

Palladiumbasierte Kompositmembranen zur Ethylbenzol- und Propan-Dehydrierung

Der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

vorgelegt von

Volker Höllein

Erlangen 2004

Als Dissertation genehmigt von
der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 27. Oktober 2003
Tag der Promotion: 19. Dezember 2003
Dekan: Prof. Dr. A. Winnacker
Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. R. Dittmeyer
Prof. Dr. J. Caro

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Technische Chemie am Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e.V. in Frankfurt am Main.

Herrn Prof. Dr. G. Emig danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes, Herrn Prof. Dr. H.-P. Steinrück für den Prüfungsbeisitz. Ich bedanke mich auch bei Herrn Prof. Dr. J. Caro für das Interesse an meiner Arbeit und das zügige Erstellen des Zweitgutachtens.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. R. Dittmeyer, der mich in jeder erdenklichen Weise unterstützt hat. Sein Engagement hat wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Die äußerst heitere und angenehme Atmosphäre in der Arbeitsgruppe wird mir vor allem dank Melanie Boder, Marc Hanebuth und Martin Reif immer in bester Erinnerung bleiben. Die Mitarbeiter des Instituts waren hilfsbereit und freundlich und verdienen ein großes Dankeschön. Besonders erwähnt werden sollen Peter Gawenda für das Erstellen der REM-Aufnahmen, Dirk Holtmann für die anregenden Diskussionen, Michael Jusek für die umfangreiche Präparationsarbeit und Wolfgang Rüth für die experimentelle Unterstützung. Den Mitarbeitern der Mechanikwerkstatt, der Elektronikwerkstatt und der Metallographie sowie den Studenten, die mir bei der Durchführung der Arbeit geholfen haben, möchte ich ebenfalls meinen Dank aussprechen.

Allen Projektpartnern und dem IFW Dresden gilt mein Dank für die produktive Zusammenarbeit.

Für die finanzielle Förderung sei abschließend dem Bayerischen Forschungsverbund Katalyse (FORKAT II) gedankt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Membranprozesse	4
2.1	Grundlagen.....	4
2.2	Membranen zur Gastrennung.....	5
2.2.1	Poröse Membranen.....	6
2.2.2	Dichte Löslichkeitsmembranen.....	8
2.3	Palladiumbasierte Membranen zur Wasserstoffabtrennung bei hoher Temperatur	9
3	Katalytische Dehydrierung gesättigter Kohlenwasserstoffe	15
3.1	Grundlagen.....	15
3.2	Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol - Stand der Technik.....	18
3.3	Dehydrierung von Propan zu Propen - Stand der Technik.....	19
4	Die Verknüpfung von Membran und chemischer Reaktion im Membranreaktor	22
4.1	Grundlagen.....	22
4.2	Membranen als Katalysatorträger.....	23
4.3	Membranen zur Dosierung eines Edukts.....	23
4.4	Membranen zur Abtrennung eines Produkts.....	25
4.5	Literaturergebnisse zum Einsatz von Membranreaktoren für die Ethylbenzol-Dehydrierung.....	27
4.6	Literaturergebnisse zum Einsatz von Membranreaktoren für die Propan-Dehydrierung.....	35
5	Präparation von Metallkompositmembranen	44
5.1	Methoden zur Membrancharakterisierung.....	44
5.1.1	Elektronenstrahlmikrosonde.....	44
5.1.2	Rasterelektronenmikroskop.....	45
5.1.3	Rasterkraftmikroskop.....	45
5.1.4	Röntgendiffraktometer.....	45
5.1.5	Druckabfallmessungen.....	46
5.2	Eingesetzte Trägermaterialien.....	46
5.3	Stromlose Abscheidung aus der Flüssigphase.....	49
5.3.1	Grundlagen und Durchführung.....	49
5.3.2	Ergebnisse.....	52

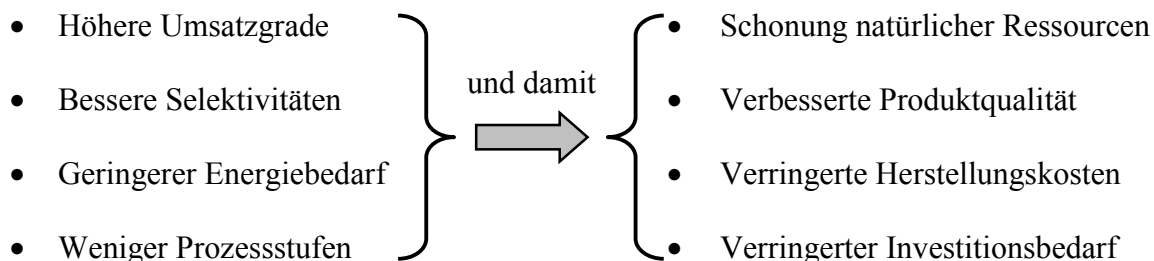
5.4	Alternative Beschichtungsmethoden	58
5.4.1	Elektronenstrahl-Verdampfung	58
5.4.1.1	Grundlagen und Durchführung	58
5.4.1.2	Ergebnisse	60
5.4.2	Hochgeschwindigkeitsflamspritzen.....	64
5.4.2.1	Grundlagen und Durchführung	64
5.4.2.2	Ergebnisse	66
5.5	Zusammenfassende Bewertung der Präparationsmethoden	67
6	Präparation von Palladium-Sintermetallmembranen mit Diffusionssperrschicht	70
6.1	Keramische Diffusionssperrschichten durch Magnetron Sputtern	72
6.1.1	Grundlagen und Durchführung.....	72
6.1.2	Ergebnisse.....	74
6.2	Keramische Diffusionssperrschichten durch Plasmaspritzen	77
6.2.1	Grundlagen und Durchführung.....	77
6.2.2	Ergebnisse.....	78
6.3	Stromlose Abscheidung von Palladium auf den keramischen Diffusionssperrschichten	80
6.4	Zusammenfassung	84
7	Permeationsverhalten stromlos beschichteter Metallkompositmembranen	86
7.1	Versuchsanlage	86
7.2	Versuchsdurchführung.....	89
7.3	Palladium-Kompositmembranen	90
7.3.1	Einfluss der Temperatur und des Drucks	90
7.3.2	Einfluss der Palladiumdicke auf die Stabilität.....	96
7.3.3	Verschiedene Möglichkeiten zur Steigerung der transmembranen Wasserstoffpartialdruckdifferenz	102
7.3.4	Vergleich der gemessenen Daten mit der Literatur und mit Simulationsergebnissen	106
7.3.5	Einfluss der Prozessatmosphäre	111
7.4	Palladium/Silber-Membranen	115
8	Aufkohlung und Metal Dusting der metallischen Membranträger	121
8.1	Grundlagen.....	121
8.2	Versuchsanlage und Versuchsdurchführung	123
8.3	Ergebnisse	125
9	Dehydrierungsexperimente	132
9.1	Ethylbenzol-Dehydrierung.....	132

9.1.1	Versuchsanlage.....	132
9.1.2	Versuchsdurchführung	134
9.1.3	Produktspektrum.....	136
9.1.4	Reaktionstechnische Untersuchungen	138
9.1.5	Kinetische Modellierung	143
9.1.5.1	Grundlagen der Parameterschätzung.....	143
9.1.5.2	Ergebnisse der Parameterschätzung.....	146
9.1.6	Membranreaktorexperimente	150
9.2	Propan-Dehydrierung.....	160
9.2.1	Versuchsanlage.....	160
9.2.2	Versuchsdurchführung	160
9.2.3	Produktspektrum.....	161
9.2.4	Membranreaktorexperimente	163
10	Zusammenfassung und Ausblick	169
11	Summary	174
	Literaturverzeichnis	177
	Symbolverzeichnis	191

1 Einleitung

Vom Einzeller bis hin zum Menschen basiert das Leben auf der Existenz biologischer Membranen. Sie sind der Reaktionsort vieler lebenswichtiger Prozesse wie der Energieumwandlung oder der Signalübertragung. Aufgrund der natürlichen Selektion durch das evolutionäre Prinzip „Survival of the fittest“ kann davon ausgegangen werden, dass diese Membranprozesse energetisch sparsam und effizient sind. Ein Ergebnis, das auch regelmäßig beim Einsatz synthetischer Membranen erreicht wird, weshalb sich die Membrantechnologie in vielen Bereichen gegenüber klassischen Trennoperationen durchgesetzt hat. Manches Trennproblem konnte sogar erst durch ein Membranverfahren zufrieden stellend gelöst werden. So dienen Membranen heutzutage zur Wasseraufbereitung in den verschiedensten Regionen der Welt oder ermöglichen unzähligen Menschen mit geschädigten Nieren das Überleben.

In den letzten Jahren finden sie auch immer mehr Beachtung in der Reaktionstechnik [1.1 - 1.5]. Im Membranreaktor wird die chemische Reaktion mit der selektiven Stofftrennung oder -zufuhr über eine Membran in einem einzigen Apparat kombiniert. Durch Integration dieser kompakten Reaktoren in chemische Verfahren bieten sich vor allem folgende Vorteile gegenüber klassischen Prozessen:



Grundvoraussetzung für die erfolgreiche Realisierung eines Membranreaktorverfahrens sind Membranen, die sowohl eine hohe Permeabilität als auch eine hohe Selektivität aufweisen. Für Reaktionen bis etwa 200°C erfüllen organische Polymermembranen diese Forderung. Sie sind heutzutage relativ kostengünstig zu beziehen und werden in größerem Maßstab vor allem in biotechnologischen Fermentationen eingesetzt [1.6, 1.7].

Die technische Anwendung von Membranreaktoren bei erhöhter Temperatur hat sich hingegen noch nicht durchsetzen können, was hauptsächlich auf die ungenügenden Trenneigenschaften temperaturstabiler Membranen zurückzuführen ist [1.8]. Kommerziell verfügbar sind hier folgende Membrantypen:

- Poröse Keramikmembranen (z. B. aus Aluminium-, Zirkon- oder Titanoxid)
- Selbsttragende dichte Metallmembranen (z. B. aus wasserstoffpermeablem Palladium oder sauerstoffpermeablem Silber)

Poröse Keramikmembranen werden heutzutage mit minimalen Porendurchmessern von etwa 1 nm hergestellt. Damit erreichen sie zwar hohe transmembrane Stoffströme, allerdings besitzen sie aufgrund der immer noch relativ großen Poren eine begrenzte Trennselektivität. Die umgekehrte Problematik findet sich bei selbsttragenden dichten Metallmembranen. Bestehen sie beispielsweise aus Palladium oder einer Palladiumlegierung, sind sie zwar ausschließlich für Wasserstoff durchlässig, zur Sicherstellung einer ausreichenden mechanischen Festigkeit liegt ihre Mindestdicke allerdings bei 50 - 100 μm . Dies führt einerseits zu relativ geringen transmembranen Wasserstoffflüssen, da der Stofftransport umgekehrt proportional zur Membrandicke ist. Andererseits kommt es zu hohen Materialkosten, die den Einsatz selbsttragender Palladiummembranen in den meisten technischen Anwendungen aus wirtschaftlicher Sicht verhindern.

Preisgünstige und temperaturstabile Membranen mit einem hohen transmembranen Stoffstrom und einer hohen Trennselektivität sind das Ziel der gegenwärtigen Membranentwicklung [1.9 - 1.12]. Im Zentrum des Interesses stehen vor allem Kompositmembranen. Sie bestehen aus einer dünnen, dichten oder mikroporösen Trennschicht und einem mechanisch stabilen, hochpermeablen Träger. Zur Wasserstoffabtrennung bei hoher Temperatur eignen sich z. B. Metallkompositmembranen mit einer dichten Trennschicht aus Palladium, die auf einer porösen Trägerstruktur aufgebracht ist.

Ein vielversprechendes Anwendungsgebiet dieser Membranen sind heterogen katalysierte Dehydrierungen gesättigter Kohlenwasserstoffe. Diese industriell relevanten Reaktionen sind reversibel, endotherm und laufen unter Volumenzunahme meist bei Temperaturen über 400°C nach Gleichung 1.1 in der Gasphase ab.



In konventionellen Reaktoren ist der maximal erreichbare Umsatzgrad von Dehydrierungsreaktionen begrenzt, da im thermodynamischen Gleichgewicht Hin- und Rückreaktion mit identischer Geschwindigkeit ablaufen. Dies kann durch den Einsatz eines Membranreaktors mit wasserstoffselektiver Membran verhindert werden. Durch die Entfernung des entstehenden Wasserstoffs aus dem Reaktionsraum verringert sich dessen Partialdruck in der Reaktionsmischung. Folglich wird die Rückreaktion verlangsamt und somit die Bildungsgeschwindigkeit des ungesättigten Kohlenwasserstoffs beschleunigt. So können durch die Kombination der Reaktion mit der Stofftrennung höhere Umsatzgrade erzielt werden, als dies bei konventioneller Prozessführung mit Reaktion und anschließender Produktaufreinigung der Fall ist.

Vor diesem Hintergrund befasst sich die vorliegende Arbeit mit der Herstellung von wasserstoffselektiven Metallkompositmembranen und ihrer Anwendung in einem Membranreaktor zur heterogen katalysierten Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol und von Propan zu Propen. Zu Beginn werden theoretische Grundlagen, die das Verständnis der behandelten Thematik unterstützen sollen, vorgestellt. Es schließt sich eine Zusammenfassung bisher publizierter Erkenntnisse zur Ethylbenzol- und Propan-Dehydrierung in Membranreaktoren an. Im darauf

folgenden Kapitel wird über die Präparation der Metallkompositmembranen und ihre Charakterisierung berichtet. Die Ermittlung der Permeations- und Trenneigenschaften erfolgreich präparierter Membranen erfolgte durch Permeationsmessungen unter definierten Versuchsbedingungen. Die Resultate dieser Experimente werden diskutiert und im Vergleich mit der Literatur bewertet. Das nächste Kapitel befasst sich mit dem Standzeitverhalten metallischer Membrangrundkörper unter den Prozessbedingungen der Propan-Dehydrierung. Den Abschluss der Arbeit bilden Ergebnisse zur heterogen katalysierten Dehydrierung von Ethylbenzol und von Propan. Es wurden reaktionstechnische Untersuchungen im Rohrreaktor für die Ethylbenzol-Dehydrierung und Membranreaktorexperimente für beide Reaktionssysteme durchgeführt. Dabei lag das Hauptaugenmerk auf der technischen Umsetzbarkeit des Membranreaktorkonzepts unter realitätsnahen Betriebsbedingungen. Unterstützt wurde die experimentelle Arbeit durch modellbasierte Simulationsrechnungen. Diese sollten die Versuchsinterpretation erleichtern und eine Prognose zur Leistungsfähigkeit des Membranreaktors liefern.

2 Membranprozesse

2.1 Grundlagen

Als Membranen bezeichnet man im Allgemeinen semipermeable Barrieren, die zum Trennen von gasförmigen, dampfförmigen oder flüssigen Mehrstoffgemischen dienen. Abbildung 2.1 zeigt das Prinzip einer Membrantrennstufe. In dieser wird die zugeführte Mischung in zwei Stoffströme aufgespalten. Bevorzugt durch die Membran durchtretende Stoffe sind im Permeat angereichert. Im Retentat befinden sich die von der Membran zurückgehaltenen Komponenten. Die Triebkraft für den transmembranen Stofftransport ist eine Druck-, eine Konzentrations- oder eine elektrische Potenzialdifferenz zwischen den beiden Seiten der Membran [2.1].

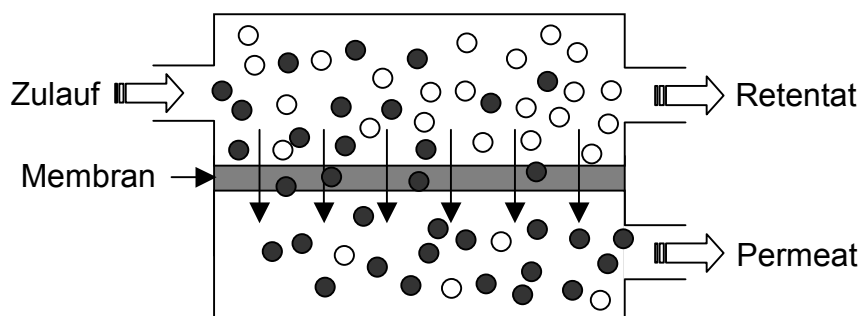


Abb. 2.1: Schema einer Membrantrennstufe

Die Einsatzmöglichkeiten von Membranen sind sehr vielfältig. In Tabelle 2.1 sind die wichtigsten Membranverfahren kurz zusammengefasst [2.2].

Membranverfahren	Retentat-/ Permeatphase	Triebkraft
Mikrofiltration	flüssig/flüssig	Druckgradient
Ultra-/Nanofiltration	flüssig/flüssig	Druckgradient
Umkehrosmose	flüssig/flüssig	Druckgradient
Dialyse	flüssig/flüssig	Konzentrationsgradient
Elektrodialyse	flüssig/flüssig	elektrischer Potenzialgradient
Gaspermeation	gas/gas	Partialdruckgradient
Pervaporation	flüssig/gas	Konzentrationsgradient
Flüssigmembranen	flüssig/flüssig	Konzentrationsgradient

Tab. 2.1: Überblick über technisch relevante Membranverfahren

Die Stofftrennung mit Membranen überstieg im Jahr 2000 ein Marktvolumen von 5 Mrd. US-\$ bei prognostizierten Zuwachsraten von jährlich 8 - 12 % [2.3]. Verfahren wie die Mikro-, Ultra- und Nanofiltration, die Umkehrosmose oder die Dialyse haben dabei längst das Entwicklungsstadium verlassen. So werden heutzutage die Umkehrosmose für die Trinkwassergewinnung oder die Dialyse als künstliche Niere im großen Maßstab eingesetzt. Membranverfahren zur Trennung von Gasen werden seit 1979 kommerziell genutzt. Die erste Anlage dieser Art der Fa. Monsanto diente der Abtrennung von Wasserstoff aus Produktgasströmen der Ammoniak- und Oxosynthese [2.4]. Seit dieser Zeit ist die Zahl der industriellen Membranprozesse auf dem Gebiet der Gastrennung stetig angewachsen. Heutige Einsatzgebiete sind unter anderem die Luftzerlegung zur Gewinnung von Stickstoff, die Rückgewinnung von Wasserstoff und Helium aus Prozessgasen oder die Abtrennung von Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff und höheren Kohlenwasserstoffen aus Erdgas [1.6, 1.7, 2.5].

2.2 Membranen zur Gastrennung

Die Auftrennung von Gasgemischen hat das Ziel eine oder mehrere Komponenten in möglichst reiner Form zu gewinnen. Um diese Aufgabe effektiv zu erfüllen, stehen eine Vielzahl unterschiedlichster Membranstrukturen zur Verfügung. Abbildung 2.2 gibt einen Überblick.

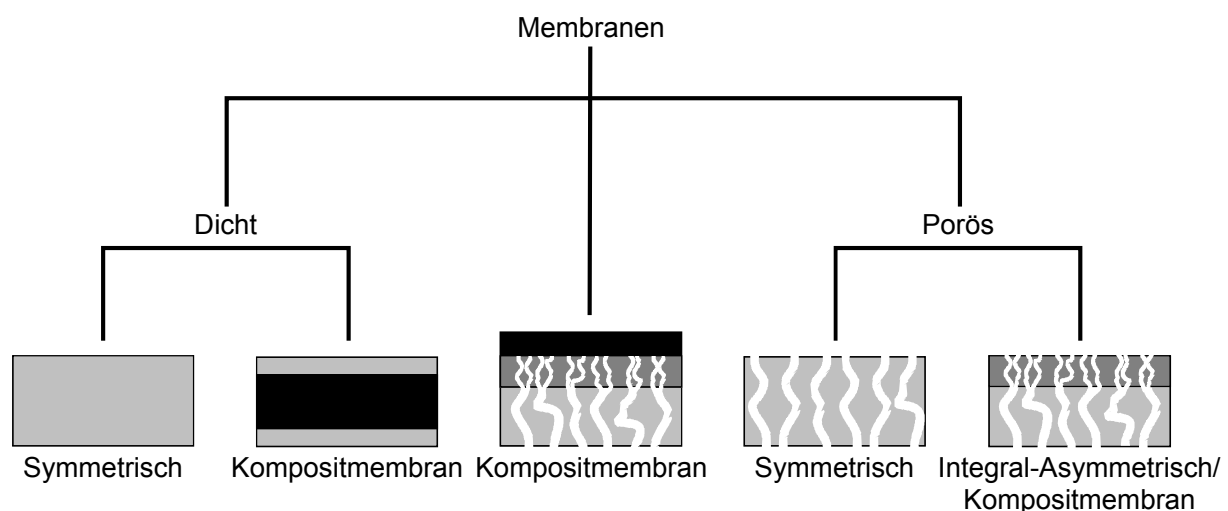


Abb. 2.2: Membranstrukturen

Selbsttragende symmetrische Membranen bestehen aus einer einzigen, einheitlich porösen oder dichten Schicht. Um die notwendige Festigkeit für den technischen Einsatz zu erreichen, muss die Schicht eine gewisse Mindestdicke aufweisen. Diese beträgt z. B. bei dichten metallischen Membranen zur Abtrennung von Wasserstoff etwa 50 - 100 μm . Mit zunehmender Schichtdicke steigt jedoch der Transportwiderstand. Bei mikroporösen und dichten Membranen sinkt dabei der transmembrane Stoffstrom. Um diesen zu steigern, ohne dabei die Trennselektivität und die mechanische Festigkeit zu verlieren, sind Membranen meist asymmetrisch aufgebaut. Sie besitzen eine dünne, trennselektive Deckschicht, die auf einem makro- oder

mesoporösen Träger aufgebracht ist. Der Membranträger dient alleine der Stabilisation. Er sollte so ausgewählt sein, dass er keine Behinderung für den transmembranen Stofftransport darstellt. Die Selektivität wird nur durch die Trennschicht bestimmt. Um den Transportwiderstand zu minimieren, ist sie so dünn wie möglich. Ihre Dicke liegt im Allgemeinen zwischen 100 nm und 20 μm . Sie kann mikroporös oder dicht sein. Besteht sie aus dem gleichen Material wie der Träger, handelt es sich um integral-asymmetrische Membranen. Liegen unterschiedliche Materialien vor, so spricht man von Kompositmembranen. Welcher dieser Membrantypen für die jeweilige Trennaufgabe am besten geeignet ist, hängt ab von der gewünschten Permeabilität und Selektivität, der benötigten mechanischen, thermischen und chemischen Beständigkeit sowie den Kosten [1.6, 1.7].

Für die technische Anwendung sind Membranen in unterschiedlichen Bauformen (Modulen) denkbar: Als Flachmembranen, Ein- oder Mehrkanalrohre, Monolithe, gewickelt, als Hohlfasern oder als Kapillaren. Kriterien für das richtige Modul sind der Druckverlust, die Membranfläche, die Tendenz zur Konzentrationspolarisation, die Verstopfungsneigung und der Preis [2.6].

2.2.1 Poröse Membranen

Der Stofftransport durch poröse Membranen erfolgt in fluider Phase. Bei der Trennung von Gasgemischen diffundieren die Moleküle durch die Poren der Membran in der Regel von der Hochdruck- zur Niederdruckseite. Die Poren lassen sich entsprechend ihrer Größe gemäß IUPAC-Richtlinien in drei Klassen aufteilen [2.7]:

- Makroporen mit Porendurchmessern oberhalb von 50 nm
- Mesoporen mit Porendurchmessern zwischen 2 und 50 nm
- Mikroporen mit Porendurchmessern unterhalb von 2 nm

Poröse Membranen zeichnen sich im Allgemeinen durch eine hohe Durchlässigkeit aus, zeigen aber eine begrenzte Selektivität. Folgende Transportmechanismen sind einzeln oder kombiniert in Abhängigkeit der Porengröße, der Porengeometrie und der Druckverhältnisse für den transmembranen Stoffstrom verantwortlich [2.8]:

- Viskoser Fluss und Molekulare Gasdiffusion in Makro- und Mesoporen (Es dominieren Stöße zwischen den Molekülen)
- Knudsendiffusion in Meso- und weiten Mikroporen (Es dominieren Stöße der Moleküle mit der Porenwand)
- Oberflächendiffusion in engen Meso- und Mikroporen (Adsorbierte Moleküle bewegen sich an der Porenwand)
- Kapillarkondensation in engen Meso- und Mikroporen (Kondensation in den Poren)

- Konfigurable Diffusion in engen Mikroporen (Moleküle befinden sich immer im Einfluss der Porenwand)

Die Trennwirkung poröser Membranen beruht auf den unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der betreffenden Komponenten in den Poren oder bei ausreichend kleinen Poren auf dem Molekularsiebeffekt. Die Trennschärfe wird dabei vom mittleren Porendurchmesser und der Größenverteilung der Poren bestimmt. In Makroporen erfolgt in der Regel keine selektive Abtrennung. Ist die mittlere freie Weglänge λ_i der Gasmoleküle¹ wesentlich größer als der Porendurchmesser, lässt sich die Zusammensetzung von Gasgemischen aufgrund des Knudsen-Effekts beeinflussen. Die Gasmoleküle bewegen sich in diesem Bereich unabhängig voneinander, da Stöße zwischen den Molekülen und der Porenwand wesentlich häufiger auftreten als intermolekulare Stöße. Dabei reichert sich die Komponente mit der kleineren Molmasse im Permeat an. Der erzielbare theoretische Trennfaktor ist dabei durch das Verhältnis der Molmassen limitiert. Die vollständige Abtrennung einer Spezies ist nicht möglich. Für die transmembrane Stoffstromdichte J_i der Komponente i gilt das 1. Ficksche Gesetz [2.10, 2.11]:

$$J_i = -D_{i,e} \cdot \frac{dc_i}{dl} \quad \text{bzw.} \quad J_i = -\frac{D_{i,e}}{R \cdot T} \cdot \frac{dp_i}{dl} \quad [\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})] \quad (2.1)$$

wobei $D_{i,e}$ den effektiven Diffusionskoeffizienten der Komponente i darstellt. Für Knudsen-diffusion kann er wie folgt formuliert werden [2.10, 2.11]:

$$D_{i,e}^K = \frac{1}{3} \cdot d_p \cdot \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_i}} \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (2.2)$$

Der Porenanteil ε berücksichtigt, dass die Diffusion nur in den Poren und nicht im gesamten Membranquerschnitt stattfindet. Die Abweichung realer Poren von der idealen zylindrischen Geometrie wird durch den Labyrinthfaktor $1/\tau$ beschrieben.

