reaktionsbeginn im Rührkessel vorgelegten Lösung betrug 10 Vol.-% (60 ml); als Lösungsmittel wurde Methylcyclohexan verwendet. Gestartet wurden die Versuche nach Einschalten der Pumpe und Anlegen des H_2-Druckes auf der Membranaußenseite. Die Ergebnisse wurden ausführlich im Meilensteinbericht MH3 b dargestellt und mit an Einzelkapillaren erzielten Resultaten im PFT-Betrieb verglichen [28].

Es wurde deutlich, dass die RZA der Kapillaren im CD-Betrieb geringer ist als im PFT-Betrieb. Unter vergleichbaren Bedingungen (p,T) wurden Raum-Zeit-Ausbeuten gefunden, die um einen Faktor 1.5-3.5 unter den auf das Gesamtsystem bezogenen RZA-Werten für den PFT-Modus lagen. Rechnet man hinzu, dass bei entsprechender Anpassung des Sättigervolumens im Fall des PFT-Modus noch höhere Raum-Zeit-Ausbeuten erzielt werden können, so erhöht sich dieser Faktor um bis zu eine Zehnerpotenz. Damit einher geht die Beobachtung, dass auch die auf die Masse der Aktivkomponente bezogene Aktivität im CD-Betrieb signifikant geringer ist als im PFT-Betrieb (etwa 1 Größenordnung, bei hohen Pd-Gehalten und geringem Differenzdruck im CD bis zu 2 Größenordungen). Dies ist grundsätzlich auch zu erwarten, da im CD innerhalb der katalytisch aktiven Deckschicht ein starker Rückgang der H_2-Konzentration von der Gas/Flüssigkeits-Phasengrenze in Richtung der Flüssigphase auftritt, der zwangsläufig zu einer verringerten Reaktionsgeschwindigkeit führt.

Eine der Hauptursachen für die geringe Aktivität liegt in der zu Beginn des Vorhabens auch für die Beschichtung der asymmetrischen Kapillaren angewandten MOCVD-Methode. Dieses Verfahren führte aufgrund der innen liegenden Deckschicht zu ungünstigen Beschichtungsergebnissen. Bis zu 85 % der insgesamt abgeschiedenen Menge der Aktivkomponente fand sich in der grobporösen Trägerschicht. Da im Träger befindliches Palladium nicht an der Reaktion beteiligt ist, wurde hierdurch die Effizienz der Ausnutzung des Palladiums deutlich herabgesetzt. Der zweite Grund liegt in der relativ breiten von der Flüssigkeit durchdrungenen Reaktionszone (Deckschicht plus Zwischenschichten). Eine geringere Zahl von Zwischenschichten, die einen Übergang auf Träger mit geringerem Porendurchmesser (0,6 µm) nahe legt, sollte wegen des kürzeren Diffusionsweges zu einer Aktivitätssteigerung führen. Neben diesen beiden Maßnahmen galt es darüber hinaus, die Qualität der feinporösen Deckschicht der Kapillaren deutlich zu verbessern.

Auf diesen Erkenntnissen beruhend, wurden von HITK neue Membranen mit optimierter Struktur, d.h. mit nur einer Zwischenschicht und mit kleinerem Porendurchmesser in der Trägerschicht (d_{50}= 0,6 µm), zur Verfügung gestellt. Zudem wurde ein Beschichtungsverfahren für asymmetrische Membranen (Abschnitt 3.2) ausgearbeitet, mit dem auch bei Kapillaren mit innen liegender Deckschicht eine Palladiumabscheidung im Träger weitestgehend unterdrückt werden kann (Abb. 5.3).

Mit so präparierten Kapillaren wurden weitere CD-Messungen im Temperaturbereich von 40 bis 60 °C durchgeführt. Um durch höhere Gaslöslichkeit in der flüssigen Phase eine höhere Aktivität zu erreichen, wurde das Druckniveau erhöht und das Lösungsmittel Methylcyclohexan durch n-Heptan ersetzt. Die Versuchsdurchführung erfolgte in der bereits geschilderten Weise.

In Abb. 6.5 sind fünf repräsentative Umsatzgrad-Verläufe dargestellt; es handelt sich um unmittelbar nacheinander durchgeführte Experimente (ohne intensive Reinigung der gesamten Apparatur), woraus sich der leichte Anstieg der Anfangskonzentration von Cumol von Versuch zu Versuch erklärt. Für den betrachteten Konzentrationsbereich steigt die Cumolkonzentration jeweils linear über die Versuchsdauer an. Weiterhin zeigt sich, dass mit der Temperaturerhöhung von 40 auf 60 °C bei nahezu gleichen Druckverhältnissen eine Zunahme der Raum-Zeit-Ausbeute von 0,13 $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ auf 0,16 $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ verbunden ist. Wird das Druckniveau erhöht, nimmt die Aktivität weiter zu; für die Messungen bei 60 °C ergab sich ein Anstieg von 0,16 $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ auf 0,19 $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$. Während der Durchführung der Experimente über einen längeren Versuchszeitraum wurde jedoch ein merklicher Druckanstieg auf der Flüssigkeitsseite festgestellt. Um den Druck konstant zu halten, wurde ein in den Flüssigkeitsrücklauf integriertes Feindosierventil leicht geöffnet.

Der Druckanstieg ist auf einen ungewollten Gaseintrag in die Flüssigkeit im Membranmodul zurückzuführen. Wird der Flüssigkeitsrücklauf nicht entgast, führt dieser Gaseintrag zu einer zunehmenden Sättigung der flüssigen Phase bereits vor dem Kontakt zwischen Gas und Flüssigkeit an der sich in den Kapillaren ausbildenden Phasengrenze. Welchen Einfluss dies hat, wurde an zwei Messungen bei 60 °C mit geschlossenem Feindosierventil demonstriert. Bei diesen Versuchen konnte ein sukzessiver Druckanstieg auf der Flüssigkeitsseite ausgehend von 2,9 bar zu Versuchsbeginn auf 5,5 bar bzw. 5,7 bar bei Versuchende beobachtet werden. Durch Zunahme der H_2-Konzentration in der Flüssigkeit mit fortschreitender Zeit wurde das vorgelegte AMS wesentlich schneller abgebaut. Bereits nach 65 bzw. 90 Minuten Versuchsdauer wurden Umsatzgrade von 80-83 % ermittelt; die Raum-Zeit-Ausbeute (bezogen auf das Volumen des Membranmoduls) betrug für diese Messungen 1,6 bzw. 2,1 $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$. Sie lag damit um mehr als eine Größenordnung über den Versuchen, bei denen der Flüssigkeitsdruck durch Entgasung des Rücklaufs konstant gehalten wurde.

Grundsätzlich könnte der Gaseintrag in den Flüssigkeitskreislauf auf zwei Effekte zurückgeführt werden. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass die Reaktion nicht den gesamten *blasenfrei* durch die Membran eingetragenen Wasserstoff konsumiert. Wahrscheinlicher ist allerdings, dass es über lokale Defektstellen in den Kapillaren zum Eintrag von Gasblasen kam. Um diese Frage zu klären, wurden an allen zur Verfügung stehenden Kapillaren Bubble-Point-Messungen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass nahezu alle Deckschichten Defektstellen aufwiesen. Wegen der unzureichenden Qualität der Deckschichten und der geringeren auf die Palladiummenge bezogenen Aktivität wurde in Absprache mit dem Koordinator BTS in der Endphase des Vorhabens nur noch der PFT-Kontaktor mit symmetrischen Membranen betrachtet.

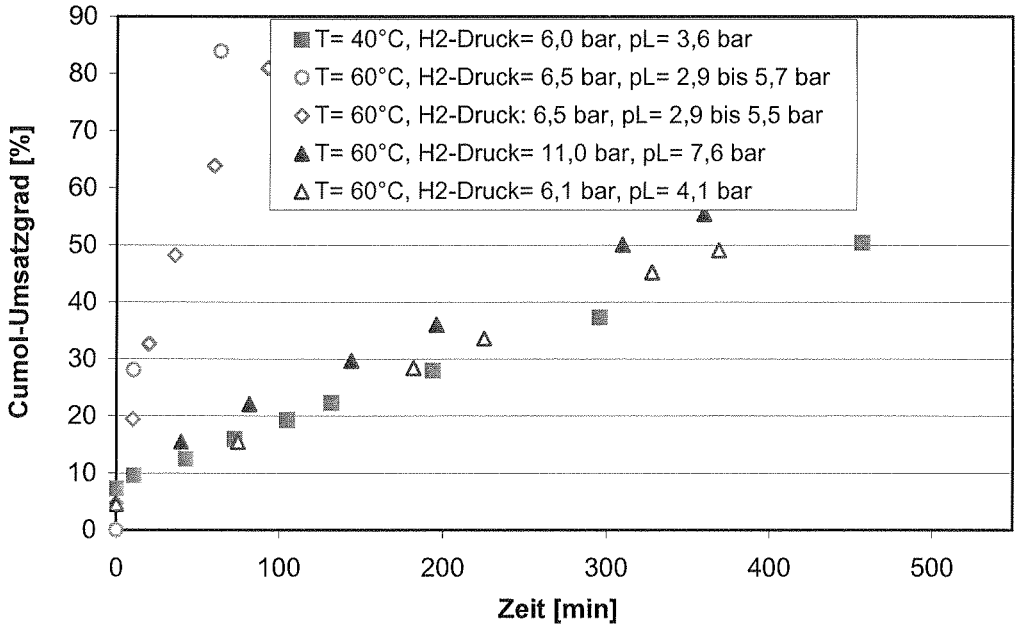


Abb. 6.5: Beispielhafte Ergebnisse zur AMS-Hydrierung im katalytischen Diffusor mit 6 asymmetrischen Membranen. Die Membranstruktur setzt sich aus der Träger-, (Porendurchmesser/Dicke: 0,6 µm/460 µm), Zwischen-: (0,1 µm/25 µm) und Deckschicht (0,1 µm/15 µm) zusammen. Die Pd-Menge in der katalytisch aktiven Zone kann, auf ESMA-Untersuchungen an Membranen mit gleicher Struktur beruhend, auf 4,2 mg abgeschätzt werden. Für jeden Versuch wurde eine Lösung aus 60 ml AMS, 539 ml n-Heptan und 1 ml p-Xylol angesetzt. p_L: Druck auf der Flüssigkeitsseite. H_2-Druck: Gasseitiger Druck.

6.2.2 Porendurchfluss-Membrankontaktor

Für die Beurteilung des Leistungspotenzials des PFT-Kontaktors erfolgten zunächst Versuche an Einzelkapillaren und im weiteren Projektverlauf Versuche an Kapillarbündeln. Bei der konvektiven Durchströmung poröser Kapillaren im PFT-Betrieb ist der Porendurchmesser einer der Systemparameter, der Einfluss auf die Aktivität, und bei Folgereaktionen auch auf die Selektivität, haben könnte. Grundsätzlich ist bei sehr kleinen Poren davon auszugehen, dass der Stofftransport quer zur Strömungsrichtung schnell genug erfolgt, um merkliche Konzentrationsgradienten quer zur Strömungsrichtung zu verhindern. Die Diffusion in axialer Richtung (Rückvermischung) spielt gegenüber dem konvektiven Transport ohnehin nur bei sehr geringen Durchsätzen eine Rolle. Dieser Vorteil kleiner Poren wird jedoch durch einen höheren Strömungswiderstand, d.h. durch einen hohen Energieeintrag über die Pumpleistung, erkauft.

Der Einfluss der Porengröße auf das Aktivitätsverhalten und den Druckverlust wurde an Einzelkapillaren und Kapillarbündeln mit drei verschiedenen Porendurchmessern (0,6 µm, 1,9 µm und 3,0 µm) untersucht. Zudem wurde der Temperatur- und Druckeinfluss sowie der Einfluss des Volumenstroms auf das Aktivitätsverhalten analysiert. Hierzu erfolgten Messungen in einem Temperaturbereich von 30 bis 60 °C bei Wasserstoffdrücken von bis zu 10 bar

(Pilotanlage) bzw. 40 bar (Laboranlage). Die maximalen Volumenströme betrugen im Labormaßstab 2,3 L/min (8000 $kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$) und in der Pilotanlage 10,5 L/min (8160 $kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$).

Im halbkontinuierlichen Betrieb arbeitete der PFT-Kontaktor als Schlaufenreaktor, d.h. die Flüssigkeit wurde bis zur vollständigen Umsetzung des AMS im Kreislauf durch den Sättiger und den Membranmodul gefördert.

Bei Verwendung der MOCVD als Präparationsmethode lag die auf einzelnen Kapillaren abgeschiedene Palladiummenge unabhängig von der Porengröße zwischen 1,1 und 4,0 mg. Für die Kapillarbündel wurden Palladiummengen von 32,6 bis etwa 107 mg gefunden. Der Anteil des abgeschiedenen Palladiums ergibt sich somit zu 0,04-0,13 Gew.-% (Tabelle 6.3).

Porendurchmesser [µm]	**Gewicht, M_{50} [g]**	**abgeschiedene Pd-Menge [mg]**	**Pd-Anteil [Gew.-%]**
Einzelkapillare: 3,0	2,71	1,1 - 3,5	0,04 - 0,13
Kapillarbündel: 3,0	111,17	44,4 - 85,0	0,04 - 0,08
Einzelkapillare: 1,9	2,90	1,2 - 3,6	0,04 - 0,12
Kapillarbündel: 1,9	123,3	32,6 -106,6	0,02 - 0,09
Einzelkapillare: 0,6	3,04	1,2 - 4,0	0,04 - 0,13
Kapillarbündel: 0,6	109,6	89,1 - 94,5	0,08 - 0,09

Tabelle 6.3: Dargestellt sind die mittleren Gewichte der symmetrischen Einzelkapillaren bzw. Kapillarbündel für die drei verschiedenen Porendurchmesser, die auf den Trägern abgeschiedenen minimalen/maximalen Pd-Mengen und der Pd-Anteil in Gew.-%.

Um die Frage nach der Standzeit der katalytisch aktiven Kapillaren im PFT-Kontaktor zu beantworten, wurden in der Laborapparatur Messungen im kontinuierlichen Betrieb über eine maximale Versuchsdauer von 320 Minuten durchgeführt.

6.2.2.1 Untersuchungen an einzelnen Kapillaren im halbkontinuierlichen Betrieb

Mit katalytisch beschichteten Einzelkapillaren wurde eine Vielzahl von Messungen zur AMS-Hydrierung im halbkontinuierlichen Betrieb durchgeführt. Zwischen den Ergebnissen mit Einzelkapillaren und Kapillarbündeln konnte dabei eine gute Übereinstimmung gefunden werden. Daher beschränkt sich die Darstellung der Messergebnisse im halbkontinuierlichen Betrieb hier auf die in der Pilotanlage an Kapillarbündeln erhaltenen Ergebnisse.

6.2.2.2 Untersuchungen an Kapillarbündeln im halbkontinuierlichen Betrieb

Die Versuche wurden in der bereits in Abschnitt 6.1.2 beschriebenen Pilotanlage zwischen 30 und 60 °C bei Wasserstoffdrücken bis zu 10 bar und für zwei Umpumpraten von 5,5 und 10,5 L/min (4270 $kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ bzw. 8160 $kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$) durchgeführt. Zu Versuchsbeginn wurden 3,05 L Reaktionslösung im Rührkessel vorgelegt. Die AMS-Ausgangskonzentration lag bei 1,4 mol/L in n-Heptan; das Volumen des internen Standards (p-Xylol) betrug 5 ml. Vor jeder Messung wurde die Apparatur zunächst mit Stickstoff gespült, um den Luftsauerstoff aus dem System zu verdrängen. Anschließend erfolgte die Sättigung der Reaktionslösung mit Wasserstoff; definiert wurde der Versuchsbeginn durch das Einschalten der Pumpe.

Einfluss des Porendurchmessers auf das Aktivitätsverhalten

In Abb. 6.6 sind repräsentative Ergebnisse zur AMS-Hydrierung an Kapillarbündeln mit drei verschiedenen Porendurchmessern von 0,6 µm, 1,9 µm und 3,0 µm dargestellt. Zum Einsatz kamen die Bündel F415_E01, F415_A01 und F415_B01. Untersucht wurde die Reaktion bei 60 °C, 10 bar H_2-Druck und einem Volumenstrom von etwa 5,5 L/min. Die auf den Kapillarbündeln abgeschiedene Pd-Menge wurde vor den Versuchen gravimetrisch bestimmt und betrug zwischen 89,1 und 94,5 mg. Im Diagramm sind die gemessenen Anteile von AMS und Cumol in der Flüssigkeit über die Versuchsdauer aufgetragen. Zu erkennen ist, dass in allen drei Versuchen der AMS-Anteil in der Lösung linear mit der Zeit abnimmt, während Cumol im gleichen Maße gebildet wird. Nach etwa 23 Minuten ist das AMS vollständig zu Cumol umgesetzt; die auf das Gesamtvolumen von 5,3 L bezogene RZA beträgt etwa 0,62 $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$. Darüber hinaus zeigen die Messverläufe keinen signifikanten Einfluss des Porendurchmessers auf die Aktivität. Einschränkend ist hier allerdings anzumerken, dass unter diesen Bedingungen von einem nahezu vollständigen Wasserstoffumsatz beim Durchgang durch die Kapillaren ausgegangen werden muss, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit wurde höchstwahrscheinlich in allen drei Fällen durch die zugeführte Menge an Wasserstoff limitiert. Generell haben aber auch zahlreiche Messungen an Einzelkapillaren bei Prozessdrücken bis zu 40 bar sowie Simulationsergebnisse bestätigt, dass der Porendurchmesser im betrachteten Bereich von 0.6-3.0 µm bei typischen Pd-Beladungen um 0.1 Gew.-% und darunter keinen signifikanten Einfluss auf die Raum-Zeit-Ausbeute hat.

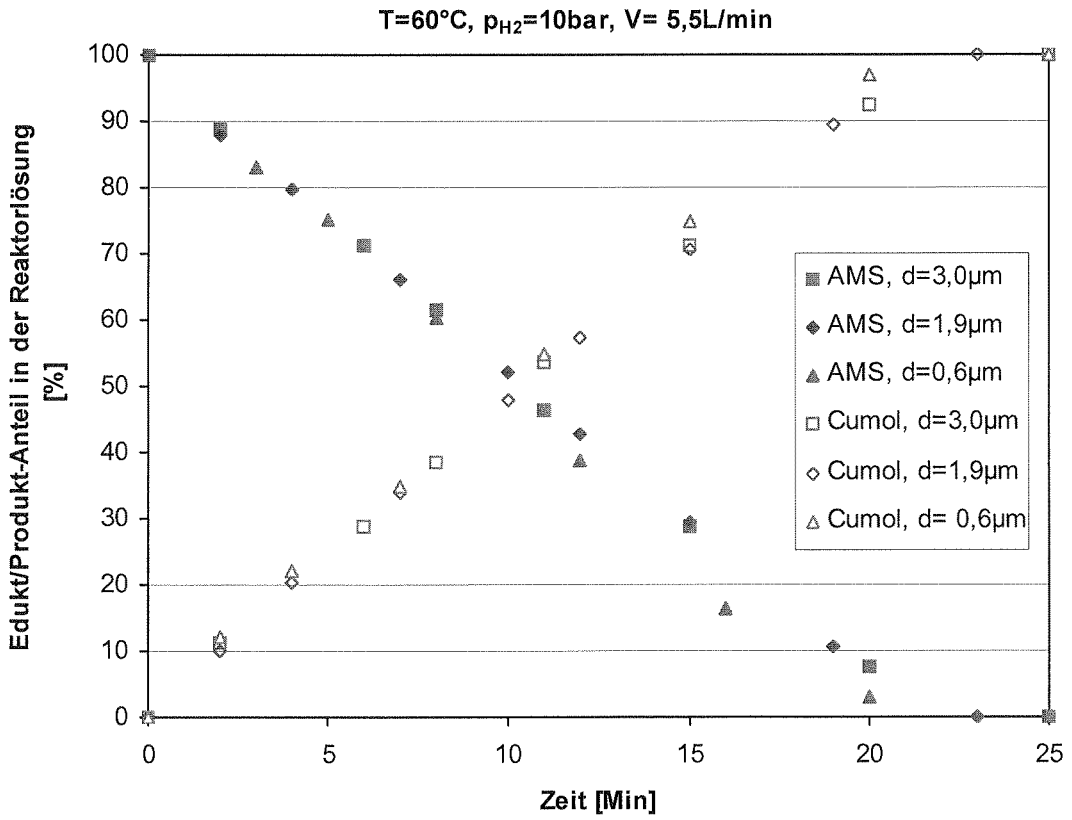


Abb. 6.6: Zum Einfluss des Porendurchmessers auf das Aktivitätsverhalten. Verwendet wurden die Module F415_E01 (Porendurchmesser: 0,6 µm, Pd-Menge: 94,5 mg), F415_A01 (Porendurchmesser: 1,9 µm, Pd-Menge: 89,1 mg) und F415_B01 (Porendurchmesser: 3,0 µm, Pd-Menge: 89,1 mg). Die Pd-Menge wurde durch Wägung vor und nach der Präparation bestimmt. Gesamtvolumen: 5,3 L.

Einfluss der Umpumpgeschwindigkeit auf das Aktivitätsverhalten

Weitere Experimente wurden durchgeführt, um den Einfluss der Umpumpgeschwindigkeit im Porendurchflussreaktor zu untersuchen. An zwei Messergebnissen kann dies demonstriert werden (Abb. 6.7). Wie gewohnt sind die AMS-/Cumol-Anteile in der Reaktionslösung über die Versuchsdauer aufgetragen. Es ist klar zu erkennen, dass durch die Erhöhung des Volumenstroms von 5,2 auf 10 L/min ein deutlich schnellerer AMS-Abbau bewirkt wird. Die RZA, bezogen auf das Gesamtvolumen von 5,3 Litern, beträgt 0,71 $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ bzw. 1,32 $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$. Die Ursache liegt in der größeren, dem Membranmodul pro Zeiteinheit zugeführten Wasserstoffmenge, die zu einem geringeren Rückgang der Wasserstoffkonzentration beim Durchtritt durch die Kapillaren führt. Im Mittel liegt an den katalytisch aktiven Zentren somit eine höhere Wasserstoffkonzentration vor, was sich in einer höheren Aktivität niederschlägt.

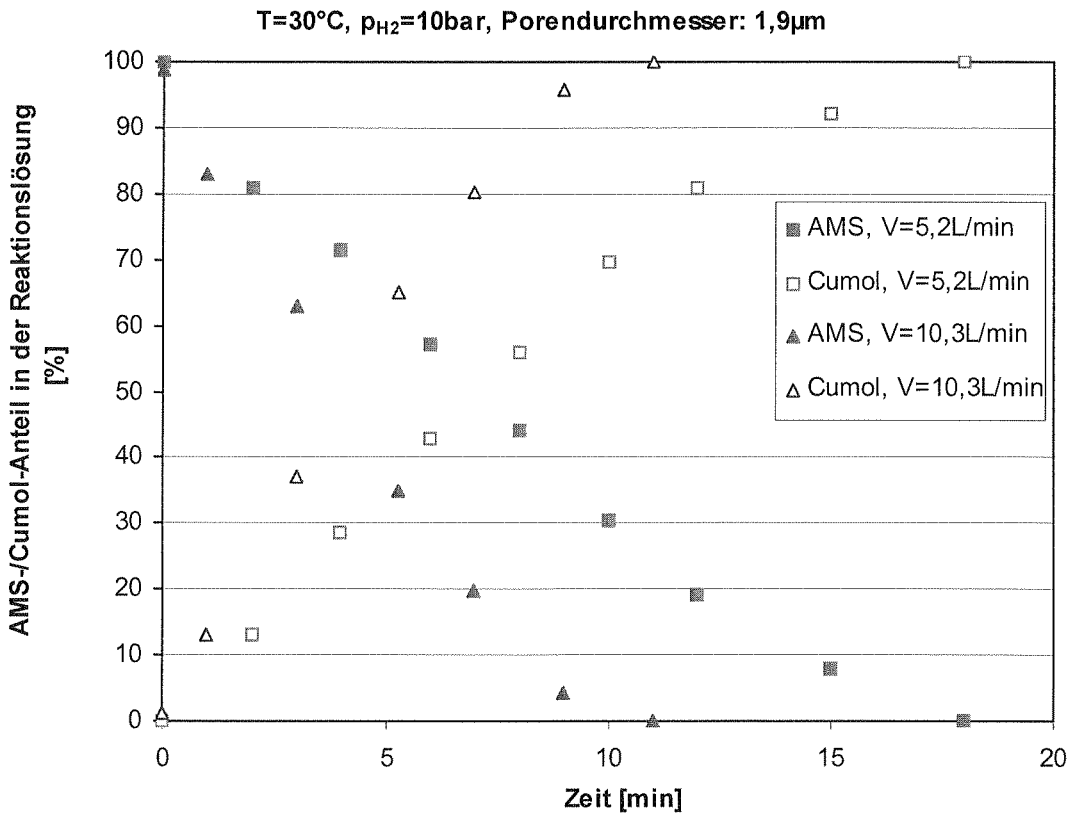


Abb. 6.7: Einfluss der Umpumpgeschwindigkeit auf das Aktivitätsverhalten. Das Modul F415_A01 weist einen Porendurchmesser von 1,9 µm auf; die auf dem Kapillarbündel abgeschiedene Pd-Menge beträgt 89,1 mg (gravimetrisch ermittelt). 5,3 L Gesamtvolumen.