Wird der effektive Diffusionskoeffizient für Knudsendiffusion in Gleichung 2.1 eingesetzt, so ergibt sich für den Stoffstrom der Komponente i durch die Membran:

$$J_i = \frac{1}{3} \cdot d_p \cdot \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot \sqrt{\frac{8}{\pi \cdot R \cdot T \cdot M_i}} \cdot \frac{(p_{i,\text{Retentat}} - p_{i,\text{Permeat}})}{l} \quad [\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})] \quad (2.3)$$

Aus Gleichung 2.3 wird deutlich, dass Wasserstoff als das Gas mit der geringsten Molmasse bevorzugt durch die Poren transportiert wird. Der ideale Trennfaktor $\alpha_{i,j}$ einer binären Mischung lässt sich aus den Molmassen der zu trennenden Komponenten berechnen:

¹ z. B. $\lambda_{\text{Wasserstoff}} = 373 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Stickstoff}} = 247 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Ethylbenzol}} = 67 \text{ nm}$ bei $T = 650^\circ\text{C}$ und $p = 1 \text{ bar}$ [2.9]

$$\alpha_{i,j} = \sqrt{\frac{M_j}{M_i}} \quad \text{mit } M_i < M_j \quad [-] \quad (2.4)$$

Damit sind die erreichbaren Trennfaktoren² für die meisten technischen Anwendungen allerdings zu gering.

Wesentlich höhere Selektivitäten können erzielt werden, wenn der mittlere Porendurchmesser einer Membran zwischen den kinetischen Durchmessern der zu trennenden Molekülsorten³ liegt und somit der Molekularsiebeffekt (oft in Verbindung mit Adsorptionseffekten) genutzt werden kann. Gerade in diesem Bereich konnten in den letzten Jahren enorme Fortschritte durch die Herstellung von Membranen mit Porendurchmesser kleiner 1 nm erreicht werden. Probleme bereiten allerdings die Fertigung großer fehlerstellenfreier Membranflächen, die Kondensation der Komponenten in den Poren und die hohen Herstellungskosten [2.13, 2.14].

Poröse Membranen sind aus verschiedenen Materialien denkbar. Für technische Anwendungen bei Temperaturen unterhalb von etwa 200°C können organische Polymermembranen (z.B. Polysulfone, Polypropylen, Polyacrylnitril) verwendet werden. Temperaturstabile Membranen basieren auf anorganischen Materialien. Neben Vycor-Glas sind Keramikmembranen aus Aluminium-, Titan- oder Zirkonoxid mit einem Porendurchmesser bis herab zu etwa 1 nm kommerziell erhältlich. Mikroporöse Kohlenstoff-, Silika- und Zeolithmembranen mit Molekularsiebeigenschaften befinden sich im Stadium der Entwicklung [1.3, 1.7, 2.13 - 2.16].

2.2.2 Dichte Löslichkeitsmembranen

Die selektive Trennwirkung dichter Membranen beruht auf den unterschiedlichen Löslichkeiten und Diffusionsgeschwindigkeiten der eingesetzten Stoffe im Membranmaterial. Die Diffusion durch die Membran erfolgt in gelöster Form. Die Trennschärfe ist in der Regel größer als bei porösen Membranen. Der im Vergleich zu porösen Membranen höhere Transportwiderstand hat jedoch meist einen geringeren transmembranen Fluss zur Folge.

Ein vereinfachtes, aber oft ausreichendes Modell, um den Stofftransport durch eine dichte Membran zu beschreiben, ist ein Lösungs-Diffusionsmodell, das die Teilschritte Adsorption, Diffusion und Desorption beinhaltet. Meist gilt dabei die Annahme, dass sich die Adsorptions- und Desorptionsgleichgewichte schnell im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit einstellen. Die Diffusionsstromdichte J_i der Komponente i durch die Membran lässt sich dann wiederum mit Hilfe des 1. Fickschen Gesetzes beschreiben (siehe Gleichung 2.1). Da angenommen wird, dass an den Grenzflächen das Phasengleichgewicht herrscht, gilt zudem das Henry-Gesetz [2.17]:

² z. B. $\alpha_{\text{Wasserstoff,Propan}} = 4,7$, $\alpha_{\text{Wasserstoff,Ethylbenzol}} = 7,6$

³ z. B. $d_{\text{Kin,Wasserstoff}} = 2,89 \text{ \AA}$, $d_{\text{Kin,Propan}} = 4,30 \text{ \AA}$ [2.12]

$$c_i = K_{H,i} \cdot p_i \quad [\text{mol/m}^3] \quad (2.5)$$

Die Kombination des 1. Fickschen Gesetzes (Diffusion) mit dem Henry-Gesetz (Löslichkeit) führt für die Diffusionsstromdichte J_i durch eine dichte Löslichkeitsmembran zu:

$$J_i = \frac{D_{i,e} \cdot K_{H,i}}{l} \cdot (p_{i,\text{Retentat}} - p_{i,\text{Permeat}}) \quad [\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})] \quad (2.6)$$

Im Idealfall kann mit dichten Membranen die vollständige Abreicherung einer Komponente aus einer Gasmischung erzielt werden. Für Trennaufgaben bei niedrigen Temperaturen werden Membranen auf Polymerbasis verwendet. Die wichtigsten Polymere sind Polysiloxane, Polysulfone und Celluloseacetat. Für den Hochtemperaturbereich sind dichte keramische Festelektrolytmembranen kommerziell verfügbar. Eine große technische Bedeutung besitzt vor allem das oxidionenleitende yttriumstabilisierte Zirkonoxid, das beispielsweise in der Festelektrolytbrennstoffzelle (SOFC) oder zur Regelung von KFZ-Motoren (Lambda-Sonde) zum Einsatz kommt. Im Bereich keramischer Membranen werden zudem Perowskite intensiv untersucht, die sowohl Oxidionen als auch Elektronen leiten. Für hohe Temperaturen können auch dichte metallische Membranen genutzt werden. Zur Wasserstoffabtrennung eignen sich Membranen aus Palladium oder einer Palladiumlegierung, während Membranen auf Silberbasis für Sauerstoff durchlässig sind [1.3, 1.7, 2.18 - 2.20].

2.3 Palladiumbasierte Membranen zur Wasserstoffabtrennung bei hoher Temperatur

Das Palladium/Wasserstoff-System

Fast alle Metalle sind mehr oder weniger durchlässig für Wasserstoff. Abbildung 2.3 zeigt den Wasserstoffpermeabilitätskoeffizienten (siehe Gleichung 2.9) verschiedener Metalle als Funktion der Temperatur. Es ist zu sehen, dass z.B. Niob, Tantal oder Vanadium sehr hohe Werte aufweisen. Für einen längerfristigen Einsatz als Membran scheiden diese Metalle allerdings aus, da sich auf ihrer Oberfläche selbst bei sehr geringen Sauerstoffpartialdrücken rasch störende Oxidschichten bilden. Diese Oxide behindern die Adsorption und die Aufnahme des Wasserstoffs in das Metall, was letztendlich eine drastische Minderung des theoretisch möglichen Wasserstoffflusses durch die Membran auslöst [2.21]. Deshalb haben sich bisher Palladium und seine Legierungen (hauptsächlich Palladium/Silber) als Materialien der Wahl für eine Abtrennung von Wasserstoff aus Gasmischen bei Temperaturen über 300°C erwiesen. Palladium besitzt eine gute Oxidationsbeständigkeit kombiniert mit einer relativ hohen Wasserstoffpermeabilität. Die Gasdurchlässigkeit anderer Komponenten ist zu vernachlässigen. Nachteilig ist allerdings der hohe Preis des Palladiums, der die Membrankosten deutlich erhöht.

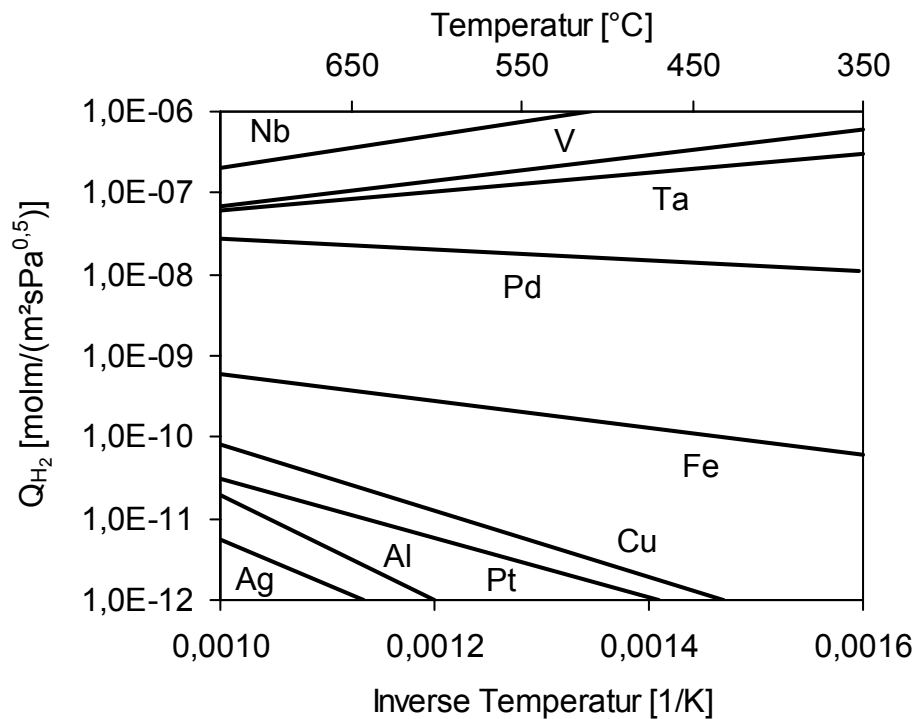


Abb. 2.3: H_2 -Permeabilitätskoeffizient Q_{H_2} verschiedener Metalle als Funktion der Temperatur [2.22]

Erste Untersuchungen zur Wasserstoffdiffusion durch Palladium wurden bereits 1866 von Thomas Graham durchgeführt [2.23]. Seit dieser Zeit wurde das Palladium/Wasserstoff-System ausführlich untersucht. Palladium absorbiert bei Raumtemperatur in etwa die 600-fache Menge seines Volumens an Wasserstoff. Unterhalb einer kritischen Temperatur von 300°C und Wasserstoffdrücken kleiner 2 MPa durchläuft Palladium einen Phasenübergang. Durch die Wasserstoffaufnahme bildet sich aus der wasserstoffarmen α -Phase eine koexistierende wasserstoffreiche β -Phase. Diese Phasenumwandlung verursacht eine beträchtliche Volumenzunahme des Metallgitters. Beispielsweise ist bei einem molaren Palladium/Wasserstoff-Verhältnis von 0,5 das Feststoffvolumen der β -Phase um etwa 10 % größer als das der α -Phase. Bei der Wasserstoffabgabe kommt es im Gegenzug zu einer Volumenkontraktion. Diese Zyklen führen zur sogenannten Wasserstoffversprödung. Dabei wird durch Spannungen im Metall das Palladium brüchig und letztendlich wird der Werkstoff zerstört [2.24 - 2.26].

James Hunter [2.27] zeigte, dass die Zulegierung von Silber die kritische Temperatur des Zweiphasengebiets deutlich absenkt. Ab einem Silberanteil von mehr als 20 Gew.-% liegt diese unter 25°C . Oberhalb der Raumtemperatur existiert damit nur eine einzige Lösungsphase, so dass die Gefahr einer Zerstörung der Membran durch den Phasenwechsel vermieden wird. Gleichzeitig kommt es bis zu einem Silberanteil von etwa 30 Gew.-% zu höheren Wasserstoffpermeationsraten. Das Maximum findet sich bei ca. 23 Gew.-% Silber. Der transmembrane Wasserstofffluss ist in diesem Bereich 1,7 - 1,8 Mal größer als der Wert durch reines Palladium [2.28].

Neben Palladium/Silber besitzen noch andere Legierungen wie beispielsweise Palladium/Kupfer, Palladium/Yttrium oder Palladium/Cer ähnlich gute oder sogar bessere Eigenschaften. So berichteten Hughes and Harris [2.29] von Palladium/Yttrium-Membranen mit 8 Gew.-% Yttrium, die bei 400°C eine 2,7-fach höhere Wasserstoffpermeabilität aufwiesen als vergleichbare Palladium/Silber-Membranen mit 25 Gew.-% Silber. Ein wesentliches Problem von Palladiumlegierungen mit Seltenerdmetallen wie Yttrium oder Lanthanoiden wie Cer ist allerdings ihre schwierige Verarbeitung, weshalb die Herstellung dieser Membranen aufwendig und demzufolge kostenintensiv ist.

In den 50er und 60er Jahren nahm die Fa. Union Carbide mehrere Pilotanlagen zur Gewinnung von reinem Wasserstoff (Wasserstoffreinheit = 99,99 - 99,999 %) aus Raffineriegasen mit Hilfe selbsttragender symmetrischer Palladium/Silber-Membranen in Betrieb [2.30]. Obwohl die Membranen in diesen Anlagen erfolgreich getestet wurden, konnte sich der Prozess großtechnisch nie durchsetzen. Die Membranen waren zu dick und deshalb der Wasserstofffluss zu niedrig. Die Kosten für das Palladium waren zu hoch. Heutzutage bietet beispielsweise noch die Fa. Johnson Matthey Laboranlagen zur Gewinnung von hochreinem Wasserstoff (Wasserstoffreinheit = 99,999999 %) mit selbsttragenden Palladium/Silber-Membranen an [2.31].

Palladiumschichten auf dichten Metallen

Grundvoraussetzung für ein erfolgreiches Membranverfahren zur Abtrennung von Wasserstoff bei hohen Temperaturen bleibt allerdings die Reduzierung der notwendigen Palladiummenge zur Kostensenkung, verbunden mit einer Steigerung des Wasserstoffflusses durch die Membran. Eine Möglichkeit dies zu erreichen besteht darin, preisgünstigere hochpermeable Metalle wie Niob, Tantal und Vanadium mit einer dünnen Schicht aus Palladium oder einer Palladiumlegierung zu versehen. Durch die Beschichtung dieser porenfreien Basismetalle kann die Oxidation der Metalloberfläche und somit die Erniedrigung der Wasserstoffpermeabilität verhindert werden.

Schon 1967 erhielten Markrides et al. [2.32] ein Patent, um Metalle der 5. Nebengruppe (Niob, Tantal, Vanadium) durch die Sputtertechnologie mit sehr dünnen Palladiumschichten ($d_{Pd} = 10 - 100 \text{ nm}$) zu versehen. Die so präparierten Membranen zeigten eine gute Oxidationsbeständigkeit und besaßen höhere Wasserstoffflüsse als vergleichbare Palladiummembranen mit identischer Dicke. Es stellte sich allerdings in späteren Arbeiten heraus, dass Temperaturen über 450°C bei dieser Membrankonfiguration zu intermetallischer Diffusion führen. Edlund et al. [2.33] berichteten in ihren Untersuchungen, dass bei einer Palladium-Vanadiummembran, die 90 Minuten einer Temperatur von 700°C ausgesetzt war, eine Wanderung von Palladium in das Vanadium und umgekehrt auftrat. Als Folge der Diffusion kam es zu einer drastischen Minderung der Wasserstoffpermeabilität. Um diese Membranen trotzdem bei höheren Temperaturen einsetzen zu können, ist eine zusätzliche nichtmetallische und wasserstoffpermeable Zwischenschicht als Diffusionsbarriere erforderlich. Beispielsweise konnten Edlund und seine Mitarbeiter nach dem Einbringen einer Diffusionssperrschicht aus porösem Aluminiumoxid zwischen dem Palladium und dem Vanadium keine Verringerung des trans-

membranen Wasserstofffluss mehr feststellen. Allerdings besteht wegen einer ausgesprochenen Anfälligkeit der Metalle der 5. Nebengruppe für die Wasserstoffversprödung ein weiteres Problem. So publizierten Buxbaum et al. [2.34] minimale Betriebstemperaturen für Tantal von 350°C und für Niob von 420°C, um eine Zerstörung der Membran zu vermeiden.

Palladiumschichten auf porösen Trägern

Ein weiterer Weg, die Dicke der palladiumbasierten Schicht zu verringern, ist der Einsatz von Metallkompositmembranen. Dieser Membrantyp besteht aus einer möglichst dünnen, dichten Trennschicht aus Palladium oder einer Palladiumlegierung, die auf einem asymmetrischen porösen Träger aufgebracht ist. In Abbildung 2.4 ist der prinzipielle Aufbau skizziert.

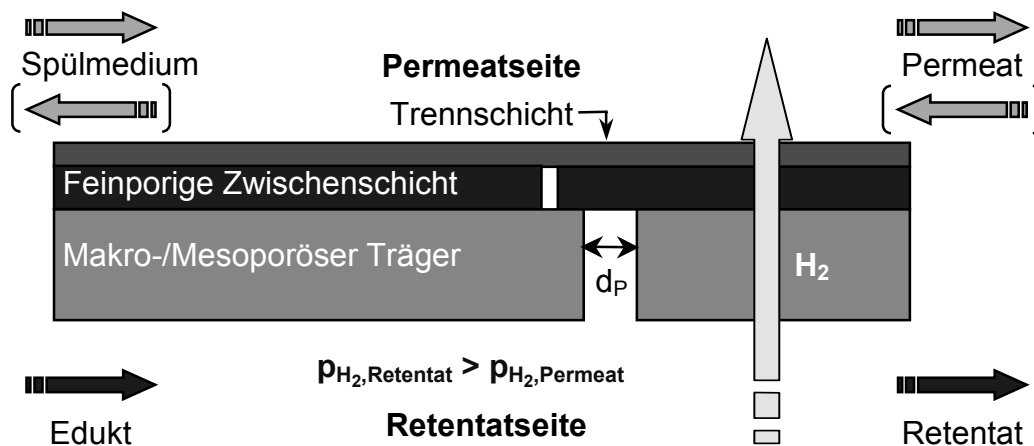


Abb. 2.4: Schema einer Metallkompositmembran

Als Träger der Metallkompositmembranen kommen vor allem scheiben- oder rohrförmige Mikrofiltrationsmembranen aus Glas, Keramik und Sintermetall in Betracht. Gläser und Keramiken haben den Vorteil, dass sie bis zu Porendurchmessern von etwa 1 nm in guter Qualität kommerziell erhältlich sind. Poröse Gläser besitzen allerdings eine begrenzte Temperaturstabilität bis etwa 450°C und scheiden für den Einsatz im Hochtemperaturbereich meist aus. Membranen auf Sintermetallbasis sind aus konstruktiver Sicht vorteilhafter. Bei hohen Temperaturen ist es beispielsweise schwierig, ein zufrieden stellendes Abdichtungskonzept für spröde Keramiken zu finden. Demgegenüber kann der Einsatz von Sintermetall zu intermetallischer Diffusion zwischen der wasserstoffselektiven Schicht und dem Träger führen. Um eine Verringerung der Wasserstoffpermeabilität mit zunehmender Betriebszeit zu vermeiden, wird deshalb eine nichtmetallische Zwischenschicht als Diffusionsbarriere notwendig. Nachteilig wirkt sich weiterhin die minderwertige Oberflächenqualität der metallischen Mikrofiltrationsmembranen aus. Im Vergleich zu porösen Keramiken ist die Oberfläche rauer, die Poren sind größer und wenig einheitlicher, weshalb die Beschichtung von Sintermetallträgern mit einer dünnen und fehlerstellenfreien Metallschicht in der Regel erschwert ist.

Zur Präparation von Metallkompositmembranen wurden bisher unterschiedlichste Techniken eingesetzt. Vor allem das Magnetron Sputtern, die Chemische Gasphasenabscheidung, die

stromlose und die elektrolytische Abscheidung aus der Flüssigphase wurden zur Herstellung dichter Metallschichten auf porösen Trägermaterialien untersucht. Auf einen detaillierten Überblick der verschiedenen Präparationsverfahren wird im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Umfangreiche Zusammenstellungen finden sich beispielsweise in [2.35, 2.36]. Es bleibt allerdings festzuhalten, dass sich bis dato noch kein Anbieter auf dem Markt findet, der Metallkompositmembranen kommerziell vertreibt.

Die Permeation von Wasserstoff durch eine Metallkompositmembran ist ein mehrstufiger Prozess und kombiniert folgende Transportmechanismen [2.8, 2.37]:

- Transport (Viskoser Fluss, Molekulare Gasdiffusion, Knudsendiffusion) der Gasmoleküle durch den porösen Träger an die Metalloberfläche
- Reversible, dissoziative Chemisorption von molekularem Wasserstoff auf der Palladiumoberfläche
- Reversibles Lösen von atomarem Oberflächenwasserstoff in den oberen Palladiumschichten
- Diffusion von atomarem Wasserstoff durch das Gefüge der Palladiumschicht
- Rekombination an und Desorption der Wasserstoffmoleküle von der Palladiumoberfläche

In der Regel ist der Einfluss des porösen Trägers auf den transmembranen Stoffstrom vernachlässigbar. Beträgt die Dicke der aufgetragenen Metallschicht mehr als etwa 50 μm , kann zudem davon ausgegangen werden, dass die Wasserstoffatome an der Metalloberfläche im Phasengleichgewicht mit der Gasphase stehen. Unter diesen Annahmen ist die Diffusion des atomaren Wasserstoffs langsam im Vergleich zu den anderen Teilschritten der Wasserstoffpermeation durch die Metallkompositmembran. Für die Konzentration des Wasserstoffs an der Metalloberfläche $c_{\text{H}_2,\text{k}}$ und den Wasserstoffpartialdruck in der angrenzenden Gasphase $p_{\text{H}_2,\text{k}}$ gilt das Gesetz nach Sieverts [2.38]:

$$c_{\text{H}_2,\text{k}} = K_{\text{S}} \cdot p_{\text{H}_2,\text{k}}^{0,5} \quad [\text{mol}/\text{m}^3] \quad (2.7)$$

Der Wert K_{S} dieser Gleichung stellt dabei eine Löslichkeits-Gleichgewichtskonstante für Wasserstoff in der Membran dar. Ausgehend vom 1. Fickschen Gesetz erhält man somit für die transmembrane Wasserstoffdiffusionsstromdichte J_{H_2} :

$$J_{\text{H}_2} = \frac{D_{\text{H}_2,\text{e}} \cdot K_{\text{S}}}{l} \cdot (p_{\text{H}_2,\text{Retentat}}^{0,5} - p_{\text{H}_2,\text{Permeat}}^{0,5}) \quad [\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})] \quad (2.8)$$

Das Produkt aus Diffusionskoeffizient $D_{\text{H}_2,\text{e}}$ und Sieverts-Konstante K_{S} wird dabei als Permeabilitätskoeffizient Q_{H_2} bezeichnet [2.39]:

$$Q_{\text{H}_2} = D_{\text{H}_2, \text{e}} \cdot K_{\text{S}} \quad [\text{mol} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{0,5})] \quad (2.9)$$

Der Exponent des Partialdrucks in Gleichung 2.8 lässt sich als Indikator für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt deuten. Der Wert 0,5 resultiert aus der Dissoziation des Wasserstoffs an der Metalloberfläche unter der Annahme, dass die Diffusion des atomaren Wasserstoffs durch das Metall allein geschwindigkeitsbestimmend ist. Diese Vereinfachung kann ihre Gültigkeit bei Verringerung der Metallschichtdicke verlieren, da dann der Anteil anderer Prozesse am Gesamttransportwiderstand größer wird. Adsorptions- und Desorptionseffekte, Wechselwirkungen mit anderen Gasen oder der Übergang und Austritt der Wasserstoffatome in das bzw. aus dem Metallgitter können den Wert des Exponenten bis hin zur Linearität erhöhen [2.40 - 2.42].

Aus Gleichung 2.8 wird darüber hinaus deutlich, dass als treibende Kraft für den Wasserstofffluss durch die Membran eine Wasserstoffpartialdruckdifferenz zwischen den beiden Seiten der Membran aufgebracht werden muss. Diese Triebkraft kann prinzipiell auf folgenden drei Wegen erreicht werden:

- Durch einen ausreichend hohen Druckunterschied zwischen der Retentat- und der Permeatseite
- Durch Verdünnung des auf die Permeatseite übergetretenen Wasserstoffs mit einem inerten Spülgas (z. B. Stickstoff)
- Durch Kopplung mit einer auf der Permeatseite ablaufenden wasserstoffverbrauchenden Reaktion (z. B. Oxidation des übergetretenen Wasserstoffs mit einem sauerstoffhaltigen Gemisch oder Kombination mit einer Hydrierung)

Der Wasserstofftransport durch die Metallschicht ist ein aktivierter Prozess. Unter der Annahme, dass der Exponent des Wasserstoffpartialdrucks der Gleichung 2.8 nicht von der Temperatur abhängt, lässt sich der Zusammenhang zwischen dem Permeabilitätskoeffizienten und der Temperatur über einen Arrheniusansatz beschreiben (siehe Gleichung 2.10). Für selbsttragende Palladiummembranen mit Schichtdicken größer 50 - 100 μm wurden bisher überwiegend Werte der Aktivierungsenergie im Bereich von 12 - 22 kJ/mol publiziert [2.24, 2.25, 2.40 - 2.42].

$$Q_{\text{H}_2} = Q_{\text{H}_2, 0} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{A}}}{R \cdot T}\right) \quad [\text{mol} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{0,5})] \quad (2.10)$$

3 Katalytische Dehydrierung gesättigter Kohlenwasserstoffe

3.1 Grundlagen

Verfahren zur katalytischen Dehydrierung gesättigter Kohlenwasserstoffe besitzen eine enorme wirtschaftliche Bedeutung. Sie dienen der Herstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, die wie beispielsweise Styrol oder Propen wichtige Kunststoffmonomere darstellen. Gleichung 3.1 wiederholt nochmals das allgemeine Reaktionsschema:



Die Reaktion ist endotherm, reversibel und läuft unter Volumenzunahme bei relativ hohen Temperaturen in der Gasphase ab. Die Umsetzung des gesättigten Kohlenwasserstoffs verläuft nicht vollständig, sondern lediglich bis zum thermodynamischen Gleichgewicht. Dabei benötigen kurzkettige Kohlenwasserstoffe in der Regel höhere Reaktionstemperaturen, um zufrieden stellende Umsatzgrade zu erreichen [3.1]. In Abbildung 3.1 ist der Gleichgewichtsumsatzgrad verschiedener Kohlenwasserstoff-Dehydrierungen in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur bei einem Reaktionsdruck von 1 bar zu sehen.