Einfluss der Prozesstemperatur auf das Aktivitätsverhalten

Um den Einfluss der Temperatur auf die Aktivität zu untersuchen, wurden Messungen an Kapillarbündeln zwischen 30 und 60 °C für Volumenströme von 5 und 10 L/min durchgeführt. Wie bereits in Abschnitt 4 (Gl. 4.1) geschildert, wird der Temperatureinfluss auf die Geschwindigkeitskonstante nach dem Arrhenius-Gesetz beschrieben. Zudem geht mit steigender Temperatur ein leichter Anstieg der H_2-Löslichkeit in der flüssigen Phase einher (Gl. 4.2). In Abb. 6.8 sind die AMS-Verläufe für die drei untersuchten Prozesstemperaturen 30, 40 und 60 °C und die beiden Umpumpraten gegenübergestellt. Erwartungsgemäß nimmt die Aktivität durch Erhöhung der Fließrate zu. Weiterhin ist bei annähernd gleicher Fließgeschwindigkeit von etwa 5 L/min kein signifikanter Temperatureinfluss auf die Reaktorleistung zu erkennen. Die entsprechenden Werte der RZA sind in Abb. 6.9 zusammengefasst; die RZA beträgt etwa 0,8 $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$. Dieser Befund lässt den Schluss zu, dass aufgrund der geringen Pumpleistung eine unzureichende Wasserstoffmenge in den Membranmodul gefördert wurde, wodurch die H_2-Konzentration in der Flüssigkeit während des Durchgangs durch die Kapillaren sehr schnell abnimmt. Dies wirkt sich limitierend auf die gemessene Aktivität aus.

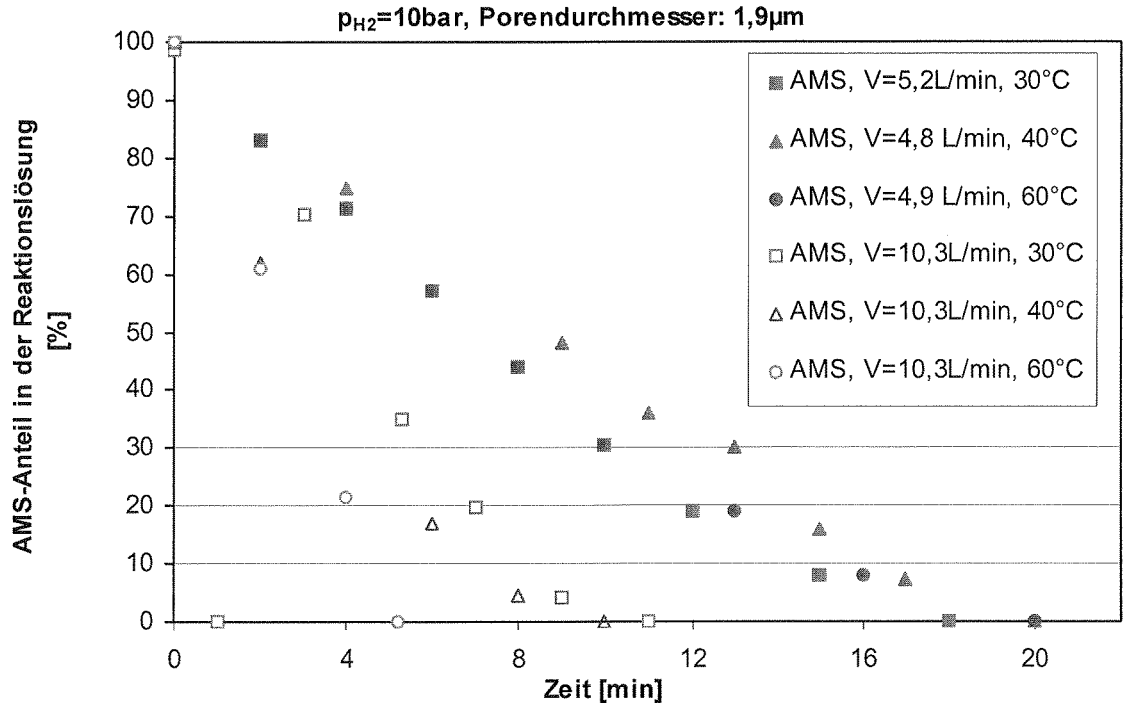


Abb. 6.8: Dargestellt ist der Temperatureinfluss auf das Aktivitätsverhalten. Der Porendurchmesser des Moduls F415_A01 liegt bei 1,9 µm; die abgeschiedene Pd-Menge auf den auf dem Kapillarbündel beträgt 89,1 mg und wurde durch Wägung vor und nach der MOCVD ermittelt.

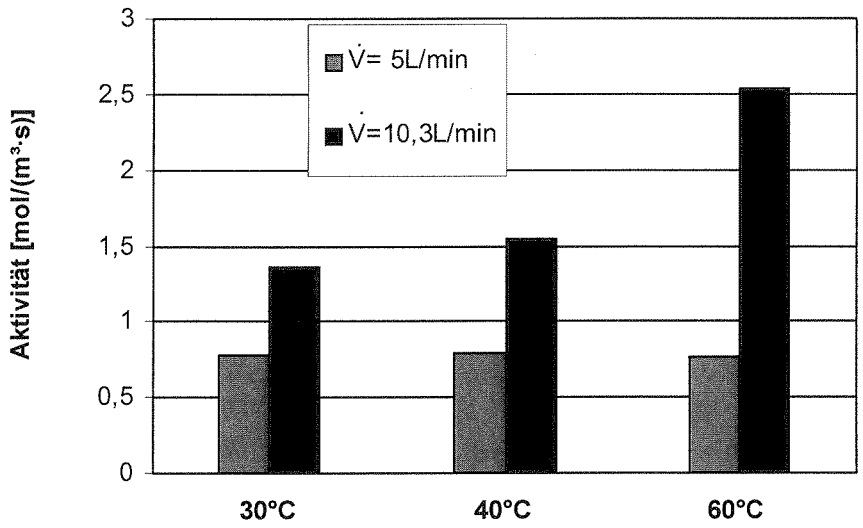


Abb. 6.9: Dargestellt ist die auf das Reaktorvolumen (5,3 L) bezogene Raum-Zeit-Ausbeute. Für die Messungen wurde das Modul F415_A01 verwendet. Der mittlere Porendurchmesser der Kapillaren beträgt 1,9 µm, die abgeschiedene Pd-Menge auf dem Bündel 89,1 mg (gravimetrisch ermittelt).

Die Erhöhung des Kreislaufvolumenstroms bewirkt eine Zunahme der Aktivität, insbesondere bei 60 °C. Durch den höheren Volumenstrom steigt die pro Zeiteinheit zugeführte Wasserstoffmenge. Bei der geringsten Temperatur von 30 °C wird der zugeführte Wasser-

stoff beim Durchgang durch die Kapillaren bei weitem nicht vollständig umgesetzt, so dass bei Temperaturerhöhung ein Anstieg der Aktivität beobachtet wird. Die Raum-Zeit-Ausbeute erhöht sich von etwa 1,4 $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ (30 °C) auf 2,55 $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ (60 °C).

Einfluss des Prozessdruckes auf das Aktivitätsverhalten

Das Aktivitätsverhalten in Abhängigkeit des Wasserstoffdruckes wurde ebenfalls untersucht. Für diese Messungen kam ein Kapillarbündel (d_{50}: 0,6 µm) mit einer Pd-Menge von 94,5 mg (gravimetrisch ermittelt) zum Einsatz. In Abb. 6.10 sind die entsprechenden Verläufe für AMS und Cumol aus zwei Versuchen bei einer konstanten Fließrate von 4 L/min und einer Reaktortemperatur von 30 °C gegenübergestellt. Die Verdoppelung des H_2-Druckes von 5 bar auf 10 bar bewirkt gemäß dem in Gl. 4.2 beschriebenen linearen Zusammenhang zwischen Wasserstoffdruck und -konzentration eine Erhöhung der Wasserstofflöslichkeit in der flüssigen Phase um den Faktor 2. Eine Verdopplung der Wasserstoffkonzentration bringt, unter Berücksichtigung des kinetischen Ansatzes nach Gl. 4.1, bei kleinen H_2-Konzentrationen ($K_H c_{H2} << 1$) eine Verdopplung der Aktivität. Bei hohen H_2-Konzentrationen wird die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der H_2-Konzentration. Die Auswertung der gemessenen Konzentrations-Zeitverläufe liefert Raum-Zeit-Ausbeuten von 0,34 und 0,61 $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$. Somit bestätigt sich die erwartete Leistungssteigerung.

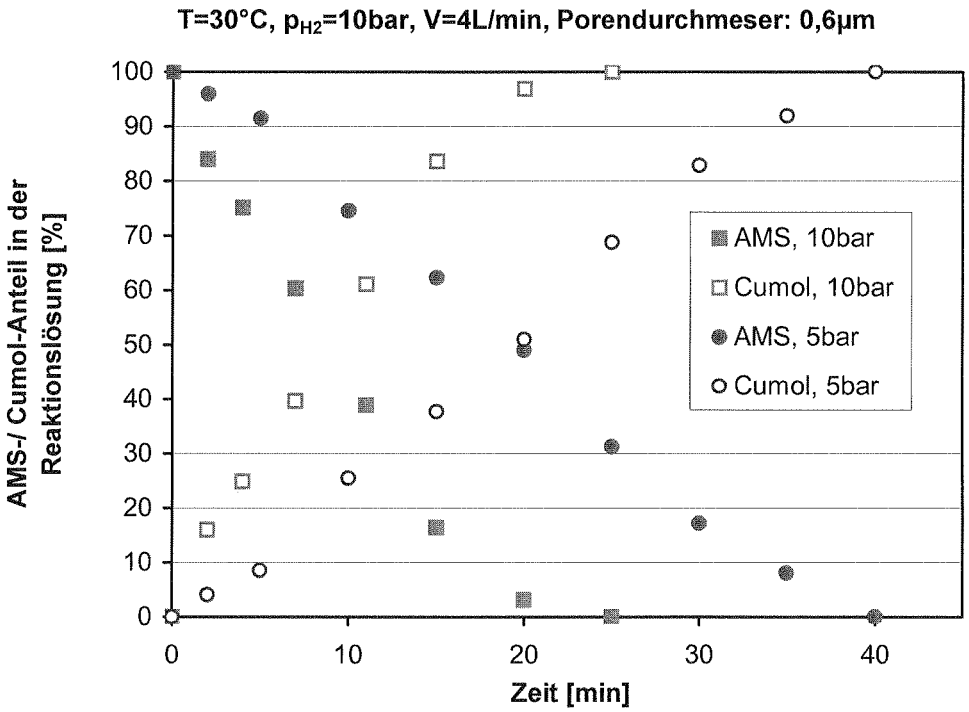


Abb. 6.10: Einfluss des Wasserstoffdruckes auf das Aktivitätsverhalten. Der mittlere Porendurchmesser des Kapillarbündels F415_E01 beträgt 0,6 µm; die abgeschiedene Pd-Gesamtmenge wurde gravimetrisch zu 94,5 mg ermittelt.

6.2.2.3 Untersuchungen an Einzelkapillaren im kontinuierlichen Betrieb

Nach einer Vielzahl halbkontinuierlicher Experimente zur AMS-Hydrierung mit Kapillarbündeln und Einzelkapillaren wurden in der Endphase des Vorhabens auch Versuche im kontinuierlichen Betrieb durchgeführt, da dies für den technischen Einsatz die bevorzugte Verfahrensweise darstellt. Hierzu kam die bereits beschriebene Laboranlage zum Einsatz, wobei das Edelstahlmodul mit 6 Einzelkapillaren mit einem Porendurchmesser von 1,9 µm bestückt wurde. Durch Wägung der Kapillaren vor und nach der MOCVD konnte die Pd-Gesamtmenge auf allen Kapillaren zu 9,2 mg ermittelt werden. Die Messung erfolgte bei 40 °C und 15 bar Wasserstoffdruck; zu Beginn des Versuches wurden im Sättiger und dem Vorratsbehälter 750 ml bzw. 3,8 L einer Lösung aus 0,7 mol/L AMS in n-Heptan vorgelegt. Nach dem Befüllen des Rührautoklaven wurde die Apparatur zunächst mit Stickstoff gespült und anschließend mit Wasserstoffdruck beaufschlagt. Hiernach wurde der Rührvorgang im Sättiger gestartet. Die Zudosierung des gewünschten Feedstroms in den Sättiger erfolgte mit einer HPLC-Pumpe; über ein Ablassventil in der Rückführung vom Membranmodul in den Sättiger wurde derselbe Volumenstrom aus dem System in den Produktbehälter abgeführt (Abb. 6.2). Für die Regelung wurde der hydrostatische Druck sowohl im Vorrats- als auch im Produktbehälter erfasst. Beide Behälter sind zylindrisch und besitzen die gleiche Querschnittsfläche. Das Ablassventil wurde so gesteuert, dass die Summe der beiden Füllstandshöhen zeitlich konstant blieb. Während des Versuches wurden in bestimmten Zeitabständen Proben über das Abflussventil entnommen und die Zusammensetzung der Reaktorlösung mit einem Gaschromatographen bestimmt. Das im Kreislauf betriebene Gesamtsystem, bestehend aus dem intensiv gerührten (ideal durchmischten) Sättiger und dem Membranmodul, kann aufgrund der hohen Umpumpgeschwindigkeit und des geringen Zulauf-Volumenstroms (Volumenstromverhältnis ca. 160:1), im stationären Zustand bezogen auf die flüssige Phase als ideal durchmischter Rührkessel betrachtet werden.

In Abb. 6.11 sind die Konzentrationen von AMS und Cumol sowie der zudosierte Volumenstrom über die Versuchsdauer von 320 Minuten aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die AMS-Konzentration in der Rückführung nach dem Membranmodul zu Versuchsbeginn stark abnimmt und nach 16 Minuten einen Wert von ca. 14 $mol \cdot m^{-3}$ erreicht, der im weiteren Verlauf für etwa 80 Minuten nahezu konstant bleibt. Im Anschluss ist ein überlinearer Anstieg zu erkennen, bis nach etwa 280 Minuten ein erneuter Rückgang erfolgt. Der Rückgang nach 280 Minuten erklärt sich daraus, dass zu diesem Zeitpunkt die AMS-Lösung in der Vorlage verbraucht war und der Versuch danach im halbkontinuierlichen Betrieb (ohne Zugabe und Abnahme von Flüssigkeit) weitergeführt wurde. Der Versuchsverlauf wurde mit Hilfe der in Abschnitt 7 erläuterten Modelle simuliert. Zur Beschreibung der Reaktionskinetik wurde dabei ein einfacher Ansatz nach Gl. 4.1 zugrunde gelegt; Schätzwerte für die kinetischen Kon-

stanten wurden durch Regression auf der Basis einer Vielzahl von halbkontinuierlichen Experimenten mit Einzelkapillaren bestimmt. Durch zeitabhängige Darstellung der Geschwindigkeitskonstante wurde gefunden, dass die Kapillaren nach 280 Stunden nur noch etwa 15 % ihrer ursprünglichen katalytischen Aktivität besaßen.

Neben der detektierten Aktivitätsabnahme wurde mit fortschreitender Versuchsdauer ein zunehmender transmembraner Druckverlust ausgehend von 0,6 bar auf 3,6 bar gemessen. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit Erkenntnissen aus PFT-Experimenten im halbkontinuierlichen Betrieb. Die Kapillaren, an denen der Druckanstieg beobachtet wurde, wurden nach den Versuchen ausgebaut und durch EDX- und TOC-Messungen analysiert. Es zeigte sich, dass sich Kohlenstoffrückstände in den Membranporen anreichern. Neben dem detektierten Druckabfall können die Ablagerungen zu einer Abdeckung der aktiven Metallpartikeln und somit zu einer schleichenden Desaktivierung der Kapillaren führen. Eine gründliche Untersuchung dieser Phänomene hätte umfangreiche systematische Messungen erfordert, für die im Rahmen des Vorhabens die Zeit fehlte. Insbesondere wäre zu klären, in welchem Maße die Konzentrationen von AMS, Cumol und Wasserstoff sowie das Lösemittel das Deaktivierungsverhalten beeinflussen.

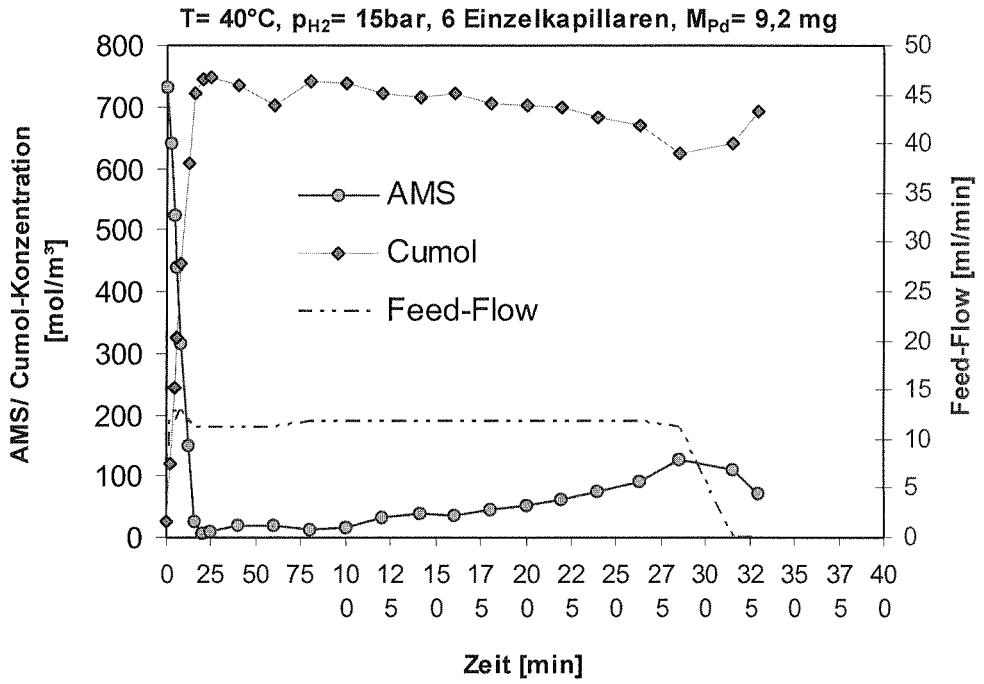


Abb. 6.11: Kontinuierlicher AMS-Hydrierversuch mit 6 Einzelkapillaren (d_{50}= 1,9 µm) im PFT-Betrieb. Temperatur 40 °C, H_2-Druck 15 bar, Durchsatz durch den Membranmodul 1,65 L/min (8250 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$), Feedstrom ca. 12,0 ml/min, Pd-Gesamtmenge 9,2 mg, 0,73 mol/L AMS in n-Heptan.

6.3 Reaktivierung der Einzelkapillaren

Wie bereits geschildert, wurde im PFT-Betrieb mit fortschreitender Einsatzzeit ein zunehmender Druckabfall bei transmembraner Durchströmung der Pd-beschichteten Kapillaren beobachtet. Der Druckanstieg konnte durch EDX- und TOC-Messungen auf kohlenstoffhaltige Ablagerungen in den Membranporen zurückgeführt werden. Diese können zu einer Abdeckung der katalytisch aktiven Palladiumpartikeln innerhalb der Membranen führen und so eine Aktivitätsabnahme bewirken. Darüber hinaus zieht ein steigender Druckverlust eine erhöhte Pumpleistung (Energieverbrauch) sowie zunehmenden Verschleiß der beweglichen Teile im Pumpenkopf durch Abrieb nach sich. Aus diesen Gründen wurden Lösungsstrategien entwickelt, um die verblockten Membranporen von den Ablagerungen zu befreien.

Zunächst wurden die Membranen bei 550 °C über mehrere Stunden oxidiert und anschließend bei 250 °C in einer Wasserstoff/Stickstoff-Gasmischung mit etwa 5-10 Vol.-% H_2 reduziert. Diese Behandlung führte zwar zu der gewünschten vollständigen Beseitigung der Ablagerungen, wurde jedoch für den technischen Einsatz aufgrund des hohen Zeitaufwandes für den Ein- und Ausbau der Kapillaren als ungünstig eingestuft. Eine wünschenswerte *in situ*-Behandlung der Membranen ist wegen der geringen Temperaturbeständigkeit gängiger Dichtungswerkstoffe, max. 280 °C, mit dieser Methode nicht möglich.

In einem weiteren Versuch wurde das Löseverhalten der Ablagerungen in Aceton, Ethanol und n-Heptan untersucht. Zu diesem Zweck wurden verblockte Membranen für 2 Stunden bei Umgebungstemperatur in einem Ultraschallbad in jede dieser Flüssigkeiten eingetaucht und anschließend wieder in den Reaktorkreislauf eingesetzt. Durch diese Behandlung konnte weder eine Reaktivierung noch eine Absenkung des Druckverlustes bei der Durchströmung erreicht werden.

Als dritte Variante wurden die Membranen für etwa 2,5 Stunden in eine erwärmte wässrige H_2O_2-Lösung (ca. 35 Gew.-%) eingetaucht. Als Folge dieser Behandlung war zunächst eine visuelle Aufhellung der Membranen zu erkennen. Danach wurden sie mit reichlich VE-Wasser gespült, getrocknet und wieder in den ebenfalls gereinigten Modul eingebaut, um den Erfolg der Regeneration zu überprüfen. Anschließend durchgeführte Experimente ließen eine erfolgreiche Regeneration erkennen (Abb. 6.12). Im direkten Vergleich waren die Membranen nach der H_2O_2-Behandlung sogar etwas aktiver. Erklären lässt sich dieser positive Effekt der H_2O_2-Behandlung auf die Aktivität z.B. durch eine Veränderung des Oxidationszustandes der Palladiumoberfläche. Der Druckverlust konnte ebenfalls deutlich abgesenkt werden. Er lag für die ersten 6 Messungen nach der Regeneration unterhalb von 2,6 bar im Gegensatz zu 10,5 bar bei der letzten Messung vor der Regenerierung.

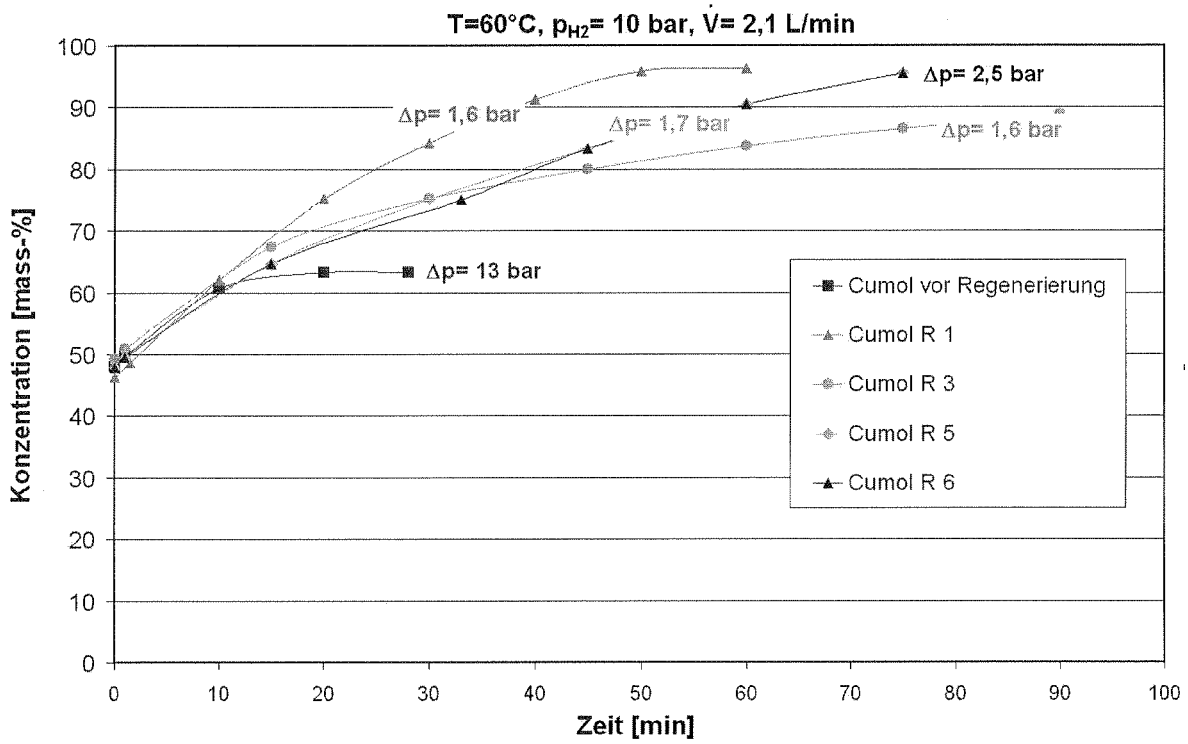


Abb. 6.12: Gegenübergestellt sind die Cumol-Konzentrationsverläufe von 4 PFT-Versuchen mit 6 Einzelmembranen vor (1. Messung) und nach der Regenerierung (3 Messungen). Die Regenerierung erfolgte mit erwärmter H_2O_2-Lösung. Gewählt wurden die Reaktionsbedingungen: T= 60 °C, p_{H2}= 10 bar, Umpumpgeschwindigkeit: 2,1 L/min. Als Ausgangslösung wurden 300 ml Cumol und 300 ml AMS im Sättiger vorgelegt. Die auf den 6 Kapillaren abgeschiedene Pd-Gesamtmenge betrug 13,5 mg. Die Aktivitäten vor der Regenerierung lagen bei 0,85-1,1 $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$. Nach der H_2O_2-Behandlung wurden Aktivitäten zwischen 1,0-1,4 $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ ermittelt.