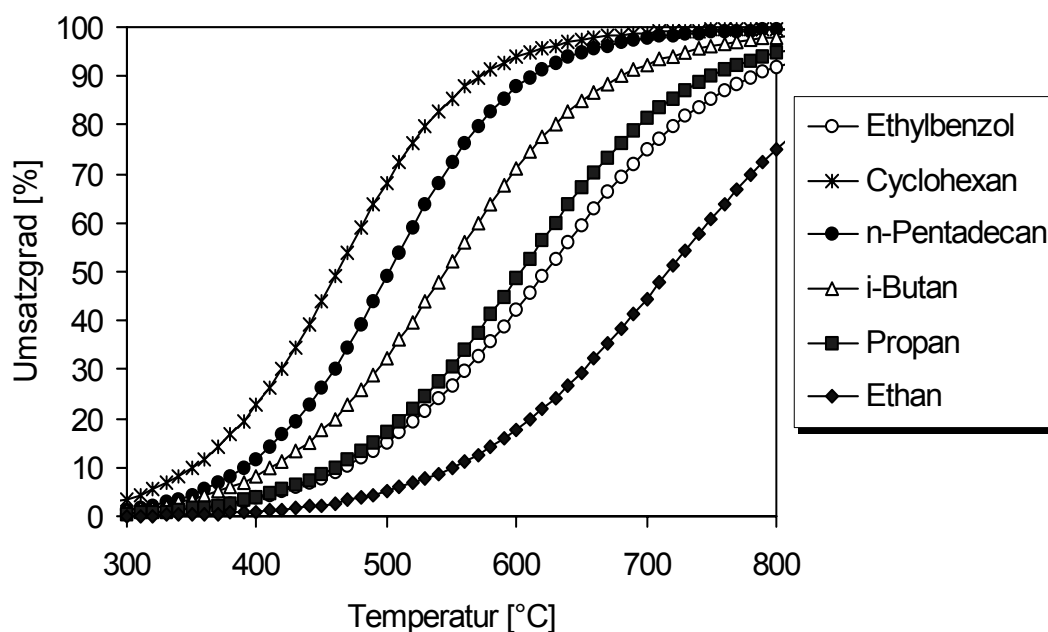


Abb. 3.1: Gleichgewichtsumsatzgrad einiger Dehydrierungsreaktionen als Funktion der Temperatur bei einem Druck von 1 bar (berechnet mit Aspen Plus, Version 10.0)

Um den Umsatzgrad von Dehydrierungsreaktionen zu steigern, sind vor allem folgenden Optionen möglich:

- *Erhöhung der Reaktionstemperatur und Verringerung des Reaktionsdrucks*
Der im Gleichgewicht erreichbare Umsatzgrad steigt mit zunehmender Temperatur und abnehmendem Druck (siehe Abbildung 3.2). Allerdings können diese Größen nicht beliebig verändert werden. Eine Temperaturerhöhung verstärkt die Bildung von Nebenprodukten und verursacht somit einen Ausbeuteverlust an gewünschtem Produkt. Verstärkte Koksablagerungen bei erhöhter Temperatur können außerdem zu einer beschleunigten Katalysatordeaktivierung führen. Die Erzeugung subatmosphärischer Drücke erfordert einen hohen apparativen und energetischen Aufwand und steigert damit die Produktionskosten.

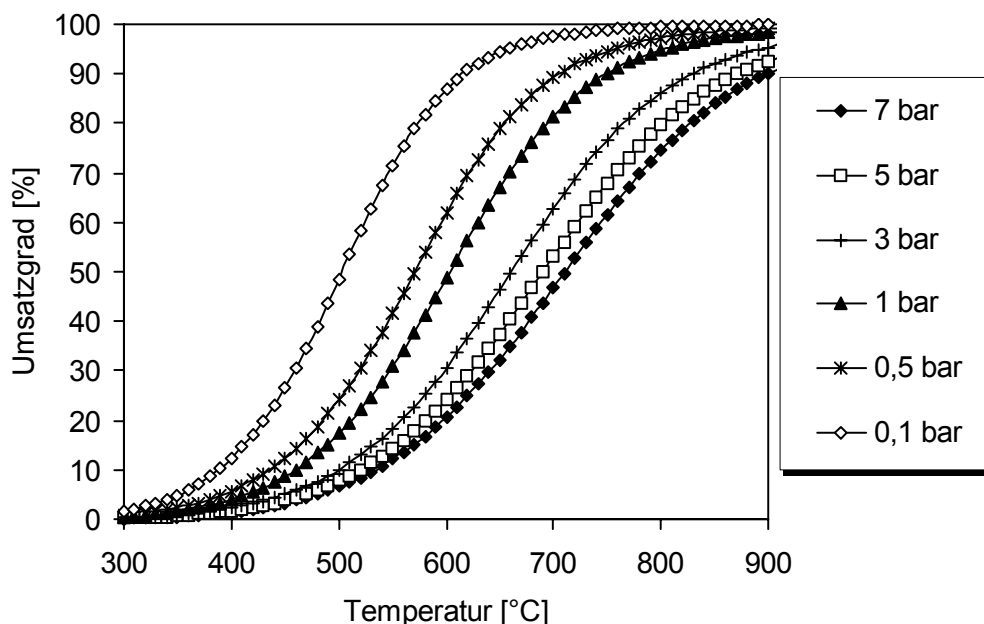


Abb. 3.2: Gleichgewichtsumsatzgrad der Propan-Dehydrierung als Funktion der Temperatur und des Drucks (berechnet mit Aspen Plus, Version 10.0)

- *Verdünnung der Reaktionsmischung*
In einigen industriell durchgeführten Dehydrierungen wird Wasserdampf oder Stickstoff dem Kohlenwasserstoff-Feed zugesetzt [3.1]. Unter anderem wird als Folge der damit erniedrigten Partialdrücke der erreichbare Gleichgewichtsumsatzgrad gesteigert (siehe Abbildung 3.3), jedoch nur unter Inkaufnahme weiterer Kosten, die durch die Bereitstellung, das Aufheizen und die Abtrennung der zusätzlichen Komponente entstehen.

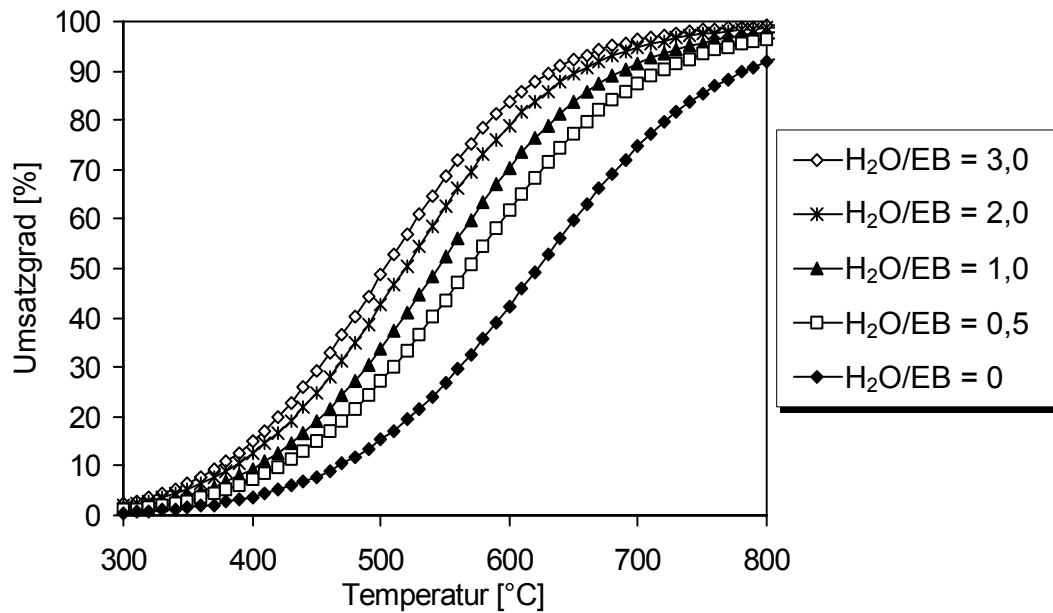


Abb. 3.3: Gleichgewichtsumsatzgrad der Ethylbenzol-Dehydrierung als Funktion der Temperatur bei unterschiedlichen H_2O/EB -Massenverhältnissen und einem Druck von 1 bar (berechnet mit Aspen Plus, Version 10.0)

- *Durchführung einer oxidativen Dehydrierung*

Bei der oxidativen Dehydrierung wird der gesättigte Kohlenwasserstoff durch die Zugabe von Sauerstoff in einer exothermen und irreversiblen Reaktion zu dem ungesättigten Kohlenwasserstoff und Wasser umgesetzt [3.2]:



Theoretisch kann durch dieses Verfahren der Vollumsatz des gesättigten Kohlenwasserstoffs erreicht werden. Es besteht allerdings das grundsätzliche Problem bei oxidativen Dehydrierungen, dass parallel zur gewünschten Reaktion auch die Totaloxidation des Kohlenwasserstoffs abläuft. Dies führt größtenteils zu deutlich verringerten Alkenausbeuten. Weiterhin können die Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff explosionsfähige Gemische bilden, was aus sicherheitstechnischer Sicht zumindest problematisch ist. Um diese Nachteile zu umgehen, wurden auch katalytische, elektrochemische und zyklische Redox-Verfahren ohne Anwesenheit von Gasphasensauerstoff als Prozessvarianten vorgeschlagen [3.2 - 3.5].

- *Durchführung der Dehydrierung in einem Membranreaktor*

Diese Verfahrensvariante ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit und wird noch ausführlich beschrieben. Allgemeine Informationen zur Durchführung einer Kohlenwasserstoff-Dehydrierung in einem Membranreaktor finden sich in Kapitel 4.4.

Im Folgenden wird der heutige Status der untersuchten Dehydrierungsreaktionen von Ethylbenzol zu Styrol und von Propan zu Propen vorgestellt.

3.2 Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol - Stand der Technik

Die heterogen katalysierte Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol ist ein seit Beginn der 30er Jahre großtechnisch durchgeführtes Verfahren mit enormer wirtschaftlicher Bedeutung. Im Jahr 2002 stieg der weltweite Styrolbedarf um 5,1 % auf etwa 22 Mio. to. Hiervon wurden mehr als 90 % über die Dehydrierung von Ethylbenzol hergestellt. Für die nächsten Jahre gehen die Analysten auch weiterhin von einer starken Styrolnachfrage aus. Sie prognostizieren eine Steigerung des weltweiten Bedarfs von 3 - 4,5 % pro Jahr [3.6].

Das technische Verfahren läuft üblicherweise bei Temperaturen von 540 - 650°C und Unterdruck in der Gasphase ab. Als Katalysatoren kommen seit den 50er Jahren Mischoxidsysteme zum Einsatz. Sie bestehen neben Eisenoxid und Kalium aus Chromoxid zur Stabilisierung und einer Vielzahl weiterer Metalloxide zur Steigerung der Aktivität und Selektivität. Die Massenanteile der Hauptkomponenten Eisenoxid und Kalium betragen etwa 80 und 10 %. Bei allen technischen Verfahren wird dem Ethylbenzol-Feed eine große Menge Wasserdampf zugesetzt (Steam/Oil: 1 - 2 kg_{Wasser}/kg_{Ethylbenzol}). Dieser erfüllt vor allem folgende Aufgaben [3.1, 3.2, 3.7, 3.8]:

- Wasserdampf ist unerlässlich für die Formierung der aktiven Katalysatorphase.
- Der überhitzte Wasserdampf dient der Zufuhr der benötigten Reaktionswärme.
- Wasserdampf ermöglicht die Vergasung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf dem Katalysator:



Damit wird die Katalysatordeaktivierung durch Verkokung verhindert.

- Die Verdünnung der Reaktionsmischung durch Wasserdampf senkt die Partialdrücke der einzelnen Komponenten und bewirkt somit eine Steigerung des im Gleichgewicht erreichbaren Umsatzgrads.
- Wasserdampf verhindert Crackreaktionen des Ethylbenzols.
- Wasserdampf dient zur Stabilisierung des Katalysators, da bei zu hohem Wasserstoffpartialdruck das Eisenoxid zu metallischem Eisen reduziert werden würde und infolgedessen der Katalysator seine Aktivität verlieren würde. Durch Wasserdampf als Oxidationsmittel kann der Oxidationszustand des Katalysators im erforderlichen Bereich gehalten werden.

Im Laufe der Jahrzehnte haben sich zwei Verfahrensvarianten zur industriellen Herstellung von Styrol aus Ethylbenzol durchgesetzt: Das von der DOW Chemical Co. entwickelte **adiabatische Verfahren**, das heutzutage meist in radial durchströmten Reaktoren durchgeführt wird und das in Rohrbündeln betriebene **isotherme Verfahren** der BASF AG. Bei der adia-

batischen Variante wird die erforderliche Reaktionswärme direkt durch überhitzten Wasserdampf zugeführt. Bei der isothermen Reaktionsführung erfolgt die Beheizung überwiegend über die Reaktorwand. Diese Technik besitzt den Vorteil, dass sie mit einem S/O-Verhältnis von etwa 1 weniger Wasserdampf benötigt als das adiabatische Verfahren (S/O: 1,5 - 2). Aufgrund höherer realisierbarer Kapazitäten beruhen dennoch etwa 75 % der großtechnischen Anlagen auf dem adiabatischen Prinzip. Bei mehrstufiger Fahrweise erreichen beide Prozesse Umsatzgrade bis 70 %. Die Styrolselektivität liegt generell oberhalb von 90 % [3.1, 3.9, 3.10].

Eine Weiterentwicklung der adiabatischen Technologie stellt der sogenannte SMART SM-Prozess von Lummus/UOP dar. In diesem Verfahren wird die Dehydrierung mit einer oxidativen Zwischenerwärmung kombiniert. Im Oxidationsschritt wird der während einer ersten Dehydrierung entstandene Wasserstoff selektiv mit Sauerstoff zu Wasser oxidiert. So wird einerseits die notwendige Wärme für eine nachfolgende zweite Dehydrierungsstufe bereitgestellt. Andererseits wird durch den Verbrauch des Wasserstoffs der Wasserstoffpartialdruck gesenkt und demzufolge das thermodynamische Gleichgewicht auf die Seite der Produkte verschoben. Damit kann in großtechnischen Anlagen der Umsatzgrad auf über 80 % gesteigert werden [3.1, 3.2].

Neben der eigentlichen Dehydrierungsreaktion laufen bei den erforderlich hohen Prozesstemperaturen eine Vielzahl weiterer Nebenreaktionen ab. Durch Dampf-Dealkylierung, thermische und katalytische Ethylbenzol-Dealkylierung oder Ethylbenzol-Hydrodealkylierung werden verschiedene Nebenprodukte gebildet. Als kondensierbare Komponenten entstehen neben Styrol auch Benzol und Toluol sowie in sehr geringen Mengen längerkettige Kohlenwasserstoffe. Das Reaktionsgas enthält außer Wasserstoff vor allem Methan, Ethan, Ethen sowie Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Als fester Rückstand scheiden sich geringe Mengen Koksablagerungen auf dem Katalysator ab [3.1, 3.2].

3.3 Dehydrierung von Propan zu Propen - Stand der Technik

Im Gegensatz zur Ethylbenzol-Dehydrierung fristet die katalytische Propan-Dehydrierung noch ein Schattendasein. Im Jahr 2000 wurden weltweit etwa 50,2 Mio. Tonnen Propen produziert. Hiervon wurden 70 % durch thermische Spaltung, 28 % durch katalytische Spaltung und nur 2 % über die Propan-Dehydrierung oder die Metathese von Buten und Ethen gewonnen [3.11]. Die beiden erstgenannten Prozesse dienen gleichzeitig der Herstellung anderer Olefine, vor allem von Ethen. Die Produktionsmengen dieser Alkene sind daher aneinander gebunden und nur in relativ engen Grenzen variierbar. Demgegenüber stieg der Bedarf an Propen im Jahr 2002 allerdings mit 5 % stärker an als die benötigte Menge Ethen (3,6 %). Die Prognosen für die nächsten Jahre gehen ferner davon aus, dass sich dieser Abstand vergrößern wird [3.12]. Aus wirtschaftlicher Sicht ist es meist unrentabel, die Produktionskapazitäten herkömmlicher Crackanlagen zu erhöhen, um mehr Propen zu erzeugen. So wird erwartet, dass ab dem Jahr 2005 zusätzliche Propenquellen benötigt werden, um den vorhergesagten

Bedarf zu decken. Als gezieltes Herstellungsverfahren hierfür bietet sich die heterogen katalysierte Propan-Dehydrierung an. Im Jahr 2002 beendete z.B. Lurgi für die Fa. BASF-Sonatrach-PropanChem S.A.¹ den Bau der weltweit bisher größten Anlage zur Propan-Dehydrierung in Tarragona/Spanien [3.13]. Mit einer Kapazität von 350.000 t/a arbeitet sie nach dem Oleflex-Verfahren der UOP. Eine Anlage nach dem Catofin-Verfahren von ABB Lummus Global mit einer geplanten Leistung von 450.000 t/a soll für die Fa. Saudi Polyolefins Co.² in Al-Jaubail/Saudi-Arabien Anfang 2004 die Produktion aufnehmen [3.14].

Der industrielle Prozess der Propan-Dehydrierung findet üblicherweise im Temperaturbereich von 550 - 650°C und bei leichtem Über- oder Unterdruck statt. Verschiedene Firmen haben bisher kommerziell erhältliche Verfahren entwickelt [3.1, 3.15 - 3.19]:

- UOP: Oleflex-Prozess
- ABB Lummus Global: Catofin-Prozess
- Linde AG: Linde-Prozess
- Uhde GmbH: STAR-Prozess³ (STAR: **S**tream **A**ctive **R**eforming)
- Snamprogetti/Yarsintez: FBD 3-Prozess (FBD: **F**luidized **B**ed **D**ehydrogenation)

Diese Verfahren unterscheiden sich vor allem in folgenden Punkten:

- *Reaktortyp und Wärmezufuhr*
Zum Einsatz kommen Festbett-, Bewegtbett- und Wirbelschichtreaktoren, die sowohl isotherm als auch adiabatisch betrieben werden.
- *Katalysatorsystem*
Es werden zwei Typen von Katalysatoren verwendet. Dies sind zum einen Platin-Zinn-Katalysatoren auf Trägermaterialien (vor allem α -, γ -Aluminiumoxid) und zum anderen Chromoxide auf Aluminium- oder Zirkonoxid.
- *Eduktverdünnung*
Zur Verringerung der Koksbildung wird Propan vor dem Eintritt in den Reaktor zum Teil mit Wasserstoff oder analog der Ethylbenzol-Dehydrierung mit Wasserdampf vermischt.

Während der Propan-Dehydrierung laufen noch verschiedene Nebenreaktionen wie beispielsweise Crackprozesse oder die Hydrogenolyse von Propan und Propen ab. Es entstehen vor allem Methan, Ethan, Ethen und Koks. Bei Einsatz von Wasserdampf bilden sich noch Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Neben den festen und gasförmigen Produkten treten zudem in geringerem Umfang kondensierbare höherkettige Kohlenwasserstoffe auf. Im Allgemeinen

¹ Joint Venture zwischen der BASF AG und dem algerischen Staatsunternehmen Sonatrach

² Joint Venture zwischen der Basell AG und der saudi-arabischen National Petrochemical Industrialization Co.

³ Prozess wurde von Phillips Petroleum Co. entwickelt und 1999 von der Uhde GmbH übernommen

kommt es zu einer Katalysatordeaktivierung durch die Koksablagerungen, weshalb auf die Dehydrierungsphase der Koksabbrand zur Wiederherstellung der Katalysatoraktivität folgt. In den großtechnischen Anlagen zur katalytischen Propan-Dehydrierung werden Umsatzgrade zwischen 30 und 60 % erzielt, bei Selektivitäten zu Propen oberhalb von 90 % [3.1, 3.15 - 3.19].

4 Die Verknüpfung von Membran und chemischer Reaktion im Membranreaktor

4.1 Grundlagen

Seit den 50er Jahren ist die Idee der Kopplung von chemischer Reaktion und Stofftrennung oder -zufuhr im Membranreaktor Gegenstand der Forschung [4.1]. In dieser Zeit wurden große Fortschritte auf dem Gebiet der Entwicklung von Polymermembranen erzielt. Aufgrund der begrenzten thermischen und chemischen Stabilität der Polymere fanden sich die ersten Anwendungen überwiegend im Bereich der Biotechnologie [4.2]. Erst die Entwicklung einigermaßen kostengünstiger und temperaturstabiler anorganischer Membranen in den letzten 10 - 20 Jahren hat der Forschung auf dem Gebiet der Membranreaktoren auch in anderen Anwendungen breite und interessante Perspektiven eröffnet [1.3, 1.6, 4.3].

Dabei gibt es mehrere Möglichkeiten, die Reaktionsführung durch den Einsatz von Membranen zu beeinflussen. Die Membran kann als Katalysatorträger, zur selektiven Eduktdosierung oder zur selektiven Produktabtrennung dienen [4.4, 4.5]. Verschiedenste Arbeitsgruppen haben sich in den letzten Jahren mit diesen Gebieten befasst. Allerdings hat trotz der Forschungsarbeit und regem Interesse seitens der Industrie, der Großteil der bisher vorgeschlagenen Verfahrenskonzepte nach wie vor das Stadium der industriellen Reife nicht erreicht.

Um die Vorteile des Membranreaktors für die jeweilige Anwendung optimal zu nutzen, gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Membranreaktoranordnungen, die sich grob in folgende Gruppen einteilen lassen [4.1, 4.5]: Der am meisten untersuchte Membranreaktor ist der sogenannte **Schütttschicht-Membranreaktor** (Packed-Bed Membrane Reactor). In dieser Variante nimmt die Membran nicht an der Reaktion teil, sondern dient lediglich der Stoffabtrennung oder -zufuhr. Der Katalysator ist als konventionelles Festbett an der Innen- oder Außenseite der Membran platziert. Analog verhält es sich mit dem sogenannten **Wirbelschicht-Membranreaktor** (Fluidized-Bed Membrane Reactor), in dem das Katalysatorfestbett durch eine Wirbelschicht ersetzt wird. Von einem **katalytischen Membranreaktor** (Catalytic Membrane Reactor) im engeren Sinn spricht man, wenn die Membran neben der Aufgabe des Stofftransports auch noch als Katalysator fungiert. Dabei kann die Membran selbst aus katalytisch aktivem Material bestehen und/oder mit einem Katalysator versehen sein. Liegt zudem eine Katalysatorschüttung oder eine Katalysatorwirbelschicht an der Innen- oder Außenseite der Membran an, handelt es sich um einen **katalytischen Schütttschicht-Membranreaktor** (Packed-Bed Catalytic Membrane Reactor) oder um einen **katalytischen Wirbelschicht-Membranreaktor** (Fluidized-Bed Catalytic Membrane Reactor).

4.2 Membranen als Katalysatorträger

Wie soeben erwähnt wurde, wirkt bei diesem Konzept die Membran neben der Stoffabtrennung oder -zufuhr zusätzlich katalytisch. Diese Variante eines Membranreaktors ist vor allem für feststoffkatalysierte Gas/Flüssig-Reaktionen von großem Interesse. Abbildung 4.1 zeigt das Schema eines sogenannten katalytischen Diffusors für solch eine Dreiphasenreaktion. Der Katalysator wird bei diesem Prinzip in die feinporige Schicht einer asymmetrischen porösen Membran eingelagert. Durch diese wird die Gasphase von der Flüssigphase getrennt. Dazu befindet sich das Gas auf der grobporigen Seite der Membran und die Flüssigkeit wird von der gegenüberliegenden Seite zugeführt. Aufgrund der Kapillarkraft dringt sie in die Poren der katalytisch aktiven Schicht ein. Auf der Gasseite wird ein Druck aufgebracht, der über dem Bubble-Point des grobporigen Trägers und unter dem der katalytischen Schicht liegt. Unter diesen Bedingungen stellt sich die Gas/Flüssig-Phasengrenzfläche in der Membran, am Übergang vom grobporigen Träger zur feinporigen, katalytisch aktiven Schicht ein. An dieser Grenzfläche kommt es zu einem sehr effektiven Kontakt zwischen der Gas- und der Flüssigphase sowie dem Katalysator. Verglichen mit einem konventionellen Slurry-Reaktor wird durch den Einsatz der Membran der Stoffaustausch intensiviert, die Diffusionseinflüsse werden limitiert. Das Gas muss nicht durch die Flüssigkeit zur Reaktionszone transportiert werden. Durch die Immobilisierung des Katalysatorsystems in der Membran, ist zudem keine Abtrennung des pulverförmigen Katalysators aus der Reaktionslösung mehr notwendig [4.6].

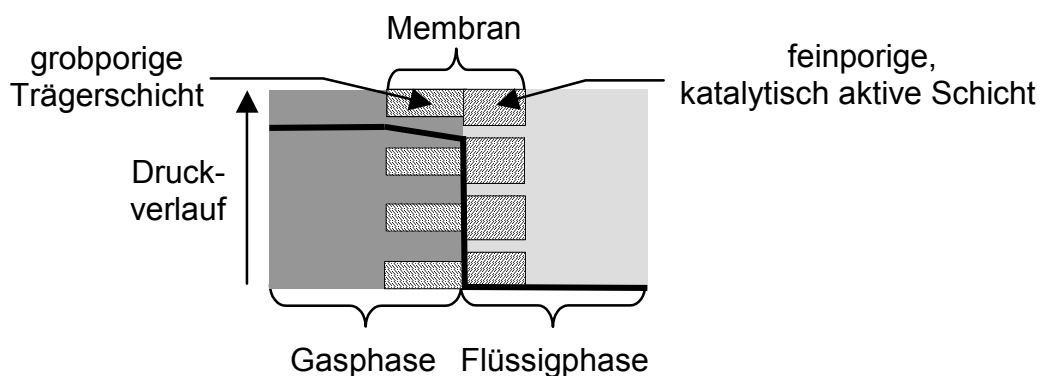


Abb. 4.1: Prinzipskizze eines katalytischen Diffusors

4.3 Membranen zur Dosierung eines Edukts

Während im konventionellen Festbettreaktor die Konzentration der Edukte meist kontinuierlich vom Eintritt zum Austritt sinkt, können bei Einsatz einer Membran die Reaktanden über die gesamte Länge der Reaktionszone verteilt zudosiert werden. Somit ist es möglich, die Konzentrationsverteilung im Reaktor besser zu kontrollieren. Die Vorteile, die hieraus resultieren können, werden im Folgenden am Beispiel der Synthese von Maleinsäureanhydrid (MSA) kurz erläutert [4.7 - 4.9].