6.4 Vergleich des CD- und PFT-Kontaktors mit konventionellen Reaktorkonzepten

Für die Potenzialabschätzung der beiden Reaktorkonzepte wurden in der Literatur veröffentlichte Ergebnisse zur AMS-Hydrierung herangezogen. Berücksichtigt wurden dabei nur Ergebnisse, die mit Palladium als Aktivkomponente und Al_2O_3 als Trägermaterial erhalten wurden. In Tabelle 6.4 sind die ermittelten Daten einander gegenübergestellt. Angegeben sind neben dem Reaktortyp und den Versuchsbedingungen die auf das Reaktorvolumen bezogene Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) und die auf die eingesetzte Palladiummenge bezogene Produktbildungsgeschwindigkeit RZA_{Pd}. Letztere ist ein Maß für die Ausnutzung der Aktivkomponente; der Maximalwert ist gegeben durch die intrinsische Kinetik der Reaktion, er wird erreicht in Abwesenheit jeglicher Limitierungen durch Stofftransportprozesse.

In einer Arbeit von Turek et al. wurde AMS in einem Rührkessel-Suspensionsreaktor zwischen 15 und 50 °C bei maximalen H_2-Drücken bis zu 15 bar zu Cumol hydriert. Untersucht wurde der Einfluss des Stofftransports auf das Aktivitätsverhalten, indem der mittlere Korndurchmesser des verwendeten Katalysators zwischen 20 und 100 µm variiert wurde.

Im Rahmen der hier beschriebenen Untersuchungen erfolgten ebenfalls Messungen zur AMS-Hydrierung in einem Rührkessel-Suspensionsreaktor. Dabei kam ein konventioneller Vollkatalysator mit einem mittleren Korndurchmesser von 90 µm zum Einsatz. Untersucht wurde die Reaktion zwischen 30 und 60 °C und bei einem H_2-Druck von bis zu 15 bar. Es stellte sich heraus, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unter diesen Versuchsbedingungen noch durch Stofftransportvorgänge limitiert wird.

Wie bereits in Abschnitt 4.1 ausgeführt, führten Meille et al. Untersuchungen zur Bestimmung der intrinsischen Kinetik der AMS-Hydrierung durch. Dabei wurde die Reaktion in einem Rührkessel-Suspensionsreaktor bei Temperaturen von 5 bis 50 °C und einem maximalen H_2-Druck bis zu 6 bar durchgeführt. Um den Einfluss von Stofftransportlimitierungen auf die gemessene Aktivität möglichst ganz zu eliminieren, wurde sehr feines Katalysatorpulver mit einer mittleren Korngröße von 10 µm eingesetzt. Bei 45,5°C und einem H_2-Druck von 1.51 bar wurde eine Raum-Zeit-Ausbeute von 0,143 $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ gemessen.

Babcock et al. führten kinetische Studien zur AMS-Hydrierung in einem Rieselbettreaktor durch, wobei die Reaktanden den Schalenkatalysator im Gegenstrom passierten. Neben der Fließgeschwindigkeit der Flüssigkeit (0-11 L/h) wurde die AMS-Konzentration in Cumol zwischen 10-90 Vol.-% variiert. Unter den betrachteten Versuchsbedingungen (24-60 °C, bis zu 12 bar H_2-Druck) konnte kein signifikanter Einfluss des Stofftransports auf die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten festgestellt werden. Zudem war der Reaktionsverlauf unabhängig von der AMS-Konzentration. Die höchste Aktivität, 0,025 $mol \cdot s^{-1} \cdot g_{Kat}$, wurde bei 57,2 °C und 12 bar gefunden.

Castellari et al. setzten für ihre Untersuchungen ebenfalls einen Rieselbettreaktor ein. AMS und Wasserstoff wurden im Gegenstrom über den Katalysator geführt, der eine mittlere Korngröße von 2-3,2 mm besaß. Durch periodisches Ein- und Ausschalten der Kreislaufpumpe nahm die Benetzung der Katalysatorpellets durch das flüssige AMS ab und führte aufgrund des verbesserten Stofftransportes zu höhere Aktivitäten. Diese lagen um den Faktor 1,8-4,5 höher als im Normalbetrieb (kontinuierlicher Flüssigkeitsstrom).

Das Aktivitätsverhalten in einem im Gegenstrom betriebenen Rieselbettreaktor wurde von Herskowitz et al. in Abhängigkeit der Geschwindigkeit von Gas- und Flüssigphase untersucht. Zum Einsatz kamen 1,7 mm große Katalysatorpellets, die Temperatur betrug 0 °C und der H_2-Druck 1 bar. Die höchste Aktivität wurde bei hohem Gasstrom und geringer Geschwindigkeit der Flüssigphase gemessen; sie betrug 4,5 $\mu mol \cdot s^{-1} \cdot g_{Kat}$.

White et al. führten an rotierenden Scheiben Untersuchungen zur AMS-Hydrierung zwischen 40 und 115 °C und 4 bar Wasserstoffdruck durch. Die Aktivkomponente wurde als

1 µm dicke Deckschicht auf der Außenseite einer zylindrischen Scheibe mit einem Außendurchmesser von 64 mm und einer Höhe von 6,4 mm abgeschieden.

Das Konzept des katalytischen Diffusors wurde von Cini et al. erstmals vorgestellt. Dabei wurde Palladium auf asymmetrischen keramischen Rohren abgeschieden. Im untersuchten Temperaturbereich (27-50 °C) konnten im CD-Reaktor im Vergleich zu konventionellen Schalenkatalysatoren mit 55 µm aktiver Schichtdicke aufgrund des verbesserten Stofftransports deutlich höhere Aktivitäten gemessen werden (Faktor 20).

Reaktorkonzept	**Reaktionsbedingungen**	**RZA**	**Aktivität**
		$[mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}]$	$[mmol \cdot s^{-1} \cdot g_{Pd}^{-1}]$
Kapillarbündel im PFT-Betrieb, (diese Arbeit)	T= 30 °C, $p(H_2)$= 10 bar 10 Vol.-% AMS in n-Heptan	34,5 / 1,3 V_{Modul} / V_{System}	80
Rührkessel-Suspensions-reaktor, Turek and Lange [20]	T= 15-50 °C, $p(H_2)$= 15 bar 10 Vol.-% AMS in Cumol	0,5	k.A.
Rührkessel-Suspensions-reaktor, (diese Arbeit)	T= 30 °C, $p(H_2)$= 14 bar 10 Vol.-% AMS in MCH	0,57	249* Korn-Ø <90µm
Rührkessel-Suspensions-reaktor, Meille et al. [18]	T= 45,5 °C, $p(H_2)$= 1,5 bar 10 Vol.-% AMS in MCH	0,33	392* Korn-Ø <10µm
Rieselbettreaktor, Babcock et al. [21]	T= 57,2 °C, $p(H_2)$= 12 bar 69 Vol.-% AMS in Cumol	0,60	2,2*
Rieselbettreaktor, Castellari et al. [22]	T= 41 °C, $p(H_2)$= 1 bar 100 Vol.-% AMS	$4{,}5 \cdot 10^{-3}$	2,8*
Rieselbettreaktor, Herskowitz et al. [23]	T= 40 °C, $p(H_2)$= 1 bar 100 Vol.-% AMS	k.A.	2,3*
Rotierende Scheibe, White et al. [26]	T= 99 °C, $p(H_2)$= 4 bar 100 Vol.-% AMS	$2 \cdot 10^{-3}$	k.A.
Einkanalrohr im CD-Modus Cini et al. [2]	T= 30 °C, $p(H_2)$= 1 bar 10 Vol.-% AMS in Mesitylen	0,75	3,1*
6 Einzelkapillaren im CD-Modus, (diese Arbeit)	T= 40 °C, $p(H_2)$= 6 bar 10 Vol.-% AMS in n-Heptan	0,13	2,3
* Aktivität umgerechnet auf T = 30 °C, p(H2) = 10 bar und AMS in n-Heptan k.A.: keine Angaben			

Tabelle 6.4: Raum-Zeit-Ausbeuten bezogen auf das Systemvolumen (RZA) und Aktivität bezogen auf die Palladiummenge (RZA_{Pd}).

Von den in diesem Vorhaben erhaltenen Resultaten für den CD-Betrieb wurden diejenigen des Experiments bei 40 °C zur Bewertung herangezogen. Unter den gewählten Druckbedingungen von 6 bar gasseitig und 3,6 bar auf der Flüssigkeitsseite wurde lediglich ein geringer Gaseintrag, verursacht durch lokale Defekte in der feinporösen Deckschicht, festge-

stellt. Daher sind die Voraussetzungen für die getroffenen Annahmen für den CD-Betrieb hier am besten erfüllt.

Für den PFT-Kontaktor sind zwei RZA-Werte angegeben. Die Ergebnisse wurden mit einem Kapillarbündel in der Pilotanlage bei 30 °C, 10 bar H_2-Druck und einem Volumenstrom von 10,3 L/min ermittelt. Der höhere Wert, 34,5 $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$, ist bezogen auf das Modulvolumen von 200 ml, in dem das Kapillarbündel eingebaut war. Dies ist formal nicht korrekt, da die Sättigungseinheit eine wichtige Rolle spielt und deren Volumen in der Bewertung deshalb berücksichtigt werden muss. Bei dem niedrigeren Wert, 1,3 $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$, wurde das Gesamtvolumen (Sättiger + Modul) der Berechnung zugrunde gelegt. Dieser Wert liegt um drei Größenordnungen über dem im Rieselfilmreaktor von Herskowitz et al. erzielten Ergebnis und ebenso deutlich über der Leistung der rotierenden Scheiben (White et al.). Im Vergleich zu den in diesem Vorhaben erhaltenen Ergebnissen im CD-Betrieb zeigt sich ein Unterschied von einer Größenordnung. Im Vergleich zu den übrigen, mit Ausnahme des CD-Reaktors von Cini et al. konventionellen Konzepten erreicht der PFT-Kontaktor um den Faktor 2-3 höhere Raum-Zeit-Ausbeuten.

Die in der Pilotanlage an Kapillarbündeln im PFT-Betrieb durchgeführten Versuche wurden mit der zur Verfügung stehenden Simulationssoftware für den PFT-Betrieb analysiert. Es zeigte sich, dass der vorhandene Sättiger (5,0 L) für die gewählten Reaktionsbedingungen überdimensioniert war. Die Folge ist eine deutliche Absenkung der RZA. Hierzu ist in Abb. **6.13** für eine Umpumpgeschwindigkeit von 10,3 $L \cdot min^{-1}$, 10 bar H_2-Druck sowie eine Reaktionstemperatur von 30 °C die erwartete auf das Systemvolumen bezogene RZA in Abhängigkeit des Sättigervolumens aufgetragen. Dabei wurde für den Sättiger ein für Rührapparate guter k_la-Wert von 0,15 s^{-1} angenommen. Mit eingezeichnet sind die auf das Modulvolumen bezogene RZA (gestrichelte Linie) und die auf das im Experiment tatsächlich vorhandene Systemvolumen bezogene RZA (gefüllter Kreis).

Man erkennt, dass bei Verkleinerung des Sättigervolumens unter diesen Bedingungen eine RZA von etwa 4 $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ erreichbar sein sollte. Es wird grundsätzlich ein Maximum der RZA beobachtet, weil bei zu kleinem Volumen des Sättigers die H_2-Konzentration im Zulauf zum Membranmodul zurückgeht und damit auch die RZA. Die Simulation ergibt auch, dass der gelöste Wasserstoff beim Durchgang durch die Membran nur für sehr kleine Sättiger ($V_S < 0.5$ L) vollständig verbraucht wird. Durch höhere Palladiumbeladung, höheren Druck und ggf. noch größeren Durchsatz ließe sich die RZA weiter steigern. Die große Diskrepanz zwischen der auf das Modulvolumen bezogenen RZA und dem auf das Systemvolumen bezogenen Wert bringt zum Ausdruck, dass der Sättiger bei dem angenommenen k_la-Wert und der hohen Reaktionsgeschwindigkeit im Modul erheblich zum gesamten Systemvolumen beiträgt.

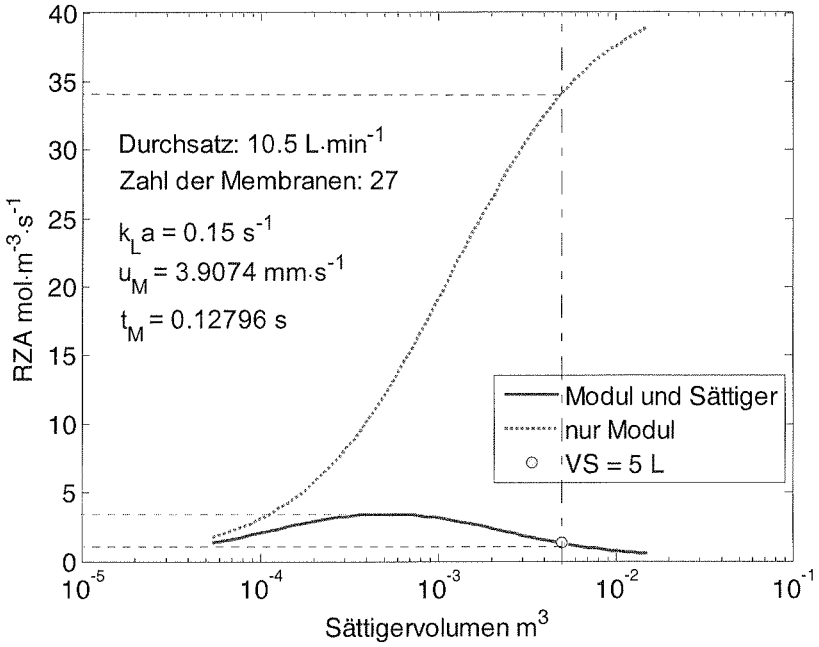


Abb. 6.13: Berechnung der erwarteten RZA des Kapillarbündels im PFT-Betrieb einschließlich Sättiger in Abhängigkeit des Sättigervolumens. Bedingungen: 10 Vol.-% AMS in n-Heptan, T = 30 °C, $p(H_2)$ = 10 bar, 27 Membranen (L = 220 mm) mit je 1,65 mg Pd, Membranfläche: 540 cm^2, Modulvolumen: 200 ml, Leitungsvolumen: 100 ml, Reaktorvolumen: 5 L, Durchsatz: 10,3 $L \cdot min^{-1}$, $k_l a$-Wert des Sättigers: 0,15 s^{-1}.

Die Literaturwerte zur Aktivität wurden aus Gründen der Vergleichbarkeit auf die im PFT-Betrieb herrschenden Verhältnisse (30 °C, 10 bar H_2-Druck) umgerechnet. Der Vergleich zeigt, dass die PFT-Reaktorleistung mit 80 $mmol \cdot s^{-1} \cdot g_{Pd}^{-1}$ die Leistung der Rieselbettreaktoren, des CD-Kontaktors und des Scheiben-Reaktors deutlich übertrifft. Für die Rührkessel-Suspensionsreaktoren liegt die Aktivität jedoch mit 249 $mmol \cdot s^{-1} \cdot g_{Pd}^{-1}$ (diese Arbeit) und 392 $mmol \cdot s^{-1} \cdot g_{Pd}^{-1}$ (Meille et al.) höher. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass in diesen Arbeiten geringe Mengen fein pulverisierter Katalysatoren mit einem mittleren Korndurchmesser unter 90 µm bzw. sogar unter 10 µm in Laborreaktoren mit hohen $k_L a$-Werten eingesetzt wurden, um den Einfluss des H_2-Stofftransports auf die Aktivität weitestgehend zu eliminieren. Unter technischen Bedingungen sind derart feine Katalysatorpulver schlecht zu handhaben, da die Abtrennung vom Produkt zeitaufwendig und kostenintensiv ist. Zudem wird es bei höherer Katalysatormenge pro Volumen zunehmend schwierig, eine ausreichende Sättigung der Flüssigphase zu erreichen. Diese Nachteile besitzt das PFT-Konzept aufgrund der guten Skalierbarkeit und der Fixierung der aktiven Komponente in einem durchströmten porösen Träger nicht.

Fazit dieses Vergleiches ist, dass die für den PFT-Kontaktor ermittelte Raum-Zeit-Ausbeute mit 1,3 $mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-3}$ den höchsten Wert darstellt. Eine weitere Steigerung der Reaktorleistung könnte durch Verringerung des Sättigervolumens erreicht werden. Vergleicht man

CD- und PFT-Kontaktor, so lässt sich feststellen, dass die Raum-Zeit-Ausbeute im PFT-Betrieb etwa eine Größenordnung höher liegt als bei dem in dieser Arbeit angewandten CD-Konzept. Wie bereits geschildert, sind zudem die Herstellung und die Pd-Abscheidung für symmetrische Kapillaren einfacher als für asymmetrische.

7 Mathematische Simulationsmodelle

Zur Simulation der AMS-Hydrierung im katalytischen Diffusor und im PFT-Kontaktor wurden verschiedene Programmmodule in der Programmierumgebung Matlab® erstellt. Das Modell für den PFT-Kontaktor wurde darüber hinaus auch in Aspen Custom Modeler® implementiert. Grundlage aller Modelle ist eine eindimensionale Beschreibung der Vorgänge in der katalytisch aktiven Membran. Da sich die Konzentrationen bei beiden Konzepten sowohl örtlich als auch zeitlich ändern, liegt ein partielles Differentialgleichungssystem vor. Zur Vereinfachung wurde angenommen, dass die Konzentrationen in der Flüssigkeit im Sättigungsbehälter während der Zeitdauer der Durchströmung der Membran (PFT) bzw. der Diffusion durch die feinporige Deckschicht (CD) annähernd konstant sind. Diese Annahme ist dadurch zu rechtfertigen, dass sich in beiden Fällen nur ein sehr geringer Teil der gesamten Flüssigkeitsmenge innerhalb der katalytisch aktiven Zone befindet. Das System lässt sich dadurch entkoppeln in ein ideal durchmischtes Flüssigkeitsvolumen und eine als quasi-stationär betrachtete Reaktionszone. Die Lösung des für die Vorgänge in der Reaktionszone geltenden Differentialgleichungssystems liefert die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten der beteiligten Komponenten. Die zeitliche Änderung der Konzentrationen in der Flüssigphase kann daraus durch numerische Integration der Materialbilanzen für das Flüssigkeitsvolumen berechnet werden.

Die Einzelheiten der Modellierung sind an anderer Stelle beschrieben (s. Abschnitt 10, Publikationen). Im Folgenden werden die Simulationsergebnisse für die beiden untersuchten Reaktorkonzepte anhand typischer Versuchsbedingungen exemplarisch vorgestellt.

7.1 Katalytischer Diffusor

Der Eintrag des Wasserstoffs in die Flüssigkeit erfolgt im katalytischen Diffusor durch den Stoffübergang an der Gas/Flüssig-Phasengrenze innerhalb der Membran. Da in der Gasphase auf der Seite des grobporigen Trägers ausschließlich Wasserstoff vorliegt, kann der gasseitige Stoffübergangswiderstand vernachlässigt werden. Die Konzentration von Wasserstoff in der Flüssigkeit an der Phasengrenze ergibt sich dann aus der Henry-Konstante und dem H_2-Druck in der Gasphase. Die Phasengrenze markiert die eine Seite der Reaktionszone. Die gegenüber liegende Seite ist gegeben durch die Oberfläche der feinporigen Deck-

schicht; hier findet der Stoffaustausch mit der freien Flüssigkeit statt. Es wird angenommen, dass durch ausreichend schnelle Anströmung dieser Oberfläche die Ausbildung einer Diffusionsgrenzschicht weitestgehend verhindert wird, d.h. die Konzentrationen an der Oberfläche der Deckschicht sind identisch mit den Konzentrationen in der freien Flüssigkeit. Damit sind die Randbedingungen auf beiden Seiten der Reaktionszone gegeben. Durch Lösung des Randwertproblems mit Hilfe der Matlab®-Routine *bvp4c* werden die Konzentrationsprofile innerhalb der Reaktionszone berechnet. Aus den Konzentrationsgradienten an der Oberfläche der Deckschicht ergeben sich dann die mit der freien Flüssigkeit ausgetauschten Stoffstromdichten der einzelnen Komponenten. Diese werden benötigt, um für einen vorgegebenen Zeitschritt die Konzentrationsänderungen in der Flüssigkeit zu berechnen. Auf diese Weise können die Konzentrationen in der Flüssigkeit aktualisiert werden, und das Verfahren wird mit erneuter Lösung des Randwertproblems fortgesetzt.

Die wesentlichen Variablen des CD-Konzeptes sind der Aufbau der asymmetrischen Membranen (Schichtdicken, Porengrößen, Porositäten der einzelnen Schichten), die Palladiumbeladung innerhalb der katalytisch aktiven Zone, der Differenzdruck zwischen Gas- und Flüssigphase sowie der Druck der Flüssigkeit und die Temperatur. Im Rahmen von Simulationsrechnungen wurde der Einfluss dieser Variablen auf die Reaktorleistung untersucht. Es zeigte sich, dass die Reaktorleistung mit steigendem Gasdruck in der Membran zunächst linear, dann immer schwächer ansteigt. Hierbei wurde angenommen, dass sich die Lage der Phasengrenzfläche innerhalb der Membran nicht ändert, z.B. durch gleichzeitige Erhöhung des Flüssigkeitsdrucks. Bei niedriger AMS-Konzentration in der Flüssigkeit kann die RZA mit zunehmender Dicke der katalytisch aktiven Zone ein Maximum durchlaufen, wenn ein konstanter Palladiumgehalt vorausgesetzt wird. Dies ist das Ergebnis zweier gegenläufiger Effekte: Einerseits erhöht sich mit der Schichtdicke die Menge des für die Reaktion zur Verfügung stehenden Katalysators, d.h. die RZA nimmt zu. Andererseits steigt die durch Diffusion zu überwindende Distanz für das von der Oberfläche der Deckschicht her zugeführte AMS (gegenläufige Konzentrationsprofile), so dass die Ausnutzung des Katalysators insbesondere nahe an der Gas/Flüssig-Phasengrenze zurückgeht, wo die Aktivität wegen der hohen H_2-Konzentration am höchsten wäre. Die optimale Schichtdicke hängt vom Palladiumgehalt in der Reaktionszone und den anderweitigen Versuchsbedingungen ab; für 0.5 Gew.-% Pd, 10 Vol.-% AMS, 40 °C und 6 bar H_2-Druck liegt sie z.B. im Bereich 5-10 µm. Solange keine Limitierung durch AMS auftritt, steigt die RZA für eine vorgegebene Dicke der aktiven Schicht mit der Palladiumbeladung. Dabei ist der Anstieg wiederum nur im Anfangsbereich annähernd linear, d.h. bei geringen Pd-Gehalten, da mit steigender Reaktionsgeschwindigkeit der limitierende Einfluss der Diffusion immer stärker zum Tragen kommt. Für günstige Bedingungen, z.B. 5 µm Dicke der aktiven Schicht, hohe Pd-Beladung von 1.5 Gew.-%,

40 °C und 9 bar H_2-Druck, werden Raum-Zeit-Ausbeuten bezogen auf das Modulvolumen größer als 10 $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ vorhergesagt. Experimentell konnten solche Werte nicht beobachtet werden. Dies liegt auch daran, dass diese Parameter so nicht eingestellt werden konnten (z.B. Schichtdicke, Pd-Beladung). Aber auch im direkten Vergleich zwischen Simulation und Experiment blieben die experimentell ermittelten Raum-Zeit-Ausbeuten deutlich unter den berechneten Werten. Dies konnte überwiegend auf Abweichungen zwischen der experimentellen Realität und den getroffenen Modellannahmen zurückgeführt werden, und dabei vor allem auf Probleme, die Gas/Flüssig-Phasengrenze überall im Porensystem der Kapillaren nahe genug an den Übergang zwischen Träger und feinporiger Deckschicht heranzubringen. Hierdurch entsteht ein zusätzlicher Diffusionswiderstand, der die Reaktorleistung herabsetzt.

7.2 Porendurchfluss-Membrankontaktor

Der Eintrag von Wasserstoff in die Flüssigkeit erfolgt im PFT-Kontaktor in einem vorgeschalteten Sättiger. Dabei handelt es sich um einen intensiv gerührten Behälter, der als ideal durchmischt angesehen werden kann. Der erreichte Sättigungsgrad hängt ab von den Parametern des Sättigers (Volumen, k_La-Wert, Druck, Temperatur), dem optionalen kontinuierlichen Feed sowie vom Restwasserstoffgehalt und Volumenstrom des Rücklaufs aus dem Membranmodul. Die Umsetzung im Membranmodul, d.h. der Restwasserstoffgehalt im Rücklauf, wird dabei auch vom Sättigungsgrad beeinflusst. Dieses gekoppelte System lässt sich in vereinfachter Weise so behandeln, dass zunächst die Umsetzung im Membranmodul als Anfangswertproblem gelöst wird. Hierzu kommt die Matlab®-Routine *ode113* zum Einsatz. Mit der dann bekannten Zusammensetzung des Rücklaufstroms können die Komponenten-Materialbilanzen für den Sättigungsbehälter für einen vorgegebenen Zeitschritt gelöst und die Konzentrationsänderungen in der Flüssigphase berechnet werden. Mit diesen Konzentrationen wird erneut die Umsetzung im Membranmodul unter quasi-stationären Bedingungen berechnet und das Verfahren in der beschriebenen Weise bis zu einem vorgegebenen Endzeitpunkt fortgesetzt.