MSA ist ein wichtiges organisches Zwischenprodukt für Polyesterkunststoffe und wird hauptsächlich durch die partielle Oxidation von n-Butan hergestellt. Die Reaktion wird technisch meist in Rohrbündelreaktoren an festen Vanadiumpyrophosphat-Katalysatoren durchgeführt. Dabei werden Butan und Sauerstoff dem Reaktor am Eintritt gleichzeitig zugeführt, was zu folgenden Konsequenzen für das konventionelle Verfahren führt:

- Die Ausbeute liegt selten über 60 %, da über konkurrierende Parallel- und Folgereaktionen Butan und MSA zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid weiterreagieren:

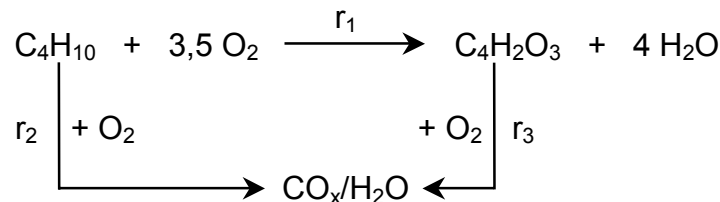


Abb. 4.2: Vereinfachtes Reaktionsschema der partiellen Oxidation von n-Butan zu MSA

- Es werden nur sehr niedrige Butankonzentrationen eingesetzt (ca. 2 % C_4H_{10} in Luft), da Butan/Sauerstoff-Gemische leicht entzündlich sind.
- Die Reaktion ist hoch exotherm und deshalb mit einer starken Wärmeentwicklung verbunden. Es können Zonen mit sehr hoher Temperatur entstehen, in denen die Totaloxidation bevorzugt abläuft und in denen die Gefahr des thermischen Durchgehens der Reaktion besteht.

Im Gegensatz zur Zugabe der Reaktanden am Reaktoreintritt kann durch die kontrollierte Zufuhr des Sauerstoffs entlang der gesamten Reaktorlänge über die Membran eine gleichmäßig niedrige Sauerstoffkonzentration erreicht werden. Hieraus ergeben sich nachfolgende Prozessverbesserungen:

- Da die Reaktionsgeschwindigkeiten der Totaloxidationen von Butan (r_2) und MSA (r_3) in der Regel eine höhere Ordnung bezüglich Sauerstoff aufweisen als die Hauptreaktion, erhält man im Membranreaktor bei einem geringeren Sauerstoffpartialdruck eine höhere Selektivität zu MSA.
- Im Membranreaktor können insgesamt höhere Butan/Sauerstoff-Konzentrationen realisiert werden, da sich das Reaktionsgemisch aufgrund des konstant niedrigen Sauerstoffgehalts unterhalb seiner Zündgrenzen befindet. So gelang es Mallada et al. [4.9] die Butan/Sauerstoff-Konzentration um 700 % durch Einsatz eines Membranreaktors zu steigern.
- Das axiale Temperaturprofil wird vereinheitlicht, somit werden sehr heiße Temperaturzonen und ein thermisches Durchgehen der Reaktion verhindert.

Ein weiteres Beispiel, in dem eine Eduktdosierung über eine Membran von Vorteil ist, wurde von Niwa et al. [4.10] beschrieben. Die Autoren berichteten über die direkte Hydroxilierung von Benzol zu Phenol mit dem Oxidationsmittel Sauerstoff in einem Membranreaktor. In ihren Untersuchungen wurde auf der Reaktionsseite ein gasförmiges Benzol/Sauerstoff-Gemisch zugegeben und über eine Palladium-Kompositmembran Wasserstoff hinzudosiert. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben wurde, liegt der Wasserstoff an der Palladiumoberfläche atomar vor. Dieser kann mit Sauerstoff über mehrere Stufen zu einer aktiven, elektrophilen Sauerstoffspezies reagieren, die dann wiederum Benzol zu Phenol umsetzt. Während beim konventionellen Verfahren, selbst bei Umsatzgraden $< 5\%$, nur geringe Selektivitäten zu Phenol unterhalb von 40% erzielt werden, erreichten Niwa und seine Mitarbeiter im Membranreaktor Umsatzgrade bis 16% , mit Selektivitäten zu Phenol von über 80% .

4.4 Membranen zur Abtrennung eines Produkts

Ein Ziel beim Einsatz einer Membran zur Abtrennung eines Reaktionsprodukts aus der Reaktionszone kann die Steigerung der Selektivität im Vergleich zu klassischen Reaktoren sein. Beispielsweise lassen sich im Membranreaktor bei Folge- oder Parallelreaktionen durch Entfernung des gewünschten Zwischen- oder Endprodukts höhere Ausbeuten erzielen [4.11]. Hauptanwendungsgebiet für Membranreaktoren zur Produktentfernung sind aber gleichgewichtslimitierte Reaktionen, um den Umsatzgrad über den in einem konventionellen Reaktor maximal erreichbaren Gleichgewichtswert hinaus zu steigern. Letzteres wird im Folgenden am Beispiel der Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol veranschaulicht. Der während der Dehydrierung produzierte Wasserstoff wird dabei über eine wasserstoffselektive Membran aus dem Reaktionsraum abgeführt.

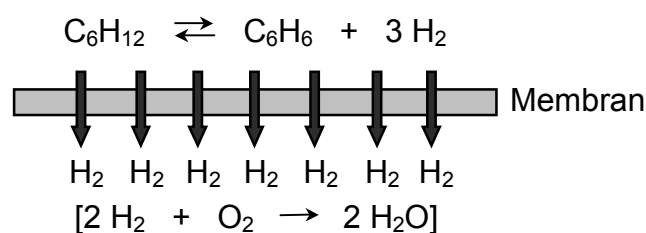


Abb. 4.3: Prinzip eines Membranreaktors zur Steigerung des Umsatzgrads am Beispiel der Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol

Die Reaktion wird bei einer für Kohlenwasserstoff-Dehydrierungen relativ geringen Temperatur durchgeführt. Der Gleichgewichtsumsatzgrad beträgt bei 200°C etwa 20% . Vernachlässigt man Nebenreaktionen und eine mögliche Adsorptionshemmung des Katalysators durch die Kohlenwasserstoffe, so lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Cyclohexan-Dehydrierung meist durch folgenden Geschwindigkeitsansatz beschreiben:

$$r = k \cdot \left(p_{\text{C}_6\text{H}_{12}} - \frac{p_{\text{C}_6\text{H}_6} \cdot p_{\text{H}_2}}{K_p} \right) \quad [\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})] \quad (4.1)$$

wobei K_p die Gleichgewichtskonstante der Reaktion bezeichnet.

Aus der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung wird deutlich, dass durch eine Wasserstoffabtrennung aus der Reaktionsmischung (entspricht einer Erniedrigung des Wasserstoffpartialdrucks) die Geschwindigkeit der Rückreaktion abnimmt und es somit zu einer beschleunigten Benzolbildung kommt. Wird genügend Wasserstoff entfernt, kann dies zu einem Umsatzgrad führen, der über dem im Gleichgewicht zu erwartenden Wert liegt.

In den Arbeiten von Itoh et al. [4.12] wurde beispielsweise gezeigt, dass es im Membranreaktor möglich ist, Cyclohexan nahezu komplett zu Benzol umzusetzen, wenn die Verweilzeit hinreichend hoch gewählt wird, um den erzeugten Wasserstoff in ausreichendem Maße abzutrennen. In den Untersuchungen konnte der Umsatzgrad durch den Einsatz einer selbsttragenden Palladium/Silber-Membran bei 200°C und sehr geringen Durchsätzen auf 99,7 % gesteigert werden ($X_{\text{Gleichgewicht}} = 19,7 \%$).

Unter der Voraussetzung, dass der verwendete Katalysator eine ausreichend hohe Aktivität besitzt, bietet ein Membranreaktor zudem die Möglichkeit, gleichgewichtslimitierte Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen als im konventionellen Verfahren durchzuführen. Durch die Verhinderung der Rückreaktion können im Membranreaktor trotzdem vergleichbare oder sogar höhere Umsatzgrade erzielt werden. Die milderen Reaktionsbedingungen führen dabei zu einem geringeren Anteil an Nebenprodukten und zu einer verlangsamten Desaktivierung des Katalysators. Die Selektivität zu dem erwünschten Produkt nimmt zu und die Standzeit des Katalysators wird verlängert.

Um die Effizienz des Membranreaktors noch zu steigern, kann die erwünschte Umsetzung mit einer zweiten Reaktion auf der Permeatseite gekoppelt werden. Wird z.B. der übergetretene Wasserstoff oxidiert, kann die bei der exothermen Verbrennung freiwerdende Reaktionswärme genutzt werden, um die für die endotherme Dehydrierung notwendige Energie zu liefern. Da der Wasserstofffluss durch die Membran mit der transmembranen Wasserstoffpartialdruckdifferenz zunimmt (siehe Kapitel 2.2 und 2.3), wird bei einer vollständigen Oxidation (d.h. $p_{\text{H}_2, \text{Permeat}} = 0$) zusätzlich die maximal mögliche Triebkraft für die Wasserstoffpermeation erreicht.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol und von Propan zu Propen in einem wasserstoffselektiven Schütttschicht-Membranreaktor untersucht. Die wichtigsten Erkenntnisse bisher veröffentlichter experimenteller Arbeiten über Membranreaktoren für diese zwei Reaktionssysteme werden im Folgenden zusammenfassend vorgestellt.

4.5 Literaturergebnisse zum Einsatz von Membranreaktoren für die Ethylbenzol-Dehydrierung

Der Einsatz von Membranreaktoren im Labor zur Wasserstoffentfernung bei der Ethylbenzol-Dehydrierung zur Steigerung von Umsatzgrad bzw. Styrolausbeute lässt sich bis in die 80er Jahre zurückverfolgen. Neben theoretischen Arbeiten [4.13 - 4.18] haben sich verschiedene Forschungsgruppen experimentell mit dieser Thematik beschäftigt, vorwiegend unter Verwendung meso- und mikroporöser Keramikmembranen mit Knudsen-Selektivität. In jüngster Zeit finden sich auch Publikationen zu Metallkomposit- und Zeolithmembranen. In der nachfolgenden Zusammenstellung bezeichnet die:

$$\text{WHSV} = \frac{\dot{m}_{\text{EB}}}{m_{\text{Katalysator}}} \quad [1/\text{h}] \quad (4.2)$$

das Verhältnis aus dem Massenstrom von Ethylbenzol zur Katalysatormasse (**Weight Hourly Space Velocity**) und die:

$$\text{LHSV} = \frac{\dot{V}_{\text{EB}}}{V_{\text{Katalysator}}} \quad [1/\text{h}] \quad (4.3)$$

das Verhältnis aus dem Volumenstrom von Ethylbenzol zum Katalysatorvolumen (**Liquid Hourly Space Velocity**).

Allen Untersuchungen gemein war das Katalysatorsystem. Zur Anwendung kamen kommerzielle oder selbstsynthetisierte¹ kaliumdotierte Eisenoxidkatalysatoren. Die zur Wasserstoffentfernung aus dem Reaktionsraum notwendige Wasserstoffpartialdruckdifferenz zwischen den beiden Seiten der Membran wurde in den verschiedenen Arbeiten durch ein inertes Spülgas auf der Permeatseite und/oder eine transmembrane Druckdifferenz erreicht.

Ein erstes umfassendes Patent zur Dehydrierung verschiedener Kohlenwasserstoffe in Membranreaktoren (darunter auch Ethylbenzol) wurde 1986 von Bitter [4.20] angemeldet. In dem dabei vorgeschlagenen Konzept eines in drei Zonen unterteilten Hybridmembranreaktors findet die Dehydrierung zunächst im konventionellen Festbett statt, idealerweise bis zum thermodynamischen Gleichgewicht. Es schließt sich eine zweite Dehydrierungsstufe, jetzt aber in einem Schüttschicht-Membranreaktor, an. Zur Wasserstoffabtrennung in dieser Stufe sind asymmetrische poröse Keramikmembranen mit einem Porendurchmesser der feinporigen Schicht zwischen 3 und 50 nm vorgesehen. Die niedrige Trennselektivität dieser Membranen verursacht allerdings einen hohen Verlust an Kohlenwasserstoffen auf die Permeatseite. Deshalb wird das anfallende kohlenwasserstoffreiche Permeat in einer dritten Zone abermals in einem Festbett „nach-dehydriert“.

¹ Wu et al. [2.9, 4.19]

In einem in diesem Patent aufgeführten Beispiel zur Ethylbenzol-Dehydrierung postulierte Bitter, bei Einsatz von Rohrmembranen mit einem Porendurchmesser von 10 nm, eine Umsatzgradsteigerung von 50,7 % bei konventioneller Festbettfahrweise (entspricht dem Gleichgewichtsumsatz) auf 65,2 % im Membranreaktor. Angenommene Reaktionsbedingungen für die Dehydrierungsstufen 1 und 2 waren ein Druck von 400 kPa bei 625°C, eine Raumgeschwindigkeit von 0,65 h⁻¹ (LHSV) und ein relativ niedriges S/O-Verhältnis von 0,7. Zur Erzeugung der notwendigen Triebkraft für die Wasserstoffentfernung sollte der Druck auf der Permeatseite 100 kPa betragen, unterstützt durch Zugabe von Wasser zur Senkung des Partialdrucks von Wasserstoff. Im Nach-Dehydrierungsschritt herrschte ebenfalls ein Druck von 100 kPa. Die restlichen Betriebsbedingungen der ersten beiden Reaktionsstufen blieben unverändert.

Die 15 %-ige Umsatzgradsteigerung ist in diesem Fall allerdings nur bedingt auf die Wasserstoffentfernung in der Membranreaktorstufe zurückzuführen. In der Nach-Dehydrierung führen die Druckerniedrigung und eine höhere Verdünnung der Reaktionsmischung durch das zusätzliche Wasser (S/O ≈ 1,3) zu einer Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts auf die Seite der Produkte (siehe Kapitel 3.1, Abbildung 3.2 und 3.3). Der Gleichgewichtsumsatzgrad steigt durch die Partialdruckerniedrigung von 50,7 % auf etwa 80 %. Da in dem Beispiel die Styrolausbeute aller drei Stufen zusammengefasst wurde, lag der Netto-Umsatzgrad des Verfahrens bei 65,2 %. Dieser Wert könnte vermutlich aber auch in einem einzigen, bei einem Druck von 100 kPa arbeitenden Rohrreaktor erzielt und übertroffen werden.

In den frühen 90er Jahren kamen dann poröse Membranen mit verbesserten Trenneigenschaften auf den Markt, die zunächst von Tiscareno-Lechuga et al. [4.21] in einem Schütt-schicht-Membranreaktor für die Ethylbenzol-Dehydrierung untersucht wurden. Die eingesetzten Rohrmembranen bestanden aus einem mehrschichtigen grobporigen Grundkörper aus α -Aluminiumoxid und einer feinporigen Deckschicht aus γ -Aluminiumoxid mit einem mittleren Porendurchmesser von 5 nm. Die Dehydrierungsexperimente wurden bei 555 und 602°C durchgeführt. Die WHSV lag bei niedrigen Werten von 0,1 - 0,25 h⁻¹, das S/O-Verhältnis bei 1,5 und der Druck betrug auf beiden Seiten der Membran 110 - 120 kPa. Zur eigentlichen Reaktionsmischung aus Wasser und Ethylbenzol wurde Stickstoff zur weiteren Verdünnung zugegeben. Stickstoff wurde zudem auf der Permeatseite als Spülgas verwendet.

In diesen Experimenten gelang es den Autoren nicht, den Umsatzgrad durch Einsatz der Membran über das thermodynamische Gleichgewicht zu steigern. Bei einer Temperatur von 555°C und einer WHSV von 0,25 h⁻¹ lag der Wert mit 32 % ($S_{\text{Styrol}} = 95$ %) deutlich unterhalb des Gleichgewichtsumsatzgrads ($X_{\text{Gleichgewicht}} = 63,2$ %). Die Autoren begründen dies mit der geringen Katalysatoraktivität und mit einem Ethylbenzolverlust auf die Permeatseite von bis zu 25 %. Durch Verringerung der WHSV auf 0,1 h⁻¹ konnte bei 602°C mit einem Umsatzgrad von 80 % ($S_{\text{Styrol}} = 88$ %) der Gleichgewichtswert von 85,4 % nahezu erreicht werden. Im Gegensatz zu dem Versuch bei 555°C traten maximal etwa 5 % des Ethylbenzols auf die Permeatseite über, was auf eine verbesserte Trennwirkung der Membran aufgrund einer verstärkten Verblockung der Membranporen durch Koksablagerungen zurückgeführt wurde. Diese

Verkokung verursachte allerdings sowohl bei 555°C als auch bei 602°C mit zunehmender Reaktionsdauer eine merkliche Verringerung des transmembranen Stoffstroms. Bei 602°C fanden sich zu Beginn der Reaktion etwa 50 % des produzierten Wasserstoffs auf der Permeatseite wieder, während nach 70 Stunden nur noch 5 % im Permeat nachgewiesen wurden. Dabei zeigte sich kein Einfluss der Menge an abgetrenntem Wasserstoff auf den Umsatzgrad, d. h. die Wasserstoffentfernung besaß entweder keine messbare Auswirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit oder die gewonnene Beschleunigung wurde durch andere Effekte wie z. B. eine verstärkte Produktadsorption am Katalysator kompensiert.

Gallaher et al. [4.22], Wu et al. [2.9, 4.19] und Becker et al. [4.23] verwendeten in ihren Arbeiten zur Ethylbenzol-Dehydrierung im Membranreaktor vergleichbare Membranen. Die eingesetzten Einkanalrohre besaßen einen Innendurchmesser von 7 mm und einen Außendurchmesser von 10 mm. Sie bestanden aus einer trennaktiven Schicht aus γ -Aluminiumoxid mit einem mittleren Porendurchmesser von 4 nm, aufgebracht auf einem asymmetrischen grobporösen Träger aus α -Aluminiumoxid.

Gallaher et al. [4.22] verglichen die Effizienz einer Kombination aus Festbett und nachgeschaltetem Schütttschicht-Membranreaktor mit der eines zweistufigen Rohrreaktors. Die Ethylbenzol-Dehydrierung wurde bei Temperaturen von 530 - 610°C und einem Druck von 135 kPa untersucht. Das S/O-Verhältnis betrug 1,5, die Raumgeschwindigkeit lag bei 0,4 h⁻¹ (LHSV) und das Wasser/Ethylbenzol-Ausgangsgemisch wurde zusätzlich mit Stickstoff verdünnt (molares Stickstoff/Ethylbenzol-Verhältnis: 9). Stickstoff wurde auf der Permeatseite bei 110 kPa auch als Spülgas eingesetzt.

Verglichen mit dem zweistufigen Festbettreaktor führte die Wasserstoffabtrennung im Membranreaktor zu einer moderaten Steigerung der Styrolausbeute um 4 - 7 %. Beispielsweise wurde bei 575°C im Membranreaktor eine Ausbeute von 72 % erreicht ($X_{\text{Festbett}} = 65 \%$). Die Styrolselektivität lag bei 94 % ($S_{\text{Festbett}} = 95 \%$). Wie schon Tiscareno-Lechuga et al. [4.21] berichteten Gallaher et al. [4.22] über Schwierigkeiten durch Koksablagerungen. Die verwendete Membran zeigte vor der Dehydrierung eine transmembrane Wasserstoffflussdichte von 70 m³/(m²·h·bar). Die Verkokung unter Reaktionsbedingungen verursachte zunächst eine stetige Abnahme des Wasserstoffstroms durch die Membran bis nach ca. 40 Stunden ein stationärer Wert von etwa 2 m³/(m²·h·bar) erreicht wurde. Begründet wurde diese Stagnation durch die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen der Koksbildung und der Koksentfernung durch die Anwesenheit des Wasserdampfs.

Wu et al. [2.9, 4.19] untersuchten die Ethylbenzol-Dehydrierung im Temperaturbereich zwischen 600 und 640°C an selbstsynthetisierten Katalysatoren in einem Schütttschicht-Membranreaktor. Auch in ihren Untersuchungen diente als Feed eine Wasser/Ethylbenzol/Stickstoff-Mischung. Das S/O-Verhältnis lag mit 0,1 - 0,65 niedriger als in den großtechnischen Anlagen und die Raumgeschwindigkeit betrug etwa 0,25 h⁻¹ (WHSV). Der Druck auf der Retentatseite wurde zwischen 105 und 160 kPa variiert und auf der Permeatseite mit etwa 105 kPa konstant gehalten.

Versuche im Rohrreaktor zeigten zunächst Probleme mit den selbstsynthetisierten Katalysatoren. Verglichen mit kommerziellen Katalysatorsystemen zur Ethylbenzol-Dehydrierung ergaben sich zum Teil erheblich geringere Umsatzgrade. Jedoch konnte das Ziel, den Umsatzgrad und die Styrolausbeute durch den Membranreaktor zu erhöhen, erreicht werden. Der Umsatzgrad von Ethylbenzol im Membranreaktor stieg bei Einsatz des Katalysators mit der höchsten Aktivität bei 600°C von 15 % (Festbett) auf 42 % und bei 640°C von 48 % (Festbett) auf 65 %. Die Styrolselektivität lag bei 600°C sowohl im Festbett als auch im Membranreaktor bei 94 %. Bei 640°C betrug sie im Festbett 87 % und stieg im Membranreaktor auf 91 %. Allerdings wurden nur etwa 10 % des Wasserstoffs aus der Reaktionsmischung entfernt. Es fand zudem keine selektive Abtrennung statt. Der Anteil von Ethylbenzol und Styrol auf der Permeatseite lag teilweise sogar oberhalb der Werte von Wasserstoff. Deshalb erscheint es etwas fraglich, ob die Umsatzgradsteigerung auf die Wasserstoffabtrennung zurückzuführen ist. Realistischer ist die Vermutung, dass eine Verdünnung der Reaktionsmischung durch das Spülgas den Umsatzgradgewinn auslöste. Da dem Ethylbenzol relativ wenig Wasser zugesetzt worden war, reichen schon geringe Mengen an Stickstoff aus, um den Umsatzgrad messbar zu erhöhen (siehe Kapitel 3.1, Abbildung 3.3).

Im Gegensatz zu den Erkenntnissen von Tiscareno-Lechuga et al. [4.21] und Gallaher et al. [4.22] offenbarten die Membranen unter Reaktionsbedingungen höhere Permeationsraten als zuvor in Permeationstests (z.B. für Stickstoff ca. 42 % höher). Die Autoren konnten beobachten, dass die hohen Temperaturen und die Anwesenheit von Wasser die Porengröße der Trennschicht in etwa verdoppelte. Durch eine Verringerung des Transportwiderstands erhöhte sich somit der Stoffstrom durch die Membran.

Becker et al. [4.23] verglichen die Vorhersagen theoretischer Modelle eines Schüttschicht-Membranreaktors (PBMR) und eines katalytischen Schüttschicht-Membranreaktors (PBCMR) mit experimentellen Ergebnissen. Für die Messungen mit den katalytisch aktiven Membranen wurden Metalloxide (vornehmlich Eisenoxid und Kaliumoxid) in die Poren der eingesetzten Keramikmembranen abgeschieden. Die Untersuchungen wurden bei etwa 600°C durchgeführt, das Wasser/Ethylbenzol-Reaktionsgemisch dabei mit Helium verdünnt. Helium wurde auch als Spülgas auf der Permeatseite verwendet.

In den Untersuchungen führten beide Verfahrensvarianten jeweils zu einer Umsatzgradsteigerung verglichen mit den Werten, die unter gleichen Bedingungen im Rohrreaktor erzielt wurden. Nicht überraschend erreichte die katalytisch aktive Membran den höchsten Umsatzgrad:

$$X_{\text{Rohrreaktor}} \approx 63 \% \quad \Longrightarrow \quad X_{\text{PBMR}} \approx 74 \% \quad \Longrightarrow \quad X_{\text{PBCMR}} \approx 84 \%$$

Allerdings ist bei diesen Ergebnissen zu beachten, dass der Effekt der Membran durch Probleme bei der Einstellung eines isothermen Temperaturprofils über die gesamte Reaktorlänge verstärkt wurde. Bei 300 mm Schüttungslänge fiel die Temperatur auf den letzten 50 - 100 mm teilweise um über 100°C ab. Es kommt daher in diesem Bereich zu einer Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts auf die Seite des Edukts und somit zu einer Verringerung

des bis zu dieser Stelle erzielten Umsatzgrads. Aufgrund der Wasserstoffentfernung läuft die Rückreaktion im Membranreaktor langsamer ab, der Temperatureffekt wirkt sich schwächer aus. Betrachtet man nur die ersten 200 mm des Reaktors, in denen der Temperaturabfall noch nicht so gravierend war, liegt nach Berechnungen von Becker et al. der Umsatzgrad im konventionellen Rohrreaktor bei 73 % und entspricht damit dem Gleichgewichtsumsatzgrad. Im Schüttschicht-Membranreaktor steigt der berechnete Umsatzgrad dann nur noch um 2 % auf 75 %.

Bei Einsatz eines Spülgases in einem Membranreaktor mit poröser Membran spielen zwei Faktoren eine entgegengesetzte Rolle. Einerseits steigt der Umsatzgrad durch Erhöhung der Spülgasmenge aufgrund einer beschleunigten Wasserstoffabtrennung. Andererseits fällt er durch immer höher werdenden Eduktverlust. Folglich existiert ein Optimum der Spülgasmenge für die jeweiligen Reaktionsbedingungen. Diese Thematik war der Schwerpunkt der Veröffentlichung von Yang et al. [4.24]. Als Membranen zur Wasserstoffabtrennung dienten poröse Aluminiumoxidrohre mit Wasserstoff/Stickstoff-Trennfaktoren zwischen 2,8 und 3,2². Die Messungen wurden im Temperaturbereich von 560 - 620°C und einer LHSV von 1 h⁻¹ durchgeführt. Dabei wurden zwei verschiedene Membranreaktorkonfigurationen auf ihre Eignung zur Umsatzgradsteigerung betrachtet.

Bei 620°C und einer optimierten Spülgasmenge von 200 ml/min konnten die Autoren den Umsatzgrad in einem Schüttschicht-Membranreaktor verglichen mit einem Festbettreaktor um 4 % steigern. Das Umsatzgradniveau wurde in der Publikation nicht angegeben. Der Ethylbenzolverlust auf die Permeatseite lag ohne Einsatz eines Spülgases bei 20 %. Er stieg bei einem Spülgasvolumenstrom von 300 ml/min auf 30 %. Temperaturen unterhalb von 620°C führten verstärkt zu Eduktverlusten, weshalb im Membranreaktor in diesem Bereich nur Umsatzgrade unterhalb des Festbetts erreicht wurden. Beispielsweise fanden sich bei 560°C und einem Spülgasvolumenstrom von 300 ml/min 60 % des Ethylbenzols im Permeat.

Der zweite eingesetzte Membranreaktor gliederte sich in drei Zonen. In der ersten Zone fand die Dehydrierung im konventionellen Festbett statt. Im Anschluss folgte ein Schüttschicht-Membranreaktor und in der letzten Stufe kam es wiederum zur Dehydrierung ohne Wasserstoffabtrennung. Diese Konfiguration führte bei 620°C und einer optimierten Spülgasmenge von 300 ml/min zu einem 11 %-igen Umsatzgradgewinn. In diesem Fall hielt sich der Ethylbenzolverlust mit 10 % in Grenzen.

Jiang et al. [4.25] setzten ebenfalls poröse Keramikmembranen in einem Schüttschicht-Membranreaktor ein. Die Membranen zeigten bei Raumtemperatur Wasserstoff/Stickstoff-Trennselektivitäten von 2,8 - 3,5. Die Untersuchungen wurden zwischen 560 und 600°C bei einer LHSV von 0,5 - 1 h⁻¹ und einem S/O-Verhältnis von 1,7 - 2,7 durchgeführt. Als Spülgas wurde Stickstoff verwendet.

² $\alpha_{\text{Wasserstoff,Stickstoff}}$ für Knudsendiffusion: 3,7

Eine maximale Umsatzgradsteigerung wurde bei 560°C, einer LHSV von 1 h⁻¹ und einem S/O-Verhältnis von 2,2 erreicht. Der Umsatzgrad erhöhte sich um beachtliche 21,5 % von 34 % (Festbett) auf 55,5 % (Membranreaktor), bei einer geringfügig verbesserten Selektivität. Der Umsatzgradgewinn fiel mit steigender Temperatur schwächer aus. Die Autoren begründeten dies mit einer verminderten Permeabilität der Membranen aufgrund der verstärkten Verkokung mit zunehmender Temperatur.

Mikroporöse geträgerte Eisen- und Aluminium-ZSM-5- sowie Silikalithmembranen in einem Schüttschicht-Membranreaktor zur Dehydrierung von Ethylbenzol wurden von Xiongfu et al. [4.26 - 4.28] beschrieben. Als Träger der Zeolithschichten wurden poröse Aluminiumoxidrohre verwendet. Die Membranen besaßen Trennfaktoren für Wasserstoff/Propan zwischen 6 und 25,8. Die Versuche fanden bei einer Temperatur von 600°C, einer LHSV von 1 h⁻¹ und einem S/O-Verhältnis von 1,7 statt. Auf der Permeatseite diente Stickstoff als Spülgas.

Auch diese Arbeitsgruppe konnte eine Umsatzgrad- und Ausbeutesteigerung durch den Membranreaktoreinsatz erreichen. Die besten Resultate lieferte eine Eisen-ZSM-5-Membran. Der Umsatzgrad stieg von 45 % (Festbettreaktor) auf 63 % (Membranreaktor). Die Selektivität erhöhte sich von 93 % (Festbettreaktor) auf 97 % (Membranreaktor). Die Autoren ließen allerdings nicht unerwähnt, dass die Membran durch den Eisengehalt schon selbst eine gewisse katalytische Aktivität besaß und somit zum Umsatzgradgewinn beitrug. Der Umsatzgrad fiel zudem mit zunehmender Betriebszeit. Begründet wurde die Abnahme mit der Zerstörung der Zeolithstruktur unter Reaktionsbedingungen und der damit verringerten Trennselektivität der Membran.

Aus den Publikationen der einzelnen Arbeitsgruppen bleibt zusammenfassend festzuhalten:

- Die Ergebnisse sind teilweise widersprüchlich und oft nicht genau nachvollziehbar. Fehlende Angaben erschweren häufig die Analyse der jeweiligen Artikel.
- Alle Autoren, Tiscareno-Lechuga et al. [4.21] ausgenommen, berichteten von Umsatzgradsteigerungen durch Einsatz poröser Membranen für die Ethylbenzol-Dehydrierung. Dies war im Temperaturbereich zwischen 530 und 640°C möglich. Die Wasserstoffentfernung führte teilweise zu leicht verbesserten Styrolselektivitäten.
- Zur Erzeugung der Triebkraft wurde meist ein Spülgas in Kombination mit einer Druckdifferenz zwischen der Retentat- und der Permeatseite eingesetzt.
- Ein Großteil der Experimente wurde unter idealisierten Bedingungen, d. h. geringen Raumgeschwindigkeiten und Inertgasverdünnung durchgeführt, so dass die Ergebnisse für den technischen Einsatz nur eine begrenzte Relevanz besitzen.
- Große Probleme bereitete vor allem die Beständigkeit der porösen Aluminiumoxid- und Zeolithmembranen unter den Reaktionsbedingungen der Ethylbenzol-Dehydrierung. Einige Autoren erwähnten eine verringerte Permeabilität durch Koksablagerungen, während andere die Anwesenheit von Wasser und die hohen Temperaturen für

eine Vergrößerung der Membranporen und damit für einen Anstieg des transmembranen Stoffstroms verantwortlich machten.

- Schwierigkeiten ergaben sich weiterhin durch die begrenzte Trennselektivität der porösen Membranen, da ein hoher Eduktverlust auf die Permeatseite einerseits zu niedrigeren Umsatzgraden führt. Andererseits verursacht die Verdünnung der Reaktionsmischung durch das Spülgas eine Partialdruckerniedrigung der einzelnen Spezies und damit eine Steigerung des Gleichgewichtsumsatzgrads. Aufgrund dieser Komplexität des Systems war es in den Untersuchungen oftmals problematisch den Effekt der Wasserstoffabtrennung auf das Reaktionssystem präzise zu erfassen.

Porenfreie Membranen besitzen nicht den Nachteil einer begrenzten Selektivität. Unter der Voraussetzung einer fehlerstellenfreien Schicht sind dichte metallische Membranen nur für Wasserstoff durchlässig. Palladiumbasierte Membranen zur Dehydrierung von Ethylbenzol wurden von Tagawa et al. [4.29], She et al. [4.30 - 4.32] und Quicker et al. [4.33, 4.34] untersucht.

Tagawa et al. [4.29] verwendeten für ihre Studien selbsttragende Palladium/Silber-Rohre und eine Palladium-Kompositmembran. Die Wandstärke der Membranrohre betrug 100 μm , die Palladiumschichtdicke der Kompositmembran 20 μm . Als Träger diente ein poröses Aluminiumoxidrohr. Präparationsmethode und Trennselektivität wurden nicht erwähnt. Reaktionsbedingungen waren Temperaturen von 380 - 575°C und ein S/O-Verhältnis von 1,95. Die Raumgeschwindigkeit war mit Werten von 0,02 - 0,05 h^{-1} (WHSV) sehr niedrig. Der Wasser/Ethylbenzol-Feedstrom wurde mit Helium verdünnt. Stickstoff wurde im Schüttschicht-Membranreaktor als Spülgas eingesetzt.

Als erste Erkenntnis dieser Untersuchung bleibt festzuhalten, dass der direkte Kontakt der Palladium/Silber-Membran mit dem Katalysator die Membran zerstörte. Erst das Einbringen eines Edelstahlnetzes zwischen dem Palladium/Silber-Rohr und dem Katalysatorsystem führte zu einem stabilen Verhalten. Bei einer Raumgeschwindigkeit von 0,03 h^{-1} (WHSV) kam es bei Temperaturen über 500°C zu Umsatzgraden, die etwa 5 % oberhalb der Werte im thermodynamischen Gleichgewicht lagen, was allerdings durch den geringen Durchsatz begünstigt war. Durch die hohe Verweilzeit konnte der erzeugte Wasserstoff durch das relativ dicke Palladium/Silber-Rohr noch schnell genug abtransportiert werden, um eine Umsatzgradsteigerung zu erzielen. Bei technisch relevanten Durchsätzen ($\text{WHSV} \geq 1 \text{ h}^{-1}$) ist der Transportwiderstand der Membran vermutlich zu hoch, um einen Einfluss auf den Umsatzgrad auszuüben. Nachteilig wirkte sich die hohe Verweilzeit auf die Styrolselektivität aus. Bei Temperaturen über 550°C wurden Werte unterhalb von 80 % gemessen.

Dass die Effizienz des Membranreaktors durch die Schichtdicke von 100 μm limitiert wurde, zeigten auch die Ergebnisse der Palladium-Kompositmembran. Durch den geringeren Transportwiderstand konnte mehr Wasserstoff aus der Reaktionsmischung abgetrennt werden und folglich stieg der Umsatz an Ethylbenzol bei gleichen Reaktionsbedingungen nahezu drama-

tisch an, zumindest bei Temperaturen größer 480°C . Bei 500°C und einer WHSV von $0,05\text{ h}^{-1}$ wurde ein um 29 % über dem Gleichgewichtswert von 39 % liegender Umsatzgrad von 68 % erzielt. Verwunderlich erscheint allerdings die Tatsache, dass der Umsatzgrad bei 480°C und ansonst gleichen Reaktionsbedingungen 5 % unterhalb des thermodynamischen Gleichgewichts lag. Die Frage, warum ein Temperaturunterschied von nur 20°C einen so extremen Sprung der Ausbeute bewirkt, ließen die Autoren leider unbeantwortet.

She et al. [4.30 - 4.32] nutzten eine Palladium-Sintermetallmembran in einem Schütt-schicht-Membranreaktor zur Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol. Die Membran bestand aus einer $20\text{ }\mu\text{m}$ dicken Palladiumschicht, aufgebracht auf einem porösen Sintermetallrohr. Präpariert wurde sie durch stromlose Abscheidung aus der Flüssigphase. Die in Permeationsuntersuchungen ermittelten Selektivitäten für Wasserstoff/Stickstoff lagen bei 600°C über 250. Die Dehydrierungsexperimente wurden zwischen 450 und 625°C bei einem Retentatdruck von 120 kPa und einem S/O-Verhältnis von 1,2 durchgeführt. Auf der Permeatseite herrschte Atmosphärendruck und zur Erhöhung der Triebkraft wurde Argon als Spülgas eingesetzt.

Bei 600°C und einer WHSV von $0,4\text{ h}^{-1}$ konnte der Umsatzgrad im Membranreaktor von 60 % (Rohrreaktor) auf den Gleichgewichtsumsatzgrad von 68 % gesteigert werden. Die Selektivität erhöhte sich von 90 % auf 93 %. Bei 450°C wurde der Umsatzgrad von etwa 3 % auf 6 % verdoppelt. Der Gleichgewichtsumsatzgrad liegt bei den angegebenen Reaktionsbedingungen bei 19 %. Selbst unter der Annahme totaler Wasserstoffentfernung aus dem Reaktionsraum erscheint es fraglich, ob der Umsatzgradgewinn, wie von den Autoren angenommen wurde, auf die Reduzierung des bereits sehr geringen Wasserstoffpartialdrucks in der Reaktionsmischung und damit auf die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen ist. Wahrscheinlicher ist die Vermutung, dass beispielsweise katalytische Effekte durch die Membran oder Messfehler eine ausschlaggebende Rolle spielten. Da eine Steigerung des Umsatzgrads über das thermodynamische Gleichgewicht auch bei höheren Temperaturen nicht erreicht wurde, könnte hier ebenso die katalytische Aktivität der Membran einen entscheidenden Einfluss ausgeübt haben. Diese These wird durch die Beobachtung untermauert, dass sich im Membranreaktor bei 625°C und Raumgeschwindigkeiten im Bereich von $0,07 - 0,4\text{ h}^{-1}$ (WHSV) ein nahezu konstanter Umsatzgrad auf dem Niveau des thermodynamischen Gleichgewichts von 76 % einstellte. Eine Erhöhung der Verweilzeit führte, entgegen den Erwartungen, zu keinem weiteren Anstieg des Umsatzes an Ethylbenzol.

Quicker et al. [4.33, 4.34] untersuchten die Ethylbenzol-Dehydrierung in einem Schütt-schicht-Membranreaktor, der mit einer Palladium-Kompositmembran ausgerüstet war. Die Membran besaß eine etwa $3\text{ }\mu\text{m}$ dicke Palladiumschicht, die durch stromlose Abscheidung auf einem porösen Aluminiumoxidträger abgeschieden wurde. Die Reaktion wurde bei 580°C , einem S/O-Verhältnis von 2, einer WHSV von 1 h^{-1} und Drücken auf der Retentatseite von 110 kPa sowie auf der Permeatseite von 100 kPa durchgeführt. Stickstoff wurde auf der Permeatseite als Spülgas eingesetzt.

Der Umsatzgrad konnte im Membranreaktor von niedrigen 39 % ohne Wasserstoffabtrennung auf 45 % bei maximalem Spülgasstrom gesteigert werden ($X_{\text{Gleichgewicht}} = 72 \%$). Dabei traten etwa 25 % des erzeugten Wasserstoffs auf die Permeatseite über. Mit abnehmender Spülgasmenge fiel der transmembrane Wasserstofffluss und mit ihm der Umsatzgrad. Die Styrolselektivität lag sowohl im Festbett als auch im Membranreaktor bei etwa 93 %.

4.6 Literaturergebnisse zum Einsatz von Membranreaktoren für die Propan-Dehydrierung

Verschiedene Arbeitsgruppen haben sich in den vergangenen 20 Jahren mit dem Einsatz von porösen Keramikmembranen, selbsttragenden Metallmembranen und Metallkompositmembranen zur heterogen katalysierten Dehydrierung von Propan zu Propen beschäftigt. Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse der bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet zusammengefasst. Dabei ist die Raumgeschwindigkeit (WHSV) analog zur Gleichung 4.2 durch das Verhältnis des Massenstroms an Propan zur Katalysatormasse definiert.

Das Patent von Bitter ([4.20], siehe Kapitel 4.5) beschäftigt sich neben der Ethylbenzol- auch mit der Propan-Dehydrierung. Bei Einsatz einer Porenmembran mit 10 nm Porendurchmesser postulierte der Autor einen Umsatzgradgewinn von 40,1 % im konventionellen Festbettreaktor auf 58,7 % in dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Membranreaktor. Dieser Wert sollte bei einer Raumgeschwindigkeit von $0,5 \text{ h}^{-1}$, einer Temperatur von 575°C und Drücken auf der Reaktionsseite von 100 kPa sowie auf der Permeatseite von 25 kPa erreicht werden. Als Katalysator war ein Chromoxid/Aluminiumoxid-Katalysatorsystem vorgesehen. Dabei gilt auch für dieses Beispiel die in Kapitel 4.5 gezogene Schlussfolgerung, dass die Umsatzgradsteigerung überwiegend durch den reduzierten Druck in der nachgeschalteten Dehydrierungsstufe (hier 25 kPa) verursacht wird.

Die erste Veröffentlichung über Membranreaktorexperimente zur Propan-Dehydrierung in einer wissenschaftlichen Zeitschrift erschien 1993. Ziaka et al. [4.35, 4.36] verwendeten in ihren Studien asymmetrische poröse Aluminiumoxidmembranen mit einem mittleren Porendurchmesser der feinporigen Schicht von 4 nm. Die Untersuchungen wurden zwischen 450 und 625°C bei einer transmembranen Druckdifferenz von etwa 20 kPa ($p_{\text{Retentat}} \approx 120 \text{ kPa}$, $p_{\text{Permeat}} = 101 \text{ kPa}$) durchgeführt. Bei einigen Messungen wurde die Triebkraft für den transmembranen Wasserstofffluss durch Einsatz von Argon als inertes Spülgas auf der Permeatseite erhöht. Zur Verringerung der Katalysatordeaktivierung durch Verkokung wurde der Propan-Feedstrom mit Wasserstoff verdünnt (Wasserstoffanteil: 20 Mol-%). Für die Dehydrierung wurde der Schütttschicht-Membranreaktor mit einem Platin/ γ -Aluminiumoxid-Katalysator gefüllt.

Die Autoren konnten in den Membranreaktorexperimenten stets höhere Umsatzgrade und bessere Propenselektivitäten erreichen als in Vergleichsversuchen mit einem konventionellen

Rohrreaktor. Beispielsweise wurde der Umsatzgrad ohne Spülgas bei 600°C von etwa 59 % im Festbett auf 68 % im Membranreaktor gesteigert. Die Propenselektivität lag im ersten Fall mit 65 % relativ niedrig. Sie verbesserte sich durch Einsatz der Membran auf 73 %. Der Umsatz an Propan stieg durch Verwendung des Spülgases. Allerdings traten durch die begrenzte Trennselektivität der porösen Membranen die Kohlenwasserstoffe auf die Permeatseite und entgegengesetzt das Spülgas auf die Retentatseite über. Da im Prozess Wasserstoff zudosiert wurde, um die Verkokung zu verringern, muss außerdem von einer beschleunigten Katalysatordesaktivierung durch die Wasserstoffentfernung im Membranreaktor ausgegangen werden.

Weyten et al. [2.12, 4.37] setzten in ihren Studien zunächst eine poröse Silika-Kompositmembran in einem Schütttschicht-Membranreaktor ein. Diese Rohrmembran bestand aus einer mikroporösen, trennaktiven Silikadeckschicht auf einem asymmetrischen porösen Aluminiumoxidträger. Die Porengröße der Trennschicht wurde nicht angegeben. Der Wasserstoff/Propan-Trennfaktor der Membran lag unter Reaktionsbedingungen zwischen 6 und 8³. Die Dehydrierung wurde mit reinem Propan bei 500°C und Atmosphärendruck an einem Chromoxid/ γ -Aluminiumoxid-Katalysatorsystem durchgeführt. Die Triebkraft für die Wasserstoffpermeation wurde auf der Permeatseite entweder durch Stickstoff als Spülgas bei Atmosphärendruck oder durch Anlegen eines Unterdrucks erzeugt.

Bei relativ niedrigen Raumgeschwindigkeiten unter 0,25 h⁻¹ lieferte der Membranreaktor Umsatzgrade und Propenausbeuten oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts. Beispielsweise wurde bei einer WHSV von 0,16 h⁻¹ ein Umsatzgrad an Propan um 24 % erreicht ($X_{\text{Gleichgewicht}} = 18 \%$). Die Selektivität zu Propen betrug 89 %. Die Reaktion verlief etwa 10 Stunden stabil, bevor die Katalysatoraktivität durch Koksablagerungen kontinuierlich abnahm. Raumgeschwindigkeiten unter 0,16 h⁻¹ führten zu höheren Umsatzgraden (ca. 62 % bei WHSV = 0,01 h⁻¹), jedoch nur unter Inkaufnahme einer verminderten Selektivität (ca. 74 % bei WHSV = 0,01 h⁻¹). Durch die zunehmende Verweilzeit kam es mit abnehmender WHSV zu einem verstärkten transmembranen Stoffaustausch aller Komponenten. Deshalb war die Umsatzgraderhöhung bei Raumgeschwindigkeiten unterhalb von 0,16 h⁻¹ auch teilweise auf Verdünnungseffekte durch das Spülgas zurückzuführen. Oberhalb einer WHSV von 0,25 h⁻¹ brachte der Membranreaktor nur den Gleichgewichtsumsatz. Dies bedeutet, dass die Wasserstoffabtrennung durch die Membran zu langsam war und das System in diesem Bereich durch die Thermodynamik bestimmt wurde.

Drei Jahre später berichteten Weyten et al. [4.38] über Erfahrungen mit einer Palladium/Silber-Kompositmembran zur Dehydrierung von Propan zu Propen. Diese Membran wurde mit Hilfe der stromlosen Abscheidung auf einem asymmetrischen porösen Aluminiumoxidrohr präpariert. Die wasserstoffselektive Metallschicht war 7,5 μm dick und besaß einen Silberanteil von 20 - 25 Gew.-%. Der Wasserstoff/Propan-Trennfaktor betrug bei 500°C in etwa 3000 und der transmembrane Wasserstofffluss war 5 mal höher als durch die zuvor beschriebene

³ $\alpha_{\text{Wasserstoff,Propan}}$ für Knudsendiffusion: 4,7

Silikamembran. Reaktionsbedingungen und Katalysatorsystem der Dehydrierungsexperimente entsprachen den Versuchen mit der mikroporösen Membran.

Aufgrund der besseren Trennselektivität und der höheren Wasserstoffpermeabilität der Palladium/Silber-Kompositmembran wurden schon bei Raumgeschwindigkeiten um $0,8 \text{ h}^{-1}$ Umsatzgrade oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts beobachtet. Bei gleichen Betriebsbedingungen fielen bei Einsatz der Palladium/Silber-Kompositmembran die Werte höher aus als im Fall der Silikamembran. Beispielsweise wurde der Umsatzgrad bei einer WHSV von $0,16 \text{ h}^{-1}$ von 24 % (Silikamembran) auf etwa 40 % (Palladium/Silber-Membran) gesteigert. Im Membranreaktor lag die Selektivität zu Propen mit 85 - 95 % etwas höher als im konventionellen Festbett. Grundsätzlich konnten die gewonnenen Erkenntnisse aus den Versuchen mit der Silikamembran bestätigt werden: Geringere Durchsätze führten zu höheren Umsatzgraden aber niedrigeren Selektivitäten, Raumgeschwindigkeiten über $0,8 \text{ h}^{-1}$ lieferten den Gleichgewichtsumsatzgrad von 18 %.

Die Arbeitsgruppe um Collins et al. [4.39] verwendete dieselben Membrantypen wie Weyten et al. [2.12, 4.37, 4.38] zur heterogen katalysierten Propan-Dehydrierung. Im Schüttschicht-Membranreaktor wurden entweder mikroporöse Silika-Kompositmembranen oder eine dichte Palladium-Kompositmembran untersucht. Die Silikaschichten wurden mit einer Sol-Gel-Technik, die Palladiumschicht mit der stromlosen Abscheidung präpariert. Als Träger wurden jeweils asymmetrische poröse Aluminiumoxidrohre eingesetzt. Die Wasserstoff/Stickstoff-Trennfaktoren der porösen Membranen lagen zwischen 10 und 20. Der mittlere Porendurchmesser der etwa 100 nm dicken Silikafilme wurde mit Werten kleiner 0,5 nm angegeben. Die Palladium-Kompositmembran zeigte Wasserstoff/Stickstoff-Trennfaktoren um 800, bei einer Palladiumdicke von etwa 12 μm . Die Wasserstoffpermeabilität beider Membranen war ähnlich. Die Dehydrierungsexperimente wurden bei Temperaturen zwischen 500 und 575°C sowie einem Retentatdruck von 100 kPa durchgeführt. In einem Teil der Versuche wurde dem Propan-Feedstrom noch Wasserstoff zugemischt. Im Gegensatz zu allen anderen Publikationen zur Propan-Dehydrierung in Membranreaktoren lag die Raumgeschwindigkeit mit Werten von 2,1 - 12,7 h^{-1} relativ hoch und entsprach damit dem industriellen UOP Oleflex-Prozess. Die Triebkraft für die Wasserstoffpermeation wurde auf der Permeatseite durch Stickstoff als Spülgas bei einem Druck von 90,5 kPa erzeugt. Als Katalysator wurde ein mit Platin beladenes Aluminosilikat-Molsieb genutzt.

Es gelang den Autoren mit Hilfe der Silikamembranen, den Umsatzgrad und die Propenausbeute über die Werte des konventionellen Festbetts zu steigern. Beispielsweise wurde bei einer WHSV von $3,18 \text{ h}^{-1}$, einer Temperatur von 550°C und reinem Propan als Edukt im Festbettreaktor eine Ausbeute von 30 % erzielt. Diese konnte, zumindest zu Beginn der Reaktion, im Membranreaktor auf 40 % erhöht werden. Aufgrund der hohen Durchsätze betrug die Selektivität über 97 %. Die Wasserstoffentfernung aus dem Reaktionsraum führte allerdings zu einer beschleunigten Katalysatordesaktivierung. Nach 8 Stunden Reaktionsdauer fiel die Ausbeute im Membranreaktor auf 32 %, während im konventionellen Reaktor immerhin noch 28 % erreicht wurden. Der Ausbeutegewinn verringerte sich mit zunehmender Raumege-

schwindigkeit. Die Silikamembranen besaßen zudem eine begrenzte Langzeitstabilität. Die Wasserstoffpermeabilität fiel bei Temperaturen zwischen 450 und 525°C innerhalb von 100 Stunden um 34 %.

Noch größere Schwierigkeiten bereitete die Palladium-Kompositmembran. Bei Einsatz von reinem Propan zur Dehydrierung kam es sehr rasch zu Koksablagerungen auf der Palladiumoberfläche. Infolgedessen sank die Wasserstoffpermeabilität schon zu Beginn der Reaktion unter das Niveau der Silikamembranen, obwohl die anfänglichen Wasserstoffflüsse vergleichbar waren. Um die Verkokung zu verringern, wurden deshalb die Membranreaktorexperimente mit einem Propan/Wasserstoff-Gemisch durchgeführt (Wasserstoffanteil: 20 Mol-%). Trotzdem konnten im Membranreaktor nur unterhalb von 525°C und nur für kurze Zeit höhere Umsatzgrade als im konventionellen Festbett verwirklicht werden. So lag die Propenausbeute mit 16 % bei 500°C und einer WHSV von 2,4 h⁻¹ nur wenig über dem Wert des Festbettreaktors ($Y_{\text{Propen}} = 12 \%$). Ab einer Temperatur von 525°C entstanden durchgehende Löcher in der Palladiumschicht, was zu einer wesentlich verschlechterten Trennselektivität führte. Beispielsweise traten bei 575°C schon etwa 10 % des Propans auf die Permeatseite über.