Wichtige Parameter des PFT-Konzeptes sind die Porosität und der Porendurchmesser der Membranen, die Palladiumbeladung, die Temperatur, und der k_La-Wert sowie der Wasserstoffdruck im Sättiger. Auch für den PFT-Kontaktor wurden anhand von Simulationsrechnungen Parameterstudien durchgeführt. Mit zunehmendem Durchsatz durch die Kapillaren erhöht sich generell die RZA, solange bis bei differentiellem H_2-Umsatz beim Durchgang die intrinsische Aktivität erhalten wird. Allerdings sind sehr hohe Flüssigkeitsdurchsätze mit großen Druckverlusten verbunden, so dass sich hier unter praktischen Gesichtspunkten eine Limitierung ergibt. Die dem Membranmodul pro Zeiteinheit zugeführte Wasserstoffmenge kann ebenso auch über den Systemdruck erhöht werden. Die Geschwindigkeit der Abreakti-

on in den Kapillaren lässt sich durch den Palladiumgehalt bzw. durch die Temperatur erhöhen. Zum Einfluss des Porendurchmessers auf die Aktivität wurden ergänzende Rechnungen mit einem zweidimensionalen Modell unter Verwendung des Programms Femlab® durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass bei den betrachteten Porendurchmessern und Durchsätzen keine durch die Porengröße selbst hervorgerufenen Effekte zu erwarten sind. In jedem Fall scheint die Diffusion quer zur Strömungsrichtung ausreichend schnell zu sein, um radiale Konzentrationsgradienten in den Poren wegen der Abreaktion der Edukte an der Porenwand gering zu halten.

Generell zeigte sich für den PFT-Betrieb im direkten Vergleich eine gute Übereinstimmung zwischen Simulationsergebnissen und experimentellen Daten sowohl für Experimente mit einzelnen Kapillaren als auch für solche mit Kapillarbündeln. Dies deutet darauf hin, dass bei diesem System die vereinfachenden Annahmen für die Modellierung wesentlich besser erfüllt sind als für den CD-Kontaktor.

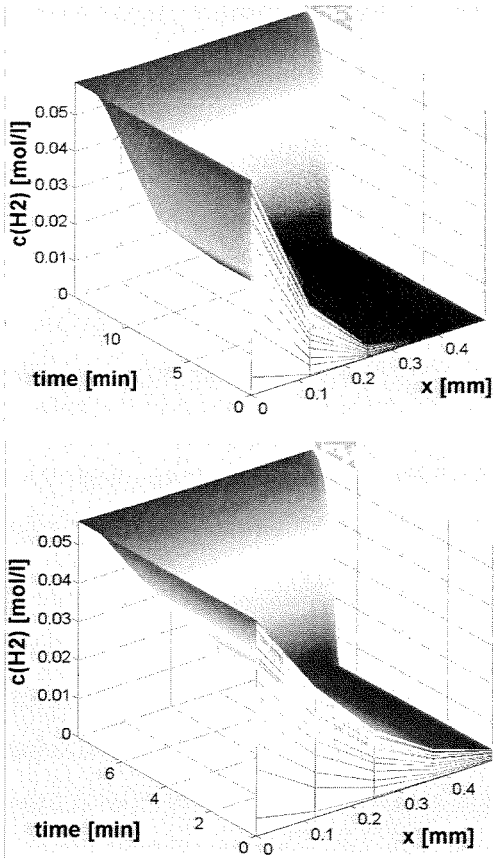


Abb. 7.1: Konzentrationsverlauf von Wasserstoff in den Kapillaren in Abhängigkeit der Versuchsdauer bei 40 °C und 10 bar H_2-Druck. Oben: Volumenstrom 5,0 L/min; unten 10,2 L/min. Auf dem Kapillarbündel abgeschiedene Pd-Menge: 89,1 mg.

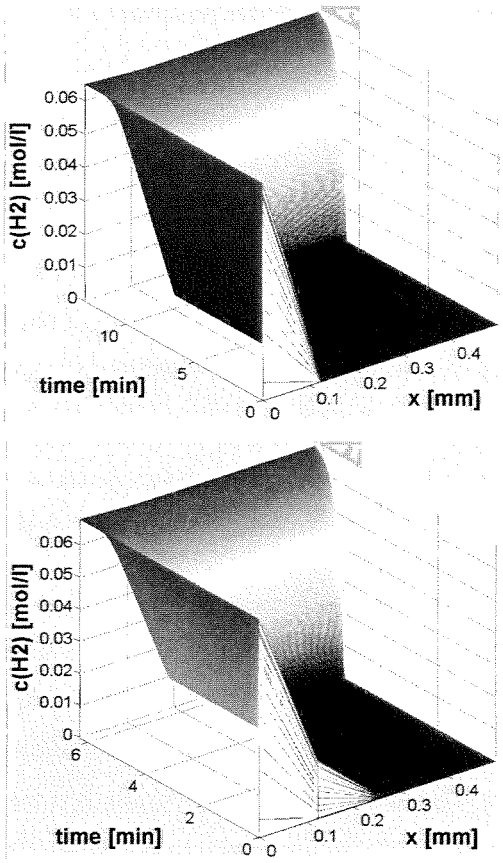


Abb. 7.2: Konzentrationsverlauf von Wasserstoff in den Kapillaren in Abhängigkeit der Versuchsdauer bei 60 °C und 10 bar H_2-Druck. Oben: Volumenstrom 5,0 L/min; unten 10,2 L/min. Auf dem Kapillarbündel abgeschiedene Pd-Menge: 89,1 mg.

Beispielhaft für die Modellierungsergebnisse sind für die in Abschnitt 6.2.2.2 vorgestellten Messergebnisse an Kapillarbündeln im halbkontinuierlichem Betrieb, bei denen die Aktivität in Abhängigkeit des Volumenstroms und der Reaktortemperatur untersucht wurde, in Abb. 7.-7.2 die Konzentrationsprofile von Wasserstoff in den Kapillaren in Abhängigkeit der Versuchsdauer für verschiedene Temperaturen und Volumenströme dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Zufuhrgeschwindigkeit von Wasserstoff limitiert wird. Selbst bei dem maximal möglichen Volumenstrom von 10.2 L/min wird schon bei 40 °C fast der gesamte zugeführte Wasserstoff verbraucht. Besonders ausgeprägt ist der Rückgang der H_2-Konzentration in Strömungsrichtung für das Experiment mit dem reduzierten Volumenstrom von 5 L/min und der höchsten Temperatur von 60 °C.

8 Gesamtbewertung und Ausblick

Im Rahmen des Vorhabens wurden Präparationsverfahren entwickelt, um poröse anorganische Kapillaren, Mehrkanalelemente und gefügte Kapillarbündel mit Palladium als Aktivkomponente zu beschichten. Als Trägermaterial diente α-Aluminiumoxid.

Dabei standen zwei Konzepte zur Verwendung anorganischer poröser Membranen als strukturierte Katalysatoren im Mittelpunkt, die als „katalytischer Diffusor" (CD) und „Porendurchfluss-Membrankontaktor" (PFT) bekannt und mit unterschiedlichen Anforderungen an die Verteilung der Aktivkomponente verbunden sind. Für den CD-Betrieb wird eine dünne katalytisch aktive Schicht in der feinporösen Deckschicht einer asymmetrischen Membran benötigt, während für den PFT-Modus eine homogene Beschichtung in radialer und axialer Richtung einer symmetrischen Membran gewünscht wird. Die verwendeten Präparationsverfahren sind in der Lage, diese Ziele zu erreichen, wie anhand umfangreicher Untersuchungen zur Palladiumverteilung in den präparierten Membranen nachgewiesen werden konnte.

Am Beispiel der Hydrierung von α-Methylstyren (AMS) zu Cumol wurden die beiden Reaktorkonzepte im Hinblick auf die erzielbare Reaktionsgeschwindigkeit untersucht und bewertet. Darüber hinaus erfolgte ein Vergleich der erzielten Ergebnisse mit in der Literatur publizierten Aktivitäten aus konventionellen Reaktoren, wie z.B. Suspensions-Rührkessel und Rieselbett. Die Erkenntnisse aus diesem Vergleich zeigen, dass durch die Betriebsweise des PFT-Kontaktors sehr hohe Aktivitäten, die nahe an der intrinsischen Kinetik liegen, mit einem technisch relativ einfach realisierbaren und in der Praxis gut handhabbaren Konzept zu erreichen sind. Dies konnte anhand zahlreicher Experimente im halbkontinuierlichen und einiger Versuche im kontinuierlichen Betrieb aufgezeigt werden. Dabei wurde der Einfluss der entscheidenden Parameter, wie z.B. Volumenstrom, Porendurchmesser, Wasserstoffdruck und Wasserstofflöslichkeit in diversen Lösemitteln evaluiert. Bei der Untersuchung des

Standzeitverhaltens der Kapillaren zeigte sich eine Desaktivierung durch Partikelablagerungen in den Membranporen, die allerdings durch eine einfache Behandlung mit erwärmtem Wasserstoffperoxid für 2,5 Stunden wieder beseitigt werden konnte; die regenerierten Kapillaren besaßen danach wieder ihre ursprüngliche Aktivität. Die Untersuchungen zum Standzeitverhalten der Membranen unter realitätsnahen Prozessbedingungen sind allerdings noch in einem frühen Stadium, so dass hierzu weitere Arbeiten erforderlich sind.

Für zukünftige technische Anwendungen des PFT-Kontaktors ist es denkbar, eine größere Zahl von Kapillarbündeln ähnlich wie in der Filtrationstechnik in ein Edelstahlgehäuse einzusetzen, wodurch ein einfaches Scale-up möglich würde. Die maximale Prozesstemperatur und der Einsatz chemisch aggressiver Medien würde in diesem Fall jedoch durch die Dichtungen beschränkt, die üblicherweise aus organischen Polymeren bestehen. Für zukünftige Anwendungen wäre es daher von großem Interesse, vollkeramische Module auf der Basis der Kapillarbündel zu entwickeln.

Neben den experimentellen Untersuchungen wurden umfangreiche Simulationsrechnungen durchgeführt. Basierend auf den eigenen Messdaten wurde die Kinetik der AMS-Hydrierung modelliert. Für die beiden Membrankontaktor-Konzepte wurden vereinfachte Simulationsmodelle in Matlab® entwickelt. Das Modell für den PFT-Kontaktor wurde zusätzlich in Aspen Custom Modeler® (ACM) implementiert. Mit Hilfe dieser Modelle wurden die gewonnenen Messdaten analysiert. Bezüglich einer umfassenden Darstellung der Ergebnisse, insbesondere zur Modellierung, sei auch auf die im Abschnitt 10 genannten Publikationen verwiesen.

9 Verwertung der Projektergebnisse

Die Projektergebnisse werden derzeit in laufenden sowie auch in zukünftigen Forschungsvorhaben des Karl-Winnacker-Instituts genutzt. Gegenwärtig befindet sich ein Anschlussprojekt zur Entwicklung neuer flexibler Hydrierkatalysatoren für das 7. Rahmenprogramm der EU in Vorbereitung. Dieses soll unter dem Arbeitstitel „*Advanced hydrogenation toolbox*“ im Aufruf FP7-NMP-2007-3.4-2 *Innovative pathways in synthesis - improving efficiency by smart synthesis, design and reduction of the number of reaction steps* unter Federführung von Bayer Technology Services (BTS) mit Beteiligung des Karl-Winnacker-Instituts (KWI), der Technischen Universität Berlin (TUB) sowie verschiedener anderer Europäischer Partner eingereicht werden. Der Schwerpunkt des Vorhabens liegt in der Entwicklung neuer durchströmter strukturierter Katalysatoren (Membranen, Schwamm- und Mikrostrukturen) als Kernelemente einer neuen Hydriertechnologie, die sich durch bessere Temperaturkontrolle,

erweiterte Möglichkeiten der Wasserstoffdosierung und einfache sowie zuverlässige Skalierbarkeit auszeichnet.

10 Veröffentlichungen und Patente

Im Rahmen des Projekts wurde von BTS eine Patentanmeldung beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht (WO/2006094699), die zusammen mit den Partnern HITK, KWI und TU Berlin ausgearbeitet worden war [29]. Sie betrifft einen katalytisch aktiven Porendurchflussreaktor, die eingesetzte Membran und das Verfahren unter Verwendung dieses Reaktors. Kern der Anmeldung ist die Bereitstellung einer neuen Technik, mit der u.a. Hydrierreaktionen unter Ausschluss von Stofftransportlimitierungen und mit langen Standzeiten durchführbar werden. Eingesetzt werden keramischen Membranen bestehend aus Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, SiO_2 und andere bekannte Materialien mit verschiedenen Porendurchmessern.