Sheintuch et al. [4.40] nutzten selbsttragende dichte Metallmembranen zur Dehydrierung von Propan in einem Schüttschicht-Membranreaktor. Sie verwendeten ein Palladium/Silber-Rohr (Silberanteil: 25 Gew.-%, Wandstärke: 76 µm) und ein Palladium/Ruthenium-Rohr (Rutheniumanteil: 2 Gew.-%, Wandstärke: 254 µm) für ihre Untersuchungen. Die Experimente wurden mit reinem Propan zwischen 470 und 570°C bei Retentatdrücken von 100 - 800 kPa und Raumgeschwindigkeiten im Bereich von 0,1 - 2 h⁻¹ durchgeführt. Auf der Permeatseite herrschte Atmosphärendruck in Gegenwart von Stickstoff als Spülgas. Die Autoren arbeiteten mit geträgerten Platin-Katalysatoren.

Wie Weyten et al. [2.12, 4.37, 4.38] erzielten Sheintuch und seine Mitarbeiter bei niedrigen Durchsätzen im Membranreaktor Propenausbeuten, die zum Teil sehr deutlich über den Werten im thermodynamischen Gleichgewicht lagen. Bei einer WHSV von etwa 0,1 h⁻¹, einer Temperatur von 550°C und Atmosphärendruck auf der Retentatseite erreichte die Palladium/Ruthenium-Membran eine Propenausbeute von 70 %. Die Gleichgewichtsausbeute beträgt unter diesen Bedingungen 32 %. Bei ebenfalls 550°C und Atmosphärendruck zeigte die Palladium/Silber-Membran eine Propenausbeute von 47 %. Die Raumgeschwindigkeit kann aufgrund widersprüchlicher Daten in der Veröffentlichung nicht angegeben werden. Die Ausbeutesteigerung im Membranreaktor fiel mit zunehmendem Durchsatz. Auch in dieser Studie verursachte die Wasserstoffentfernung eine beschleunigte Koksablagung. Die Koksablagerungen führten sowohl zu einer Minderung des transmembranen Wasserstoffflusses als auch zu einer verstärkten Katalysatordeaktivierung. Diese Beeinträchtigung war umso ausgeprägter, je mehr Wasserstoff aus dem Reaktionsraum entfernt wurde.

Yildirim et al. [4.41, 4.42] verglichen katalytisch aktive Porenmembranen mit einer dichten und mit einer porösen Palladium/Silber-Kompositmembran. Als Träger der dichten Palladium/Silber-Kompositmembran wurde ein poröses Vycor-Glasrohr mit einem mittleren Po-

rendurchmesser der feinporigen Schicht von 4 nm verwendet. Auf diese wurde eine Palladium/Silber-Schicht durch Magnetron Sputtern aufgebracht, die ausschließlich für Wasserstoff durchlässig war. Als Grundkörper der restlichen Membrantypen dienten poröse Rohre aus α -Aluminiumoxid, die auf der Innenseite eine feinporige Deckschicht aus γ -Aluminiumoxid mit einem mittleren Porendurchmesser von 5 nm besaßen. Zur Präparation der porösen Palladium/Silber-Kompositmembran wurde auf der Außenseite des Aluminiumoxidrohrs durch Magnetron Sputtern die Palladium/Silber-Legierung abgeschieden. Aufgrund der relativ großen Poren des α -Aluminiumoxidgrundkörpers von 12 μm entstand durch diese Prozedur eine poröse Palladium/Silber-Schicht. Zusätzlich zu den Palladium/Silber-Membranen wurden zwei unterschiedliche Konfigurationen katalytisch aktiver Membranen untersucht. In der Konfiguration I wurden direkt in die feinporige γ -Aluminiumoxidschicht des Trägers katalytisch wirksame Palladiumpartikel durch Nassimprägnierung eingebracht. Um die Trennleistung der Keramikmembran zu erhöhen, wurde für die Konfiguration II das γ -Aluminiumoxid zunächst mit einer mikroporösen Silikaschicht versehen und anschließend in diese Schicht Palladium abgeschieden. Die Silikamembran war bis etwa 500°C stabil. Die Wasserstoff/Stickstoff-Trennselektivität lag bei 6. Die Dehydrierungsexperimente fanden im Temperaturbereich von 400 - 570°C statt. Der Propan-Feedstrom wurde mit Stickstoff verdünnt (Stickstoffanteil: 50 Vol.-%). Die Raumgeschwindigkeit war mit 0,7 h^{-1} relativ gering. Die Druckverhältnisse wurden nicht angegeben. Neben Stickstoff als inertes Spülgas wurden ein Kohlenmonoxid/Stickstoff-Gemisch (Kohlenmonoxidanteil: 11 Vol.-%) und synthetische Luft (Sauerstoffanteil: 21 Vol.-%) als reaktive Spülgase auf der Permeatseite eingesetzt. Die Dehydrierung wurde an einem Platin-Trägerkatalysator durchgeführt.

Die Experimente mit der katalytisch aktiven Palladium-Aluminiumoxidmembran fanden im Temperaturbereich zwischen 520 und 570°C ohne Spülgas auf der Permeatseite statt. Bei Temperaturen unter 570°C wurde der Gleichgewichtsumsatzgrad erreicht. Bei 570°C lag der Umsatzgrad mit 47 % über dem Wert im thermodynamischen Gleichgewicht ($X_{\text{Gleichgewicht}} = 40 \%$). Dabei konnte von den Autoren letztendlich nicht geklärt werden, ob diese Steigerung auf Crackreaktionen oder auf die Wasserstoffentfernung zurückzuführen war.

Um einen Effekt durch Nebenreaktionen zu vermeiden, wurden mit der dichten Palladium/Silber-Kompositmembran nur Experimente bei 400°C durchgeführt. Dabei wurde der Einfluss der verschiedenen Spülgase auf den Umsatzgrad untersucht. Die Spülgasmenge wurde konstant gehalten. In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Erwartungsgemäß führte der Verbrauch des auf die Permeatseite übergetretenen Wasserstoffs durch ein reaktives Spülgas zu einer größeren Umsatzgradsteigerung. Obwohl bei Einsatz der Kohlenmonoxid/Stickstoff-Mischung und im Fall der synthetischen Luft genügend Reaktionspartner zur Verfügung standen, um den gesamten Wasserstoff auf der Permeatseite umzusetzen, war der Effekt im ersten Fall deutlich schwächer. Ein Grund hierfür könnte eine verlangsamte Wasserstoffpermeation, ausgelöst durch eine Vergiftung der Palladium/Silber-Oberfläche durch Kohlenmonoxid sein. Eine gesicherte Schlussfolgerung ist aber auf Basis der in der Publikation gegebenen Daten nicht möglich.

Spülgas	Umsatzgrad
-	≈ 6 %
Stickstoff	17,5 %
CO/N ₂ -Mischung	38 %
Synthetische Luft	51 %

Tab. 4.1: *Ergebnisse zur Propan-Dehydrierung; Einfluss des Spülgases auf den Umsatzgrad bei Einsatz einer dichten Pd/Ag-Kompositmembran (Yildirim et al. [4.41, 4.42])*

Das Verhalten der katalytisch aktiven Palladium-Silikamembran und der porösen Palladium/Silber-Kompositmembran wurde zwischen 435 und 465°C untersucht. Mit beiden Membranen konnten ebenfalls höhere Umsatzgrade als in vergleichbaren Versuchen im konventionellen Festbett erreicht werden. Die Werte der Palladium/Silber-Kompositmembran lagen dabei etwas höher als die Werte der Silikamembran, obwohl diese zusätzlich mit den katalytisch wirksamen Palladiumpartikeln versehen war. Bei etwa 465°C wurde im ersten Fall ein Umsatzgrad von 25 %, im zweiten ein Wert von 19 % erzielt ($X_{\text{Festbett}} = 7,5 \%$).

Quicker et al. [4.33, 4.34] untersuchten die Dehydrierung von Propan im Schütttschicht-Membranreaktor mit dichten Palladium-Kompositmembranen. Die Membranen wurden zum einen durch stromlose Abscheidung auf porösen Aluminiumoxidträgern und zum anderen durch eine Kombination aus stromloser und elektrolytischer Abscheidung sowie durch Hochgeschwindigkeitsflammspritzen auf porösen Sintermetallträgern präpariert. Die Palladiumschicht war im Fall der Palladium-Aluminiumoxidmembran etwa 3 µm dick. Bei der kombinierten Abscheidemethode betrug die Schichtdicke ca. 8 µm und sie lag bei der Präparation durch das Hochgeschwindigkeitsflammspritzen bei etwa 70 µm. Die Experimente wurden mit unverdünntem Propan bei 560°C, einer WHSV von 0,7 h⁻¹ und einem Druck auf der Retentatseite von 130 kPa sowie auf der Permeatseite von 110 kPa durchgeführt. Stickstoff diente als inertes Spülgas, um die treibende Kraft für die Wasserstoffpermeation zu erzeugen. Der eingesetzte Katalysator bestand im Wesentlichen aus Chromoxid mit Aluminiumoxid als Träger. Tabelle 4.2 fasst die erreichten Umsatzgrade und Propenausbeuten sowie den Anteil des auf die Permeatseite übergetretenen Wasserstoffs der einzelnen Experimente zusammen.

Es wird deutlich, dass in den Membranreaktorversuchen Umsatzgrade und Propenausbeuten oberhalb der Werte des konventionellen Festbetts erreicht wurden. Der Umsatzgrad stieg mit zunehmender Menge an abgetrenntem Wasserstoff. Auffällig ist die sehr niedrige Selektivität im Fall der Membranen auf Sintermetallbasis. Ursache war eine merklich beschleunigte Verkokungsrate in diesen Experimenten, wahrscheinlich bedingt durch den Aspekt, dass sich bei Einsatz der Sintermetallmembranen die Palladiumschicht auf der Seite des Katalysators befand. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte beobachtet werden, dass der direkte Kontakt des Palladiums mit dem Katalysator und der Prozessatmosphäre eine verstärkte Koksbildung auslöst (siehe Kapitel 9.2.4).

	Umsatzgrad	Ausbeute	Anteil an abgetrenntem Wasserstoff
Thermodynamisches Gleichgewicht	30,2 %	30,2 %	-
Festbett	29,2 %	22,4 %	-
Pd-Al ₂ O ₃ (stromlos)	34,7 %	27,8 %	38 %
Pd-Sintermetall (Hochgeschwindigkeitsflammspritzen)	38,5 %	25,0 %	59 %
Pd-Sintermetall (stromlos/elektrolytisch)	46,5 %	26,7 %	68 %

Tab. 4.2: *Ergebnisse zur Propan-Dehydrierung; Vergleich des Umsatzgrads, der Propenausbeute und des Anteils an abgetrenntem Wasserstoff im thermodynamischen Gleichgewicht, Festbett- und Membranreaktor (Quicker et al. [4.33, 4.34])*

Schäfer et al. [4.43] benutzten mikroporöse Silikamembranen zur Propan-Dehydrierung im Schütttschicht-Membranreaktor. Die Silikaschichten mit Dicken von etwa 100 nm wurden mit einer Sol-Gel-Technik auf asymmetrische poröse Aluminiumoxidmembranen aufgebracht. Die in separaten Permeationsuntersuchungen ermittelten Trennfaktoren für Wasserstoff/Propan lagen im Temperaturbereich von 450 - 550°C zwischen 30 und 75. Die Dehydrierungsexperimente wurden mit unverdünntem Propan bei 535°C an einem Chromoxid/Aluminiumoxid-Katalysator durchgeführt. Stickstoff wurde als Spülgas auf der Permeatseite eingesetzt. Die Raumgeschwindigkeit betrug 1,1 h⁻¹ und nach der Dehydrierung wurde der Katalysator bei 450°C mit einem Stickstoff/Sauerstoff-Gemisch (Sauerstoffanteil: 3 Vol-%) regeneriert, so dass dieser seine ursprüngliche Aktivität zurückgewann.

Als erste Erkenntnis dieser Veröffentlichung bleibt festzuhalten, dass die erstmalige Katalysatorregeneration die Trenneigenschaften der Membranen negativ beeinflusste. So fiel die Wasserstoffpermeabilität auf etwa 25 % des Ausgangsniveaus und der Wasserstoff/Propan-Trennfaktor z. B. von 72 auf 25. Im Anschluss an die erste Regeneration zeigten die Membranen ein stabiles Verhalten, so dass mehrere, aufeinander folgende Dehydrierungs-/Regenerationszyklen vergleichbare Ergebnisse lieferten. Lag der Trennfaktor der Membran allerdings unterhalb von 25, brachte der Membranreaktor Propenausbeuten unter dem Niveau des Festbettreaktors. Die Ursache hierfür war ein zu hoher Eduktverlust auf die Permeatseite. Besaß die Membran einen Trennfaktor ≥ 25 , konnten im Membranreaktor höhere Propenausbeuten als im Festbett erzielt werden. So stieg bei einer Trennselektivität der Membran von 25 die anfängliche Propenausbeute von etwa 24 % im Festbettreaktor auf 29 % im Membranreaktor. Die Selektivität zu Propen lag in beiden Reaktoren zwischen 85 und 90 %. Die Propenausbeute nahm mit zunehmender Betriebszeit im Membranreaktor stärker ab als im konventionellen Festbett. Begründet wurde dies mit einer beschleunigten Katalysatordeaktivierung, hervorgerufen durch die Wasserstoffentfernung. Nach 10 Stunden ergab sich mit einer Propenausbeute von 18 % kein Unterschied mehr zwischen den beiden Reaktoren.

Chang et al. [4.44] testeten schließlich eine Palladium-Kompositmembran in einem Schütt-schicht-Membranreaktor zur Propan-Dehydrierung. Diese Membran wurde mit der stromlosen Abscheidung präpariert. Hierbei wurde ein asymmetrisch poröses Aluminiumoxidrohr mit einem mittleren Porendurchmesser der feinporigen Schicht von 5 nm als Träger verwendet. Die Kompositmembran besaß eine Palladiumdicke von etwa 5 μm und lieferte Wasserstoff/Stickstoff-Trennfaktoren zwischen 10 und 50. Die Experimente wurden bei 350 - 550°C und einer WHSV von etwa 0,7 h^{-1} durchgeführt. Der Druck auf der Retentatseite lag bei 100 kPa. Der Propan-Feed wurde mit viel Stickstoff verdünnt (Stickstoffanteil: 80 Mol-%). Argon diente bei einem Permeatdruck von 93 kPa als Spülgas. Zur Dehydrierung wurde ein Edelmetallkatalysator auf Platin-Basis eingesetzt.

Bei 500°C lieferte der Membranreaktor einen Umsatzgrad von 52 % ($S_{\text{Propen}} = 93,2 \%$), während im konventionellen Festbett bei gleichen Reaktionsbedingungen lediglich 8,4 % erreicht wurden ($S_{\text{Propen}} = 87,2 \%$). Der berechnete Gleichgewichtsumsatzgrad beträgt 32 %. Damit lag der Umsatzgrad im Festbett noch relativ weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt. Folglich erscheint der Wert des Membranreaktors recht hoch, um alleine durch die Wasserstoffentfernung verursacht worden zu sein. Durch den geringen Umsatz an diesem Betriebspunkt wird die Bildungsrate von Propen wahrscheinlich nur geringfügig durch die Rückreaktion behindert. Der Einfluss des Membranreaktors auf eine Beschleunigung der Propenbildungsgeschwindigkeit ist nur begrenzt. Eventuell könnten in dem aufgeführten Beispiel katalytische Effekte der Membran zum Umsatzgradgewinn beigetragen haben.

Aus den Ergebnissen der einzelnen Veröffentlichungen zur Propan-Dehydrierung können folgende Aspekte zusammengefasst werden:

- Verglichen mit den Werten im konventionellen Festbettreaktor erreichten die meisten Forschungsgruppen bei geringer Raumgeschwindigkeit im Membranreaktor merklich höhere Umsatzgrade. Dies gelang mit porösen Membranen, selbsttragenden dichten Metallmembranen und palladiumbasierten Kompositmembranen an unterschiedlichen Katalysatorsystemen. Allerdings war wiederholt die Selektivität zu Propen durch die hohen Verweilzeiten deutlich herabgesetzt.
- Industriell relevante Durchsätze führten sowohl bei Einsatz der selbsttragenden Membranen als auch bei Kompositmembranen nur zu einer geringen bzw. zu keiner Umsatzgradsteigerung. In diesem Bereich war die Wasserstoffpermeation durch die Membran limitierend. Dies bedeutet, dass für eine erfolgreiche Realisierung des Membranreaktor-konzepts größere Membranflächen oder dünnere Membranschichten mit höherer Permeabilität zur Verfügung gestellt werden müssen.
- Yildirim et al. [4.41, 4.42] zeigten, dass ein reaktives Spülgas sehr effektiv die Triebkraft für den Wasserstofftransport erzeugt. Ob durch eine exotherme Reaktion auf der Permeatseite die für die endotherme Dehydrierung benötigte Wärme zur Verfügung gestellt werden kann, wurde dabei allerdings nicht untersucht.

- Durch die Wasserstoffentfernung trat in einigen Publikationen eine verstärkte Verkockung und eine beschleunigte Katalysatordeaktivierung auf. Teilweise kam es durch Kohlenstoffablagerungen zu verminderten transmembranen Wasserstoffflüssen.
- Im Gegensatz zu den selbsttragenden Membranen, die eine akzeptable Beständigkeit besaßen, wiesen die eingesetzten porösen Silikamembranen und ein Großteil der palladiumbasierten Kompositmembranen unter den Bedingungen der Propan-Dehydrierung eine begrenzte Stabilität auf.

5 Präparation von Metallkompositmembranen

Die Prozessbedingungen großtechnisch durchgeführter Kohlenwasserstoff-Dehydrierungen stellen enorme Anforderungen an die einzusetzenden Membranen. Sie müssen eine hohe Permeabilität und Selektivität für Wasserstoff aufweisen. Darüber hinaus sind eine ausreichende mechanische Festigkeit und thermische Beständigkeit bis etwa 650°C für eine erfolgreiche Umsetzung des Membranreaktorkonzepts von entscheidender Bedeutung. Um diese Forderungen zu erfüllen, wurden folgende Präparationsmethoden zur Beschichtung poröser Träger mit dichten wasserstoffpermeablen Palladium- und Palladium/Silber-Schichten herangezogen:

- Stromlose Abscheidung
- Elektronenstrahl-Verdampfung
- Hochgeschwindigkeitsflammspritzen

Als Träger kamen keramische und metallische Mikrofiltrationsmembranen zum Einsatz. Ziel der Beschichtung waren stets Metallschichten mit Dicken unterhalb von 20 µm, einer möglichst geringen Anzahl von Fehlstellen und guter Haftung auf dem porösen Trägerrohr.

Bevor Durchführung und Ergebnisse der Membranpräparation beschrieben werden, folgt ein kurzer Überblick über die Charakterisierungsmethoden, die verwendet wurden, um die Qualität der Beschichtung zu beurteilen. Relevante Kriterien sind dabei die Morphologie und die Zusammensetzung der Schichten sowie die Gasdichtheit der Membranen.

5.1 Methoden zur Membrancharakterisierung

5.1.1 Elektronenstrahlmikrosonde

Mit der Elektronenstrahlmikrosonde wurde die chemische Zusammensetzung der Oberfläche und des Querschnitts der Membranen untersucht. Dies erfolgte qualitativ in Form von flächenförmigen Verteilungsbildern verschiedener Elemente und quantitativ anhand eines Konzentrationsprofils entlang einer vorgegebenen Linie (linescan). Das Messprinzip der Elektronenstrahlmikrosonde beruht darauf, dass Atome, die mit hochenergetischen Elektronen beschossen werden, Röntgenstrahlung mit einer elementspezifischen Wellenlänge emittieren. Je höher die Konzentration des Elements in der Probe ist, desto größer ist die Intensität der Röntgenstrahlen. Durch Analyse des Röntgenspektrums über ein WDX-Detektorsystem kann somit über die Wellenlänge auf das Element und aus der Intensität auf dessen Konzentration

in der Probe geschlossen werden [5.1, 5.2]. Hierzu stand ein Gerät des Typs SX 50 der Fa. Cameca zur Verfügung.

5.1.2 Rasterelektronenmikroskop

Um einen optischen Eindruck von der Morphologie der Trägerrohre und der wasserstoffselektiven Metallschichten zu erhalten, wurde die Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingesetzt. Im Rasterelektronenmikroskop wird die Oberfläche einer Probe mit einem Elektronenstrahl abgetastet. Die Bildgebung erfolgt über Rückstreu- und Sekundärelektronen. Die Sekundärelektronen entstehen, wenn ein hochenergetisches Elektron ein weiteres Elektron aus der Atomhülle herausschlägt. Sie stammen aus der obersten Schicht der Probe und man erhält daher hauptsächlich topographische Informationen. Die rückgestreuten Elektronen sind weniger zahlreich. Sie kommen aus etwas tieferen Schichten als die Sekundärelektronen und geben insbesondere Materialkontraste wieder. Für die rückgestreuten Elektronen gilt: Elemente mit einer höheren Atommasse geben einen helleren Kontrast. Die Membranen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop XL 40 der Fa. Philips untersucht. Mit diesem Gerät ist es zudem möglich, die chemische Zusammensetzung der Oberfläche durch energiedisperse Röntgenstrahlanalyse (EDX) quantitativ zu bestimmen. Im Gegensatz zur WDX-Analyse, mit der Elementkonzentrationen bis etwa 50 ppm zu erfassen sind, ist der Nachweis mit etwa 0,5 Gew.-% weniger genau. Allerdings hat das energiedisperse Verfahren den Vorteil, dass innerhalb weniger Sekunden nahezu alle Komponenten gleichzeitig analysiert werden, während bei einer WDX-Bestimmung die Wellenlängen der vorhandenen Spezies nacheinander abgefahren werden müssen, was einige Zeit in Anspruch nehmen kann [5.2 - 5.4].

5.1.3 Rasterkraftmikroskop

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird die Oberfläche einer Probe mit einer feinen Spitze (meist aus Siliziumnitrid) abgetastet. Dabei wird die Messspitze durch Piezokristalle mit einer genau definierten Amplitude und einer Frequenz von einigen hundert Kilohertz zum Schwingen gebracht. Berührt die Messspitze nun die Probe, kommt es zu einer Dämpfung der Schwingung. Die Stärke dieser Veränderung ist abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit und wird über einen Detektor durch einen Laserstrahl erfasst. Rastert man die Probenoberfläche nun zeilenförmig ab, erhält man ein Abbild der Topologie [5.5]. Für die Messungen kam ein Mikroskop des Typs MultiMode der Fa. Digital Instruments zum Einsatz.

5.1.4 Röntgendiffraktometer

Zur qualitativen Analyse kristalliner Phasen wurde die Röntgendiffraktometrie (XRD) angewandt. Diese Methode beruht auf der Interferenz der Röntgenstrahlung mit dem Kristallgitter eines kristallinen Materials. Dabei wird mit Röntgenstrahlen gearbeitet, deren Wellenlänge in

etwa dieselbe Größenordnung aufweist wie die Abstände der Gitterebenen der Proben. Während einer Messung werden die Winkellagen erfasst, bei denen durch konstruktive Interferenz ein Röntgenreflex auftritt. Anhand dieser Messdaten werden über die Bragg'sche Gleichung die dazugehörigen Gitterabstände berechnet. Die Lage und die relative Intensität der Beugungsmaxima sind dabei charakteristisch für jede Substanz [5.6]. Zur Untersuchung der Membranen wurde ein Gerät der Fa. Siemens vom Typ Kristalloflex D 500 verwendet. Die Auswertung erfolgte mit den Programmen Diffrac AT und Winfit mit Hilfe der ICDD-Kartei als Referenzdatensammlung zur Identifizierung der Peaks.

5.1.5 Druckabfallmessungen

Die Fehlstellenfreiheit der abgeschiedenen Metallschichten wurde zunächst mit einfachen Druckabfallmessungen überprüft. Dazu wurden die beschichteten Membranen in der in Abbildung 5.1 dargestellten Apparatur mit Stickstoff bei Umgebungstemperatur bis zu einem Druck von 450 kPa abgedrückt.

In dieser Anlage wird die Membran zwischen Polymerdichtungen eingespannt und anschließend über einen thermischen Massendurchflussregler (Fa. Brooks) bis zum gewünschten Druck mit Stickstoff beaufschlagt. Ist dieser erreicht, wird die Stickstoffzufuhr gestoppt. Den Druckabfall über die Zeit erfasst ein Manometer. Diese Messdaten werden über einen Schreiber aufgezeichnet. Mit Hilfe des idealen Gasgesetzes kann daraus der Leckstrom durch die getestete Membran berechnet werden.

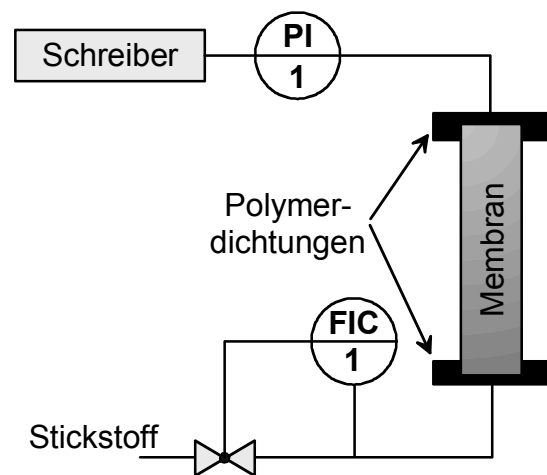


Abb. 5.1: Apparatur zur Durchführung der Druckabfallmessungen

5.2 Eingesetzte Trägermaterialien

Als Träger für die Metallkompositmembranen wurden zum einen asymmetrische Mikrofiltrationsmembranen aus α -Aluminiumoxid der Fa. Inoceramic Gesellschaft für innovative Keramik mbH (Hermsdorf) verwendet. In Abbildung 5.2 ist der mehrschichtige Aufbau der Membran im Detail zu sehen. Dieses Einkanalrohr besteht aus einem grobporigen Grundkörper (1), zwei Zwischenschichten (2 und 3) und einer feinporigen Deckschicht (4). Für die Beschichtung wurden Membranen mit einem mittleren Porendurchmesser der feinporigen Schicht von 60 nm, 100 nm und 200 nm untersucht. Diese befindet sich entweder auf der Innen- oder auf der Außenseite des Membranrohrs. Auf ihrer Oberfläche wird die wasserstoffselektive Metallschicht aufgebracht. Bei der Elektronenstrahl-Verdampfung und beim Hochgeschwindig-

keitsflammspritzen kann nur die direkt zugängliche Rohraußenseite beschichtet werden, während die stromlose Abscheidung die Beschichtung beider Seiten ermöglicht. Um die Metallschicht zu schützen, wurden im letztgenannten Fall überwiegend Membranen mit der feinporigen Schicht im Inneren des Rohrs verwendet.

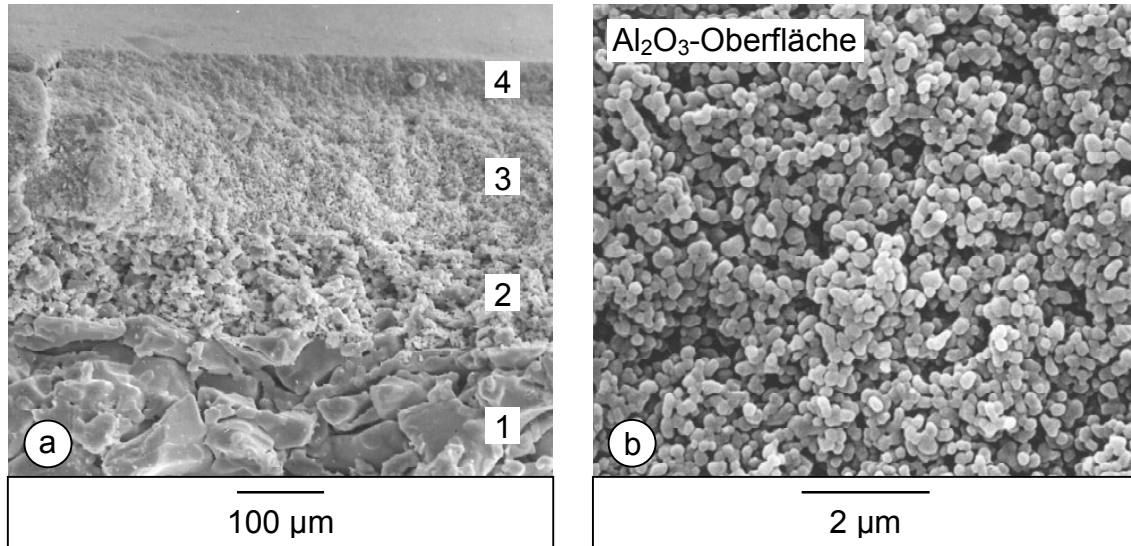


Abb. 5.2: REM-Aufnahmen der porösen α - Al_2O_3 -Rohre: (a) Bruchkante und (b) Oberfläche der feinporigen Keramikschiicht ($d_P = 100 \text{ nm}$)

Weiterhin wurden asymmetrische, metallische Mikrofiltrationsmembranen der Fa. GKN Sinter Metals GmbH & Co. KG (Radevormwald) auf ihre Eignung als Membranträger untersucht. In Abbildung 5.3 sind wie in Abbildung 5.2 REM-Aufnahmen der Bruchkante und der feinporigen Oberfläche dieser Rohre zu sehen.

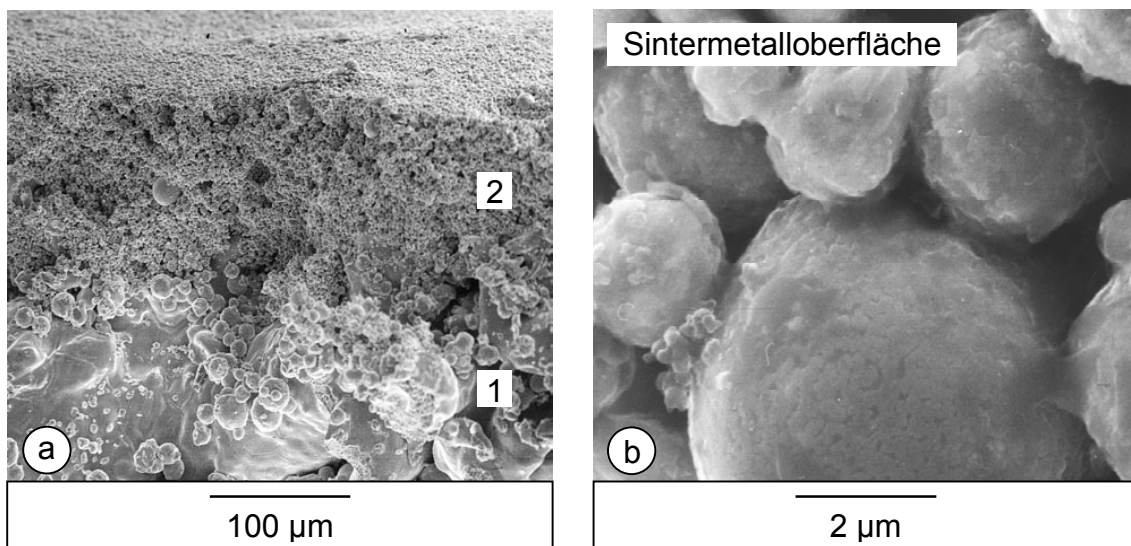


Abb. 5.3: REM-Aufnahmen der porösen Sintermetallrohre (Werkstoffnr.: 1.4404¹): (a) Bruchkante und (b) Oberfläche der feinporigen Sintermetallschiicht ($d_P \approx 500 \text{ nm}$)

¹ Austenitischer Stahl mit 16,8 - 18,5 Gew.-% Chrom, 10 - 13 Gew.-% Nickel und 2 - 2,5 Gew.-% Molybdän

Die Membran besteht aus einem grobporigen Sintermetallgrundkörper (1) und einer feinporigen Deckschicht (2). Diese Schicht entsteht durch Aufsprühen einer Mischung eines feinkörnigen Metallpulvers mit einem Bindemittel und anschließendes Sintern. Herstellungsbedingt befindet sie sich immer auf der Rohraußenseite. Ihr mittlerer Porendurchmesser liegt bei etwa 500 nm.

Im Gegensatz zu den kommerziell erhältlichen Keramikmembranen handelte es sich bei den Sintermetallmembranen um ein Produkt im Entwicklungsstadium, so dass die Reproduzierbarkeit der Eigenschaften nicht immer zufrieden stellend war. Vergleicht man Abbildung 5.3 mit Abbildung 5.2 werden zudem deutliche Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit sichtbar. Die Oberfläche der Sintermetallrohre ist uneben und rau. Im Gegensatz zu einer engen Porengrößenverteilung der feinporigen Schicht der Aluminiumoxidmembranen wurden hier noch Poren bis 10 μm Durchmesser detektiert (siehe Abbildung 5.4). Wie sich im Folgenden noch herausstellen wird, war aufgrund dieser Oberflächenbeschaffenheit eine erfolgreiche Beschichtung der Sintermetallmembranen mit einer dünnen und defektfreien Metallschicht teilweise erheblich erschwert.

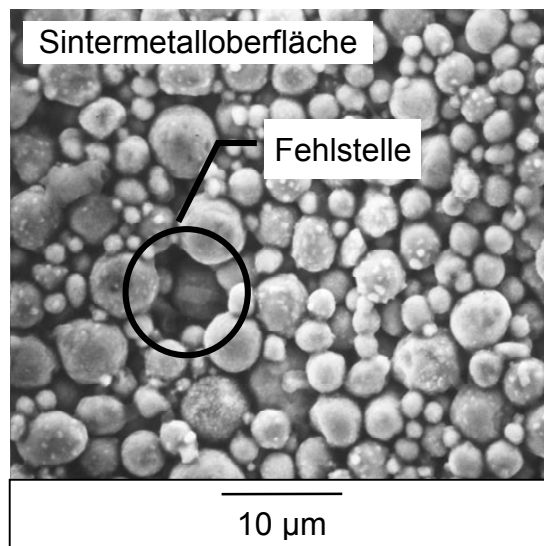


Abb. 5.4: REM-Aufnahme der Oberfläche der feinporigen Sintermetallschicht (Werkstoffnr.: 1.4841²)

Die Fehlstellen in der feinporigen Schicht könnten auf Staubteilchen in der Luft beim Aufsprühen zurückzuführen sein. Während des Spritzvorgangs wird möglicherweise Staub zwischen Spritzpistole und Grundkörper im Spritzstrahl mitgerissen und in der Schicht eingelagert. Beim anschließenden Sintern verbrennen diese Staubpartikel und es könnten Löcher in der Oberfläche resultieren. Abhilfe kann hier eine Rohrherstellung im Reinraum bringen. Allerdings würde dies die Herstellungskosten erhöhen.

Zur Ausarbeitung der Metallbeschichtung wurden zu Beginn der Arbeit Rohre aus einem nichtrostenden Edelstahl eingesetzt (Werkstoffnr.: 1.4404). Allerdings ist dieser Werkstoff

² Austenitischer Stahl mit 24 - 26 Gew.-% Chrom, 19 - 22 Gew.-% Nickel und 1,5 - 2,5 Gew.-% Silizium

nach Angaben eines der Kooperationspartner³ unter den Bedingungen der Propan-Dehydrierung nur bedingt beständig. Deshalb wurden in einem späteren Stadium auch Mikrofiltrationsmembranen aus einem höherlegierten Stahl (Werkstoffnr.: 1.4841) speziell für diese Anwendung angefertigt und zur Beschichtung genutzt.

Die als Träger für die Palladiumbeschichtung verwendeten Mikrofiltrationsmembranen hatten einen Außendurchmesser von 10 mm, einen Innendurchmesser von 7 mm (Aluminiumoxid) bzw. 6 mm (Sintermetall) und eine Länge von 500 mm. Fotografien der beiden Trägerarten sind in Abbildung 5.5 zu sehen. Vor der Membranpräparation wurden sie auf die jeweils gewünschte Länge zwischen 10 und 400 mm gekürzt.

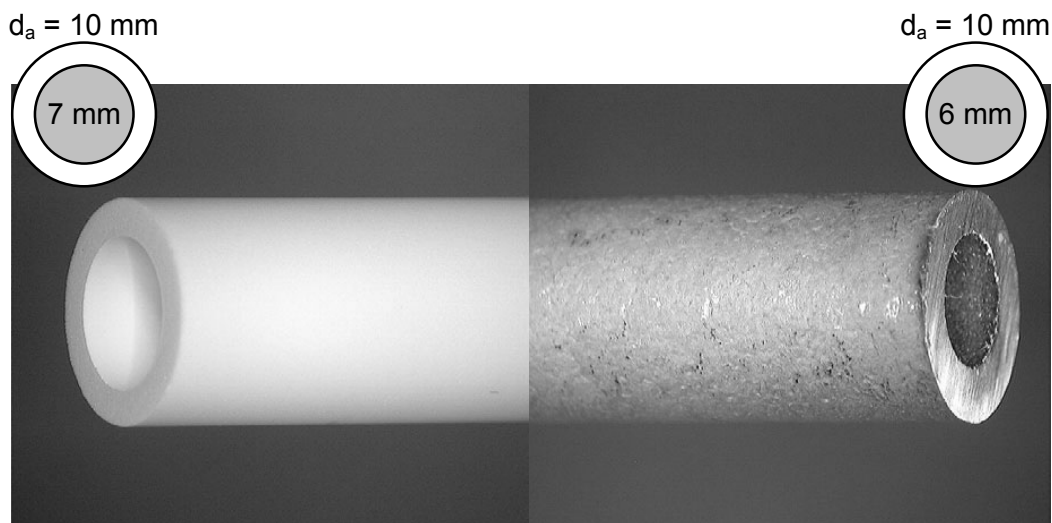


Abb. 5.5: Fotografien der porösen Al_2O_3 - und Sintermetallmembranen (Werkstoffnr.: 1.4841)

5.3 Stromlose Abscheidung aus der Flüssigphase

5.3.1 Grundlagen und Durchführung

Die stromlose Abscheidung von Metallen aus der Flüssigphase wird heutzutage in den verschiedensten Industriezweigen erfolgreich eingesetzt. Vor allem die Beschichtung von Nickel auf elektrisch nichtleitenden Materialien wird in unterschiedlichster Form genutzt. Mit Hilfe dieses Verfahrens können Metallschichten auf nahezu jede beliebige Werkstückgeometrie aufgebracht werden. So ist es beispielsweise ohne größere Mühe möglich, Rohrinneisen zu beschichten. Im Labormaßstab besitzt die stromlose Abscheidung den Vorteil, dass sie aufgrund des geringen apparativen Aufwands relativ einfach und kostengünstig im Tauchbad durchführbar ist. Dabei wird ein Metall durch die autokatalytische chemische Reduktion eines metastabilen Metallsalzkomplexes aus einer wässrigen Beschichtungslösung ohne Anlegen einer äußeren Spannungsquelle (electroless plating) auf das Substrat aufgebracht.

³ Linde AG

Der Beschichtungsprozess zur Membranpräparation gliedert sich im Wesentlichen in drei Arbeitsschritte:

- Reinigung der Träger
- Sensitivierung und Aktivierung der feinporigen Trägerschicht
- Abscheidung einer dichten Metallschicht auf der aktivierten Trägeroberfläche

In der Reinigungsstufe werden die keramischen und metallischen Mikrofiltrationsmembranen bei Umgebungstemperatur in eine 10 %-ige ammoniakalische Lösung und im Anschluss in Isopropanol getaucht. Nach gründlichem Spülen mit deionisiertem Wasser werden sie dann bei 120°C getrocknet.

Es folgt die sogenannte Sensitivierung und Aktivierung des Trägers. In diesem Schritt werden fein verteilte Palladiumkristalle auf die Oberfläche der feinporigen Schicht aufgebracht. Dazu werden die gereinigten Rohre bei Umgebungstemperatur für jeweils 10 Minuten in eine salzsaure Zinnchloridlösung⁴ und anschließend in eine salzsaure Palladiumchloridlösung⁵ getaucht. Zwischen diesen Bädern werden die Membranen sorgfältig mit deionisiertem Wasser gespült.

Im Sensitivierungsbad adsorbieren Sn^{2+} -Ionen aus der Lösung auf dem Träger. Aufgrund des höheren Standardpotenzials⁶ werden im anschließenden Aktivierungsbad die gelösten Pd^{2+} -Ionen laut Gleichung 5.1 an den adsorbierten Sn^{2+} -Ionen zu metallischem Palladium reduziert. Das Zwischenspülen mit destilliertem Wasser ist notwendig, um überschüssiges Zinnchlorid aus der porösen Membran zu entfernen. Ansonsten könnte ins Aktivierungsbad ausgewaschenes Zinnchlorid die gelösten Pd^{2+} -Ionen vorzeitig reduzieren und somit die gewünschte Abscheidung von Palladium verhindern.



Durch die Aktivierung kommt es zur Ablagerung von Palladiumkristallen auf der Membranoberfläche. Diese Kristalle wirken im folgenden Beschichtungsschritt als auslösende Keime für die autokatalytische Reduktion des gelösten Metallsalzkomplexes, d.h. eine Palladiumabscheidung tritt nur an den Stellen auf, an denen bereits Palladium vorhanden ist. Für die erfolgreiche Präparation einer dünnen und fehlerstellenfreien Palladiumschicht ist es deshalb wichtig, die Kristalle gleichmäßig verteilt über die gesamte Fläche aufzubringen, was nach etwa zehnmaliger Wiederholung des Zyklus aus Sensitivierung und Aktivierung erreicht wird.

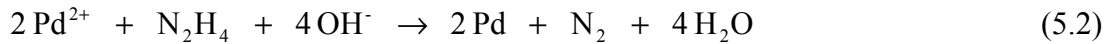
Die anschließende Metallabscheidung erfolgt in einem Tauchbad, das einen Palladium-Amin-Komplex als Palladiumquelle, Ammoniaklösung zur Einstellung des pH-Werts und EDTA

⁴ Sensitivierungsbad: 1g/l SnCl_2 + 10 ml/l HCl (37 %)

⁵ Aktivierungsbad: 0,1g/l PdCl_2 + 10 ml/l HCl (37 %)

⁶ $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} = 0,15 \text{ V}$, $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd} = 0,987 \text{ V}$ [5.7]

zur Stabilisierung enthält. Nach Zugabe des Reduktionsmittels Hydrazin zur Lösung beginnt die Palladiumabscheidung an den Palladiumkeimen gemäß Gleichung 5.2:



Aufbauend auf den Erkenntnissen von Rhoda [5.8], Collins und Way [5.9] sowie Quicker [4.33] wurde im Laufe dieser Arbeit die stromlose Präparationsmethode so optimiert, dass Wasserstoffselektivität und -permeabilität sowie Langzeit- und Temperaturbeständigkeit der Membranen verbessert werden konnten. Variiert wurden vor allem die Porengröße der Aluminiumoxidträger, der pH-Wert sowie die Konzentrationen in der Beschichtungslösung, die Palladiumquelle (Palladiumchlorid oder Tetraaminpalladiumchlorid) und die Badtemperatur. Die letztendliche Zusammensetzung der Beschichtungslösung und die optimierten Abscheideparameter sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

PdCl ₂	5 g/l
Na ₂ EDTA·2 H ₂ O	70 g/l
NH ₃ ·H ₂ O (28 %)	200 ml/l
N ₂ H ₄ ·H ₂ O	10 ml/l
pH-Wert	10
T	60°C

Tab. 5.1: *Eigenschaften der Pd-Lösung*

Zur Aufrechterhaltung der gewünschten Temperatur von 60°C wird die Beschichtung in einem Thermostaten durchgeführt. Etwa 50 ml der Beschichtungslösung werden in einem Standzylinder vorgelegt. Bei Beschichtung der Rohraußenseite wird die Innenseite durch Gummistopfen verschlossen und das Rohr mitsamt den Stopfen in die Lösung getaucht. Ist die Beschichtung der Rohrinneenseite das Ziel, wird die aktivierte Membran in ein Glasrohr mit Schottverschraubungen eingespannt. Glasrohr und Membran sind 110 mm lang. Die Dichtungen in den Verschraubungen besitzen in der Mitte ein Loch in der Größe des Innendurchmessers der Membran. So wird der Eintritt der Beschichtungslösung in das Membraninnere ermöglicht und die Außenseite bleibt wasserdicht verschlossen. Zur Beschichtung wird das Glasrohr inklusive Membran in den Standzylinder gegeben. Die Palladiumabscheidung beginnt nach Zuträufeln des Hydrazins. Da die Palladiumkonzentration der Lösung mit fortschreitender Beschichtungsdauer abnimmt, wird die Beschichtungslösung jede halbe Stunde erneuert. Damit ist gewährleistet, dass eine annähernd gleichmäßige Beschichtungsrate aufrechterhalten werden kann. Um eine homogene Palladiumschicht zu erhalten, wird nach jeder Baderneuerung die Membran um 180° gedreht, bevor sie wieder in die Lösung getaucht wird. Die Anzahl der Beschichtungsbäder ist dabei abhängig von der gewünschten Palladiumschichtdicke (ca. 0,8 µm/Bad bei Beschichtung der Rohrinneenseite). Nach Beendigung der

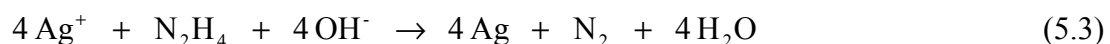
Palladiumabscheidung wird die Membran gründlich mit deionisiertem Wasser gespült und nochmals bei 120°C über Nacht getrocknet. Zur Bestimmung der abgeschiedenen Masse an Palladium wird sie vor und nach der Beschichtung gewogen.

Neben Palladium-Kompositmembranen wurden mit dem stromlosen Beschichtungsverfahren auch Membranen mit Palladium/Silber-Legierungen als wasserstoffselektive Schicht präpariert. Hierzu wird im ersten Schritt Palladium mit der soeben beschriebenen Methode auf das Trägerrohr aufgebracht. Anschließend wird auf diese Palladiumschicht Silber abgeschieden. Eine Beschichtungsvorschrift wurde ausgehend von Ergebnissen von Kikuchi et al. [5.10] und Uemiya et al. [5.11] ausgearbeitet. Die Beschichtungslösung besteht im Wesentlichen aus einem EDTA-stabilisierten Silber-Amin-Komplex (siehe Tabelle 5.2). Der pH-Wert wird mit Ammoniaklösung eingestellt und Hydrazin dient als Reduktionsmittel.

PdCl ₂	0,5 g/l
AgNO ₃	5 g/l
Na ₂ EDTA·2 H ₂ O	35 g/l
NH ₃ ·H ₂ O (28 %)	500 ml/l
N ₂ H ₄ ·H ₂ O	5 ml/l
pH-Wert	12
T	50°C

Tab. 5.2: *Eigenschaften der Ag-Lösung*

Die Silberabscheidung erfolgt wie die Palladiumabscheidung im Tauchbad bei 50°C und kann gemäß Gleichung 5.3 beschrieben werden:



Nach der Beschichtung wird die Membran gründlich mit deionisiertem Wasser gespült und anschließend bei 700°C für 12 Stunden unter Argon erhitzt. Durch diese Prozedur entsteht aus der separierten Doppelschicht aus Palladium und Silber durch thermische Diffusion die gewünschte homogene Palladium/Silber-Legierung.

5.3.2 Ergebnisse

Strukturelle Charakterisierung der Palladium-Kompositmembranen

Mit der in Kapitel 5.3.1 beschriebenen Beschichtungsvorschrift konnten auf die Aluminiumoxid- und die Sintermetallträger fehlstellenfrei Palladiumschichten aufgebracht werden. Bei Beschichtung der Aluminiumoxidträger stellte sich dabei ein Porendurchmesser der feinpori-

gen Schicht von 100 nm als am geeignetsten für eine erfolgreiche Membranpräparation heraus. Eine geringere Porengröße hat eine reduzierte Haftfestigkeit der Palladiumschicht zur Folge. Größere Poren benötigen dickere Palladiumschichten, um die geforderte Gasdichtheit zu erreichen. Bei den in den folgenden Kapiteln vorgestellten Ergebnissen liegt daher im Fall der Aluminiumoxidmembranen immer ein Porendurchmesser der feinporigen Schicht von 100 nm zugrunde.

Die REM-Aufnahmen der Abbildung 5.6 zeigen die Oberfläche der feinporigen Aluminiumoxidschicht nach (a) 3 und (b) 10 Sensitivierungs-/Aktivierungszyklen. Deutlich sind zahlreiche Metallkristalle auf dem Aluminiumoxid zu erkennen. Durch EDX-Analysen wurde nachgewiesen, dass diese Partikel hauptsächlich aus Palladium mit einem sehr geringen Anteil an Zinn bestehen. Ihre Anzahl und Größe steigt mit der Zahl der Aktivierungsschritte. Je höher die Dichte der Palladiumkristalle nach der Aktivierung ist, desto eher ist es möglich, in der nachfolgenden Beschichtung eine defektfreie Palladiumschicht mit hoher Permelektivität zu präparieren. Als ausreichend haben sich zwischen 7 und 10 Sensitivierungs-/Aktivierungszyklen erwiesen. Bei einer geringeren Anzahl sind dickere Palladiumschichten notwendig, um beim Schichtwachstum die Korngrenzflächen zwischen benachbarten Palladiumclustern zufrieden stellend zu schließen. Eine perfekt aktivierte Membran hat nach der Prozedur eine gleichmäßig dunkelbraun glänzende, glatte Oberfläche.

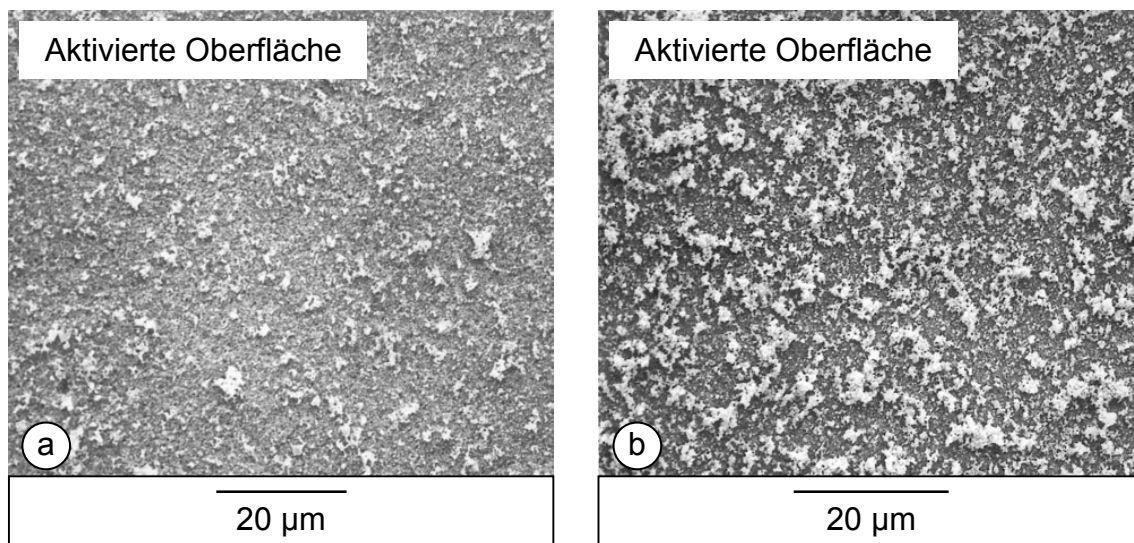


Abb. 5.6: REM-Aufnahmen der Oberfläche der feinporigen Schicht von Al₂O₃-Trägern nach (a) 3 und (b) 10 Sensitivierungs-/Aktivierungszyklen

In Abbildung 5.7 sind REM-Aufnahmen der Oberfläche und der Bruchkante von Aluminiumoxidrohren nach der Palladiumabscheidung zu sehen. In Abbildung 5.8 sind vergleichbare Bilder von Palladium-Sintermetallmembranen dargestellt. Die Aufnahmen zeigen auf beiden Trägerarten zusammenhängende Palladiumschichten. Einzelne Palladiumcluster sind auf den Kristallen der Aktivierungssequenz aufgewachsen und hervorragend miteinander verbunden. Fehlstellen oder Defekte sind nicht zu erkennen. Allerdings unterscheidet sich die Oberflächenstruktur auf dem Sintermetall von der auf dem Aluminiumoxid bei prinzipiell gleicher

Durchführung der Abscheideprozedur. Die nadelige Grundstruktur und die einzelnen Palladiumcluster treten in den Aufnahmen der Palladium-Aluminiumoxidmembran deutlicher hervor. Die Palladiumschicht auf der Sintermetalloberfläche ist unstrukturierter.