Wesentliche Ergebnisse des Vorhabens wurden auf verschiedenen Tagungen bereits in Vorträgen und Posterbeiträgen vorgestellt.

Posterbeiträge:

- Evaluierung des Potenzials katalytisch aktiver Membranen für schnelle heterogen katalysierte Gas/Flüssig-Reaktionen
  12. Jahreskolloquium des Karl-Winnacker-Instituts der DECHEMA e.V., Frankfurt am Main, 25. November 2004
- Process intensification in liquid-phase hydrogenation of organics through the use of macroporous membranes as catalyst supports
  13. Jahreskolloquium des Karl-Winnacker-Instituts der DECHEMA e.V., Frankfurt am Main, 23. November 2005
- Evaluierung des Potenzials katalytisch aktiver Membranen für schnelle heterogen katalysierte Gas/Flüssig-Reaktionen
  39. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 15. - 17. März 2006
- Catalytic Membrane Contactor
  ACHEMA 2006, Frankfurt am Main, 15. - 19. Mai 2006
- Process intensification in liquid-phase hydrogenation of organics through the use of macroporous membranes as catalyst supports
  14. Jahreskolloquium des Karl-Winnacker-Instituts der DECHEMA e.V., Frankfurt am Main, 30. November 2006

Vorträge:

- On the performance of porous inorganic catalytic membranes in liquid-phase hydrogenations
  7th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, Cetraro (Italien), 11. - 14. September 2005
- Hydrierung von α-Methylstyren mit katalytisch aktiven Membranen
  Seminarvortrag am Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e.V., Frankfurt am Main, 28. Oktober 2005
- On the performance of porous inorganic catalytic membranes in liquid-phase hydrogenations
  19th International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Potsdam, 3. - 6. September 2006
- Heterogen katalysierte Flüssigphasenhydrierung im Membrankontaktor
  14. Jahreskolloquium des Karl-Winnacker-Instituts der DECHEMA e.V., Frankfurt am Main, 30. November 2006
- Prozessintensivierung heterogen katalysierter Gas/Flüssig-Reaktionen mit katalytisch aktiven Membranen im Pore-Through-Flow-Betrieb
  40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 14. - 16. März 2007
- Process intensification in liquid-phase hydrogenation by forced through flow operation of catalytic membranes
  8th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering, Neu Delhi (Indien), 16. -19. Dezember 2007

Publikationen:

Als Co-Autoren sind im Projektvorhaben folgende Publikationen veröffentlicht bzw. eingereicht worden.

- Poröse anorganische katalytisch aktive Membranen als neues Katalysatorkonzept für Flüssigphasenhydrierungen
  A. Wolf, R. Warsitz, R. Dittmeyer, D. Urbanczyk, R. Schomäcker, A. Fischer, *Chem. Ing. Tech.* **2005**, 77, 1206
- A pore-flow-through membrane reactor for partial hydrogenation of 1, 5-cyclooctadiene
  A. Schmidt, A. Wolf, R. Warsitz, R. Dittmeyer, D. Urbanczyk, I. Voigt, G. Fischer, R. Schomäcker, *AIChE J.* **2007**, eingereicht

Zudem sind derzeit zwei Manuskripte zur Publikationen in den Zeitschriften Chemie-Ingenieur-Technik bzw. Chemical Engineering Science oder Chemical Engineering Journal in

Arbeit, in denen umfassend über die verschiedenen Teilaspekte der Projektergebnisse berichtet wird. Schließlich werden in einer noch für 2007 geplanten Dissertation die gesamten Ergebnisse im Zusammenhang dargestellt [30].

11 Bekannt gewordene Fortschritte an anderer Stelle

Poröse Membranen als Katalysatorträger in Membran-Kontaktoren werden von verschiedenen Hochschulen und Forschungsinstituten weltweit untersucht. Folgende neue interessante Ergebnisse und Entwicklungen außerhalb des hier vorgestellten Projekts sind zu nennen.

In der Patentschrift DE 102005042920 A1 wird ein Verfahren unter Verwendung des katalytischen Diffusors zur direkten Synthese von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff beschrieben [31]. Hierbei werden katalytisch beschichtete, benetzbare poröse Membranen mit asymmetrischer Struktur eingesetzt. Die gasförmigen bzw. flüssigen Reaktanden werden dabei von gegenüber liegenden Seiten der katalytisch aktiven Schicht zugeführt, wodurch die Anlagensicherheit deutlich erhöht wird.

Im Porendurchfluss-Kontaktor wurde in anderen Arbeiten die partielle Hydrierung von Speiseöl untersucht. Hierbei kamen Pt-Katalysatoren, fixiert in organischen Membranen, bei 100 °C und 4 bar Wasserstoffdruck [32, 33] sowie Pd-Katalysatoren in keramischen Membranen bei 50-80 °C und Wasserstoffdrücken von 5-20 bar [34] zum Einsatz. Bei Temperaturen von 50-80 °C fanden Schmidt et al. [34] Konzentrationen zum gewünschten Produkt Ölsäure von bis zu 45 %; die Konzentration des unerwünschten Nebenproduktes Stearinsäure erreichte unter diesen Bedingungen etwa 10 %. Die hohe Viskosität des Speiseöls führte jedoch schon bei mäßiger transmembraner Flussdichte zu einem hohen Druckabfall. Darüber hinaus deaktivierten die Membranen nach wenigen Stunden Einsatzzeit, so dass der PFT-Betrieb unter den betrachteten Versuchsbedingungen keine Alternative zu konventionellen Reaktorkonzepten darstellt.

Partielle Hydrierungen mehrfach ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wie z.B. 1-Octin zu Octen, Phenylacetylen zu Ethylbenzol, Cyclooctadien zu Cycloocten und Geraniol zu Citronellol wurden ebenfalls im PFT-Membrankontaktor untersucht und die Ergebnisse mit denen aus einem Suspensions-Rührkessel- sowie einem Festbettreaktor verglichen [35]. Die Aufgabe bei der partiellen Hydrierung besteht darin, unerwünschte Folgereaktionen zu unterdrücken und dadurch hohe Selektivitäten zum Zwischenprodukt zu erreichen. Poröse Membranen aus Polyacrylsäure wurden als Träger, Pd-Nanopartikeln als Aktivkomponente genutzt. Der Vergleich des PFT-Membrankontaktors mit dem Festbettreaktor zeigt deutliche Vorteile des Porendurchflussreaktors hinsichtlich der erzielten Aktivität und Selektivität. Die im Rühr-

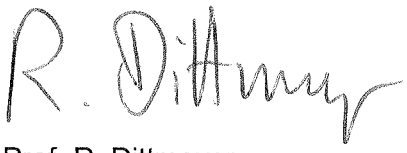
kessel ermittelten Aktivitäten und Selektivitäten, unter Verwendung von 200-300 µm großen Katalysatorpartikeln, entsprachen den Ergebnissen aus dem PFT-Reaktor.

Neben den geschilderten Feststoff katalysierten Gas/Flüssig-Reaktionen wurde das Prinzip des Porendurchfluss-Kontaktors auch für Gasphasenreaktionen eingesetzt. Auch in der Gasphase gelingt es, durch den konvektiven Transport den Einfluss der Porendiffusion zu eliminieren und über die transmembrane Durchströmungsgeschwindigkeit die Kontaktzeit genau einzustellen. Der zur Erzeugung des konvektiven Transportes benötigte Energieeintrag ist dabei aufgrund der niedrigeren Viskositäten der Gase geringer.

In diesem Zusammenhang wurden von Khassin et al. interessante Ergebnisse zur Fischer-Tropsch-Synthese im PFT-Betrieb veröffentlicht [36, 37]. Spezielle poröse Metallscheiben mit einem Durchmesser von 42 mm und einer bimodalen Porenstruktur kamen hierfür zum Einsatz. Die aus Kupfer gefertigten Scheiben zeichnen sich durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit (ca. 3 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) aus und ermöglichen dadurch eine wesentlich besser isotherme Reaktionsführung. So konnten bei einem H_2/CO-Feed-Verhältnis von 2 ein CO-Umsatz von 65 % und eine C_{5+}-Selektivivtät von 85 % erreicht werden; die ermittelte Produktivität lag in diesem Fall bei 55 $mg_{C5+}/(g_{Kat}^{1} \cdot h^{1})$. In einem konventionellen Festbettreaktor führt die hohe Aktivität zu einer Temperaturerhöhung von 20-25 K, die eine Herabsetzung der C_{5+}-Selektivität bewirkt. Der Temperaturunterschied über dem Durchmesser der Kupferscheiben betrug dagegen weniger als 5 K.

12 Unterschriften

Frankfurt am Main, 27. April 2007



Prof. R. Dittmeyer

13 Literatur

[1] R. Dittmeyer, K. Svajda, M. Reif, *Top. Catal.* **2004**, 29, 3

[2] P. Cini, M.P. Harold, *AIChE J.* **1991**, 37, 997

[3] J. Peureux, M. Torres, M. Mozzanega, A. Giroir-Fendler, J.-A. Dalmon, *Catal. Today* **1995**, 25, 409

[4] O.M. Ilinitch, F. P. Cuperus, V.V. Gorodetskii, M.Yu. Smirnov, O.P. Burmatova, I.O. Ilintich, Proc. 4th. International Workshop: Optimisation of Catalytic Membrane Reactor Systems, Oslo, Norway, May **1997**, 89.

[5] O.M. Ilinitch, F.P. Cuperus, L.V. Nosova, E.N. Gribov, *Catal. Today* **2000**, *56, 137.*

[6] O.M. Ilinitch, E.N. Gribov, P.A. Simonov, *Catal. Today* **2003**, 82, 49.

[7] M. Reif, R. Dittmeyer, *Catal. Today* **2003**, 82, 3.

[8] K. Lüdtke, K.-V. Peinemann, R.-D. Behling, *J. Membr. Sci.* **1998**, 151, 3.

[9] G. Vitulli, E. Pitzalis, P. Salvadori, G. Capannelli, O. Monticelli, A. Servida, A. Julbe, *Catal. Today* **1995**, 25, 249.

[10] C.K. Lambert, R.D. Gonzalez, *Catal. Lett.* **1999**, 57, 1.

[11] S. Ziegler, J. Theis, D. Fritsch, *J. Membr. Sci.* **2001**, 187, 71.

[12] L. Gröschel, R. Haidar, A. Beyer, H. Cölfen, B. Frank, R. Schomäcker, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 9064.

[13] Marella et al., DE 10064622 A1, **2002**.

[14] W.F. Maier, WO 98/10865, **1998**.

[15] W.F. Maier, US 5492873, **1996**.

[16] L.B. Datsevich, RU 2083540, **1997**.

[17] Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 25A, 341.

[18] V. Meille, C. de Bellefon, D. Schweich, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41 1711.

[19] P.C. Watson, M.P. Harold, *AIChE J.* **1993**, 39, 989.

[20] F. Turek, R. Lange, *Chem. Eng. Sci.* **1980**, 36, 569.

[21] B.D. Babcock, G.T. Mejdell, O.A. Hougen, *AIChE J.* **1957**, 3, 366.

[22] A.T. Castellari, P.M. Haure, *AIChE J.* **1995**, 41, 1593.

[23] M. Herskowitz, S. Mosseri, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1983**, 22, 4.

[24] C.N. Satterfield, A.A. Pelossof, T.K. Sherwood, *AIChE J.* **1969**, 15, 226.

[25] T.K. Sherwood, E.J. Farkas, *Chem. Eng. Sci.* **1966**, 21, 573.

[26] D.E. White, M. Litt, G.J. Heymach, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1974**, 13, 143.

[27] DETHERM, Stoffdatenbank der DECHEMA e.V.

[28] Bericht über den Meilenstein MH3 b „Vergleich der Membrankontaktorkonzepte *Porendurchfluß-Kontaktor* und *katalytischer Diffusor* am Beispiel der Hydrierung von α-Methylstyren (AMS) zu Cumen“ **2005**.

[29] A. Wolf et al., WO/2006094699, **2006**.

[30] D. Urbanczyk, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (in Vorbereitung)

[31] DE 102005042920 A1, **2007**.

[32] D. Fritsch, G. Bengtson, *Catal. Today* **2006**, 118, 121.

[33] G. Bengtson, D. Fritsch, *Desalination* **2006**, 200, 666.

[34] A. Schmidt, R. Schomäcker, *J. Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, eingereicht.

[35] A. Schmidt, R. Haidar, R. Schomäcker, *Catal. Today* **2005**, 104, 305.

[36] A.A. Khassin, A.G. Sipatrov, G.K. Chermashentseva, T.M. Yurieva, V.N. Parmon, *Topics in Catal.* **2005**, 32, 39.

[37] A.A. Khassin, A.G. Sipatrov, T.M. Yurieva, G.K. Chermashentseva, N.A. Rudina, V.N. Parmon, *Catal. Today* **2005**, 105, 362.