Während der Beschichtung liegt die durchschnittliche Abscheidungsrate des Palladiums bei etwa $1,5 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$. Die erzeugten Schichten besitzen auch bei höheren Temperaturen eine sehr gute Haftung auf beiden Trägermaterialien. Auf der glatten Keramikoberfläche mit enger Porenverteilung und kleineren Porengrößen ist die Beschichtung reproduzierbarer als auf dem Sintermetall. Durch die größeren Poren sind dickere Schichten notwendig, um die erforderliche Gasdichtheit der Membranen zu erzielen. Zudem ist es oftmals problematisch oder nicht möglich, Fehlstellen (siehe Kapitel 5.2, Abbildung 5.4) in der feinporigen Sintermetalldeckschicht ausreichend zu verschließen.

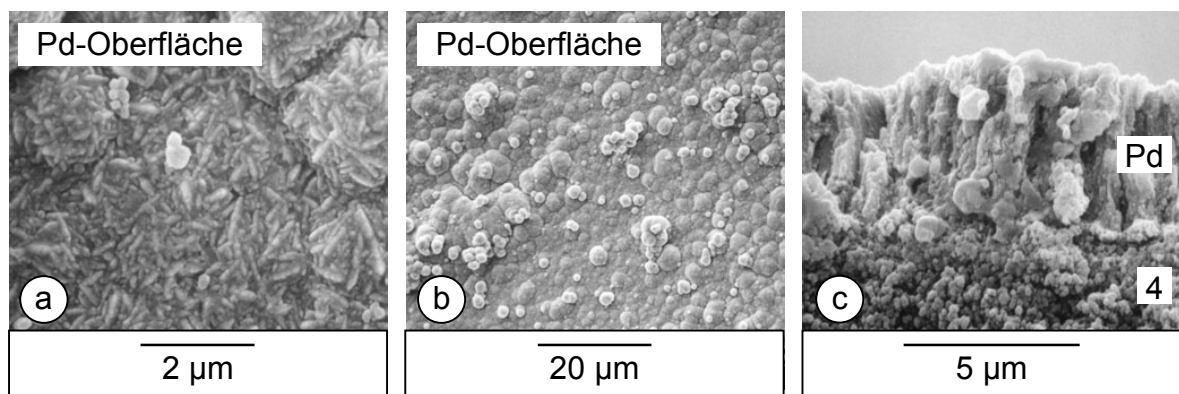


Abb. 5.7: REM-Aufnahmen stromlos beschichteter Pd- Al_2O_3 -Membranen: (a) und (b) Pd-Oberfläche sowie (c) Bruchkante (4: feinporige Al_2O_3 -Schicht)

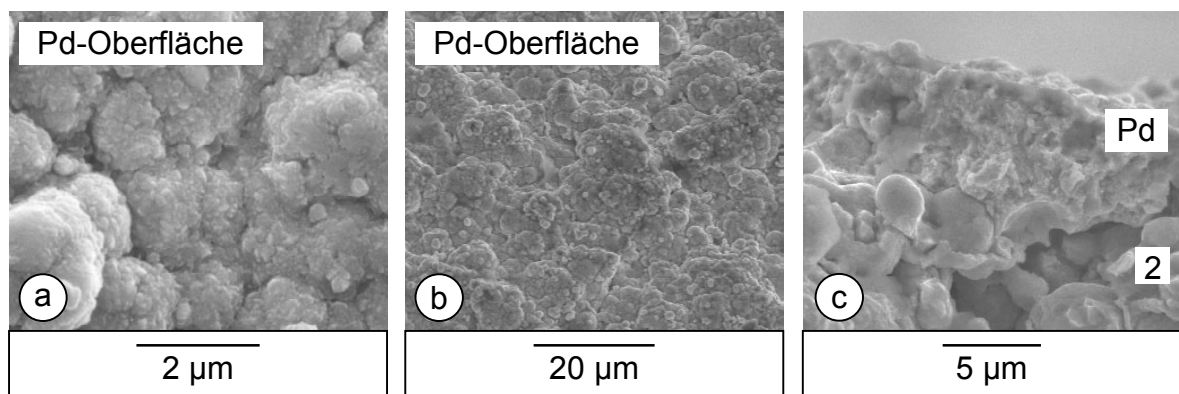


Abb. 5.8: REM-Aufnahmen stromlos beschichteter Pd-Sintermetallmembranen: (a) und (b) Pd-Oberfläche sowie (c) Bruchkante (2: feinporige Sintermetallschicht, Werkstoffnr.: 1.4404)

Schwierig gestaltet sich die Bestimmung der realen Palladiumschichtdicke. Die einfachste Möglichkeit ist die Berechnung über die Massenzunahme der Membran durch die Beschichtung unter der Annahme einer gleichmäßigen Bedeckung der Trägeroberfläche. Aus den REM-Aufnahmen in Abbildung 5.7 und 5.8 wird allerdings deutlich, dass eine stromlos abgeschiedene Palladiumschicht uneben ist. Sie weist viele Höhenunterschiede auf, teilweise existieren

tieren Dendriten. Zudem dringt das Palladium vor allem zu Anfang des Beschichtungsvorgangs in die Poren des Trägers ein. Abbildung 5.9 a zeigt hierzu Tiefenprofile einer Palladium-Aluminiumoxidmembran, die mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde aufgenommen wurden. Zu sehen sind die normierten Konzentrationsprofile von Palladium, Zinn und Aluminium über die Palladiumschicht und dem obersten Teil der feinporigen Trägerschicht. Es ist zum einen zu erkennen, dass Palladium bis zu 20 μm tief in den Poren des Trägers vorhanden ist. Zum anderen finden sich auch noch geringe Mengen an Zinn aus dem Sensitivierungsschritt in der Porenstruktur.

Die Penetration von Palladium in das Trägermaterial wird auch im Rückstreuerelektronenbild der Bruchkante einer Palladium-Sintermetallmembran in Abbildung 5.9 b deutlich. In der Aufnahme ist zu sehen, dass die Sintermetallpartikel der feinporigen Schicht teilweise von Palladium umschlossen werden. Es hat sich gezeigt, dass die berechnete Schichtdicke zwischen 10 und 20 % über der aus REM-Aufnahmen resultierenden liegt. Die Bestimmung der Palladiumdicke aus REM-Bildern erscheint allerdings wenig sinnvoll, da mit den Aufnahmen immer nur sehr kleine Teilbereiche der Membranen darstellbar sind. Aus diesem Grund und der einfacheren Vergleichbarkeit wegen beziehen sich die im Folgenden genannten Schichtdicken auf den Massenunterschied der Rohre vor und nach der Beschichtung.

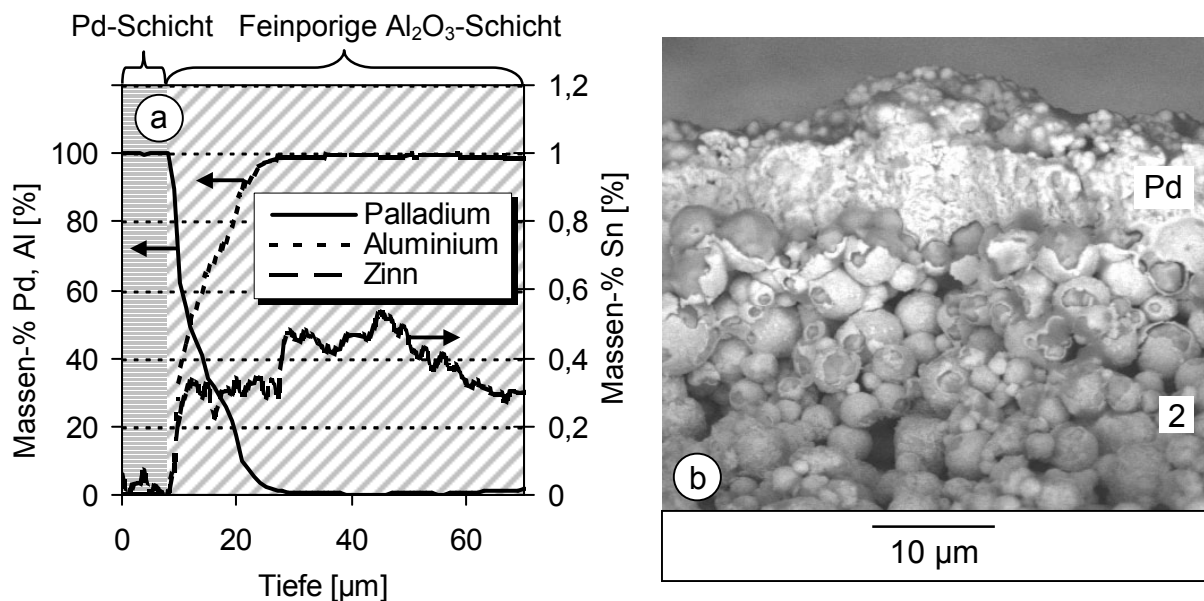


Abb. 5.9: (a) Konzentrationsprofile von Palladium, Aluminium und Zinn (linescan der Elektronenstrahlmikrosonde, normiert auf 100 %) einer stromlos beschichteten Pd-Al₂O₃-Membran und (b) Rückstreuerelektronenbild der Bruchkante einer stromlos beschichteten Pd-Sintermetallmembran (2: feinporige Sintermetallschicht, Werkstoffnr.: 1.4404)

Strukturelle Charakterisierung der Palladium/Silber-Aluminiumoxidmembranen

Neben Palladium-Kompositmembranen wurden durch die aufeinander folgende stromlose Abscheidung von Palladium und Silber und anschließende Temperaturbehandlung fehlstellenfreie Palladium/Silber-Aluminiumoxidmembranen hergestellt. Um aus der separierten

Doppelschicht aus Palladium und Silber nach der Beschichtung eine homogene Palladium/Silber-Legierung durch thermische Diffusion zu erhalten, wurde eine Temperatur von 700°C gewählt. Wie XRD-Analysen zeigten, führen Temperaturen $\leq 650^\circ\text{C}$ innerhalb der gewählten Behandlungszeit von 12 Stunden nur zu einer teilweisen Legierungsbildung. Bei Temperaturen über 700°C löst sich, eventuell bedingt durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten des Trägers und der wasserstoffselektiven Schicht, der Metallfilm vom Träger ab.

In Abbildung 5.10 sind XRD-Analysen einer separierten Palladium/Silber-Doppelschicht auf einem Aluminiumoxidrohr vor (a) und einer homogenen Palladium/Silber-Schicht nach (b) der Temperaturbehandlung dargestellt. Dabei sind unmittelbar im Anschluss an die Beschichtung, neben den Reflektionspeaks des Aluminiumoxidträgers, die Peaks für die beiden Elemente Palladium und Silber vorhanden. Nach 12 Stunden bei 700°C unter Argon erscheint anstelle dieser Peaks ein einzelner Reflex für die Palladium/Silber-Legierung.

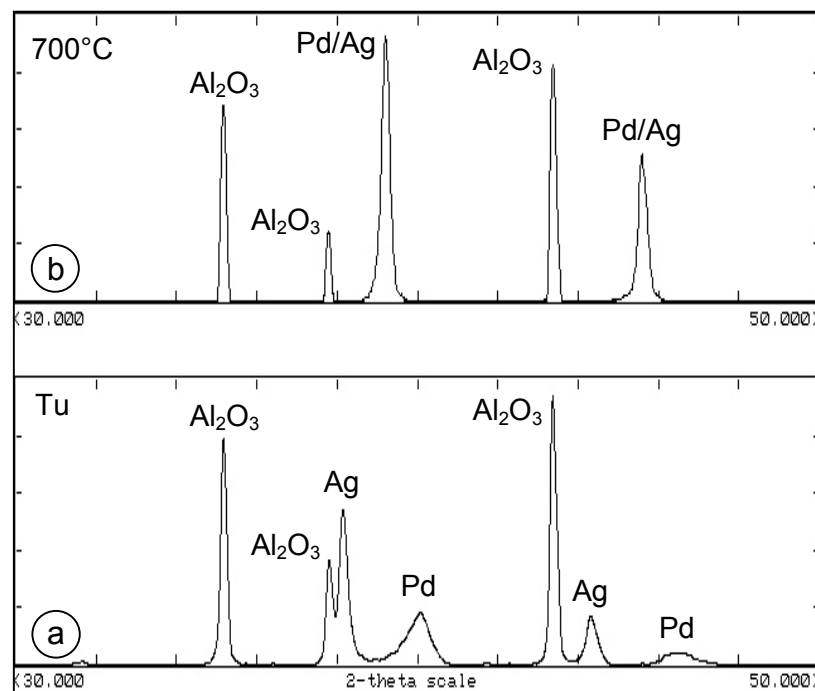


Abb. 5.10: XRD-Analysen einer stromlos beschichteten Pd/Ag-Al₂O₃-Membran (a) vor und (b) nach der Temperaturbehandlung

In Abbildung 5.11 sind die dazugehörigen REM-Aufnahmen zu sehen. Vor dem Erhitzen ist eine Schicht fein verteilter Silberkristalle auf der zuvor abgeschiedenen Palladiumschicht zu erkennen (Abbildung 5.11 a). Nach dem Tempern (Abbildung 5.11 b und c) ähnelt die Morphologie der nun homogenen Palladium/Silber-Legierung der Struktur der in Abbildung 5.7 und 5.8 gezeigten Palladiumschichten. Durch die hohen Temperaturen während der Legierungsbildung kommt es allerdings zu einer etwas glatteren Oberflächentopologie.

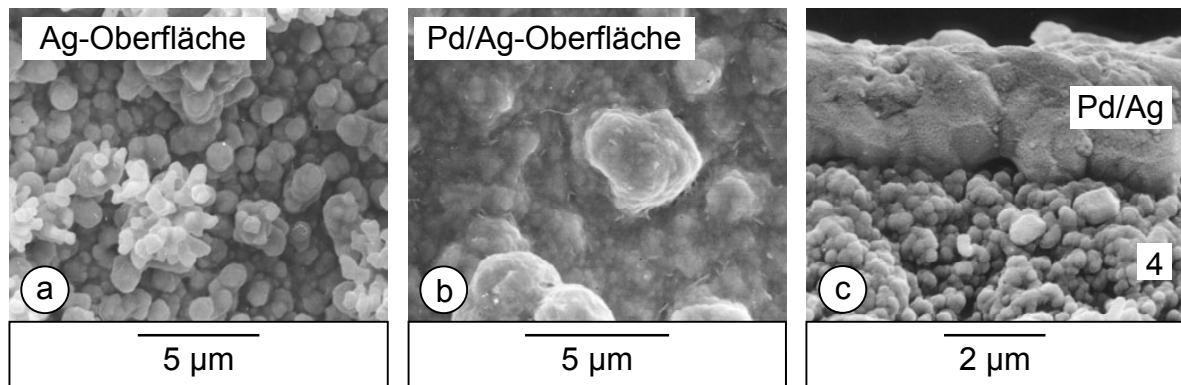


Abb. 5.11: REM-Aufnahmen einer stromlos beschichteten Pd/Ag- Al_2O_3 -Membran: Oberfläche (a) vor und (b) nach der Temperaturbehandlung sowie (c) Bruchkante nach der Temperaturbehandlung (4: feinporige Al_2O_3 -Schicht)

Druckabfallmessungen stromlos beschichteter Metallkompositmembranen

Nach der Beschichtung wurde die Qualität der präparierten Kompositmembranen zunächst in Druckabfallmessungen bei Umgebungstemperatur mit Stickstoff untersucht. In Abbildung 5.12 ist die aus den Messungen berechnete Stickstoffflussdichte durch verschiedene Metallkompositmembranen als Funktion der Druckdifferenz zwischen der Innen- und Außenseite der Membran dargestellt.

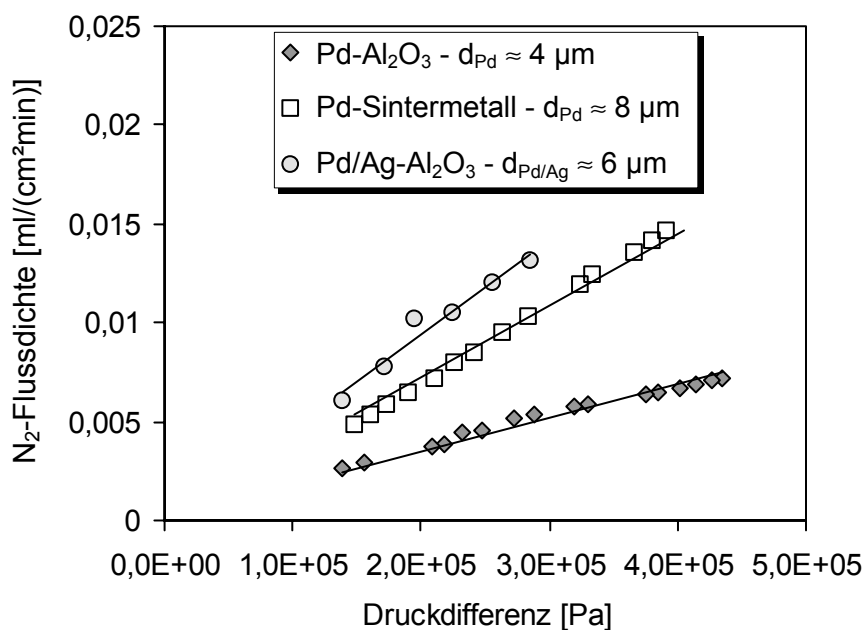


Abb. 5.12: N_2 -Flussdichte bei 25°C durch verschiedene Metallkompositmembranen in Abhängigkeit der Druckdifferenz zwischen der Innen- und Außenseite der Membran (Pd- Al_2O_3 -Membran: $d_{\text{Pd}} \approx 4 \mu\text{m}$, Pd-Sintermetallmembran: $d_{\text{Pd}} \approx 8 \mu\text{m}$, Pd/Ag- Al_2O_3 -Membran nach dem Tempern: $d_{\text{Pd/Ag}} \approx 6 \mu\text{m}$)

Die Werte sind für Palladium-Aluminiumoxidmembranen mit Palladiumdicken von mindestens 3 µm und Druckdifferenzen bis 500 kPa im Allgemeinen vernachlässigbar gering. Dies

bestätigt den aus den REM-Aufnahmen gewonnenen Eindruck, dass die Membranen nur wenige bis gar keine Defekte aufweisen. Palladium-Sintermetallmembranen und Palladium/Silber-Aluminiumoxidmembranen zeigen ähnlich gute Resultate, wenn die Metallschichtdicke wenigstens 5 - 6 μm beträgt.

5.4 Alternative Beschichtungsmethoden

Neben der stromlosen Abscheidung, auf der das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag, wurden bei externen Partnern einige Versuchsreihen mit der Elektronenstrahl-Verdampfung und dem Hochgeschwindigkeitsflammspritzen durchgeführt. Aufbauend auf Vorarbeiten von Quicker [4.33] sollten die prinzipiellen Möglichkeiten dieser Techniken zur Erzeugung von Palladium-Kompositmembranen mit hoher Wasserstoffpermeabilität und -selektivität untersucht werden.

5.4.1 Elektronenstrahl-Verdampfung

5.4.1.1 Grundlagen und Durchführung

Die Elektronenstrahl-Verdampfung ist ein Verfahren der Physikalischen Gasphasenabscheidung, die im Allgemeinen dadurch gekennzeichnet sind, dass Metalle, Legierungen oder chemische Verbindungen durch Zufuhr thermischer Energie oder durch Teilchenbeschuss im Hochvakuum abgeschieden werden. Der Übergang der Atome und Moleküle in die Gasphase erfolgt dabei ausschließlich durch physikalische Prozesse [5.12]. Bei der Elektronenstrahl-Verdampfung wird ein Metall durch Elektronenbeschuss im Hochvakuum zunächst aufgeschmolzen und dann verdampft. Der Metaldampf kondensiert im Anschluss auf einem Substrat und bildet dort sehr homogene Schichten. Abbildung 5.13 zeigt ein vereinfachtes Schema.

Der Elektronenstrahl wird erzeugt, indem man zwischen einer geheizten, glühenden Kathode und einer kalten Anode im Hochvakuum eine hohe Gleichspannung anlegt. Durch das Heizen wird den freien Leitungselektronen der Kathode (zumeist eine Wolframelektrode) die Energie zugeführt, die sie zum Austritt in das Vakuum benötigen. Die Elektronen werden zwischen der Kathode und der gelochten Anode in Richtung des positiv geladenen Beschichtungsmaterials beschleunigt. Nach der Anode sind ein Permanentmagnet und regelbare Elektromagneten angeordnet, die für die Fokussierung des Elektronenstrahls auf das abzuscheidende Metall sorgen, das durch den Elektronenbeschuss in die Gasphase überführt wird. Um einen konstanten Elektronenstrahl aufrechtzuerhalten, sind Drücke unter $1 \cdot 10^{-4}$ kPa notwendig. Bei höheren Drücken kommt es zu einer Streuung des Elektronenstrahls. Ferner würden sich durch Restsauerstoff in der Vakuumkammer Metalloxide anstelle des reinen Metalls abscheiden [5.13].

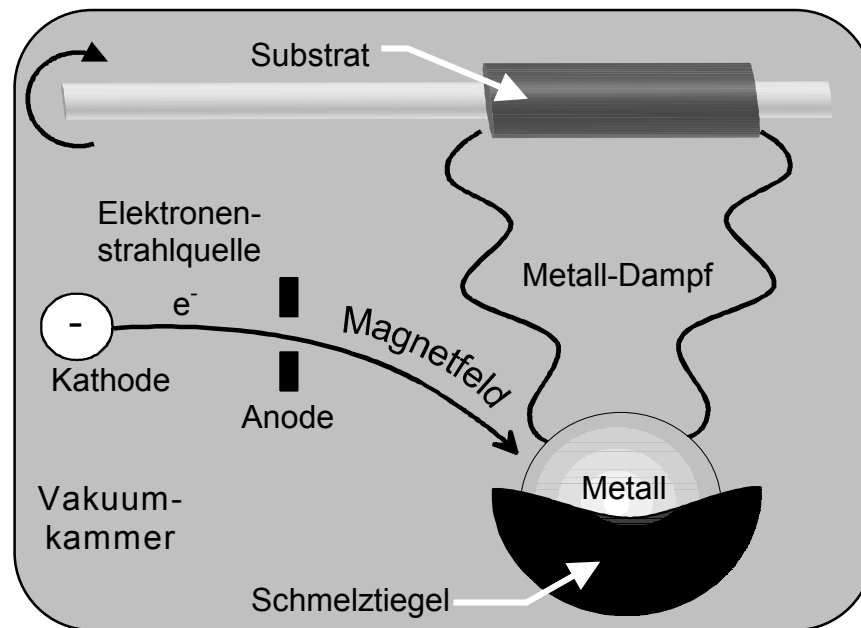


Abb. 5.13: Schematische Darstellung der Elektronenstrahl-Verdampfung

Die Versuche zur Elektronenstrahl-Verdampfung erfolgten im Rahmen einer 2-wöchigen Messreihe am Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung, Dresden. Dazu wurde eine Anlage des Typs ESV 18 der Fa. Leybold zur Verfügung gestellt.

In dieser Apparatur wurde das Beschichtungsmetall zunächst in der Vakuulkammer in einem wassergekühlten Kupfertiegel vorgelegt. Es wurden hauptsächlich Experimente mit Palladium, teilweise auch mit Tantal durchgeführt. Das wesentlich kostengünstigere Tantal wurde zum einen eingesetzt, um mehr Erfahrung mit der Methode der Elektronenstrahl-Verdampfung zu gewinnen. Zum anderen sollte die Präparation einer Membran mit einer hochpermeablen Tantalzwichenschicht untersucht werden. Durch eine „Sandwichstruktur“ (Palladium/Tantal/Palladium) könnte die Palladiumschichtdicke verringert werden, da das Palladium nur noch die Aufgabe hat, die Oxidation der Tantaloberfläche zu verhindern (siehe Kapitel 2.3). Im Idealfall erhöht sich dadurch der transmembrane Wasserstofffluss und die Kosten für das benötigte Palladium werden gesenkt.

Als Träger der Kompositmembranen wurden sowohl keramische ($d_p = 100 \text{ nm}$) als auch metallische Mikrofiltrationsmembranen eingesetzt. Sie wurden vor der Beschichtung mit Ethanol sowie deionisiertem Wasser bei 60°C gereinigt und rotierten während der Bedampfung 70 mm oberhalb des Schmelztiegels. Ihre Länge betrug 20 mm. Nach der Evakuierung der Vakuulkammer auf Drücke unter $1 \cdot 10^{-4} \text{ kPa}$ wurde der Elektronenstrahl eingeschaltet. Über ein Sichtfenster ließ er sich durch Veränderung der elektrischen Magnetfelder auf die gewünschte Stelle im Tiegel fokussieren. Während der Beschichtung wurde die Aufdampftrate über ein kalibriertes Schwingquarz-Messgerät erfasst. Nach Erreichen der gewünschten Schichtdicke wurde der Elektronenstrahl abgestellt und die Anlage belüftet.

In den Beschichtungsversuchen wurden neben der Abscheidedauer folgende Parameter untersucht:

- Über die Stromstärke an der Kathode wurde die Aufdampfrate von 1 - 10 nm/s variiert. Höhere Werte waren nicht möglich, da die lokalen Temperaturgradienten in der Schmelze so groß wurden, dass das Metall aus dem Schmelztiigel herauspritzte.
- Die Temperatur der Rohre wurde zwischen 200 und 600°C verändert. Dazu befand sich über dem Träger eine Glühwendel.

5.4.1.2 Ergebnisse

Um einen ersten Eindruck von der Topologie der aufgedampften Schichten zu erhalten, wurde die Metalloberfläche mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie untersucht. Abbildung 5.14 zeigt exemplarisch eine Rasterkraft-Aufnahme und ein dazugehöriges Höhenprofil einer durch die Elektronenstrahl-Verdampfung präparierten Palladiumschicht auf einem Aluminiumoxidträger. Wie bei dieser Beschichtungsmethode zu erwarten war, ist eine gleichmäßig ebene Schicht zu erkennen. Aus dem Höhenprofil ergibt sich eine geringe Abweichung vom Mittelwert von etwa ± 25 nm.

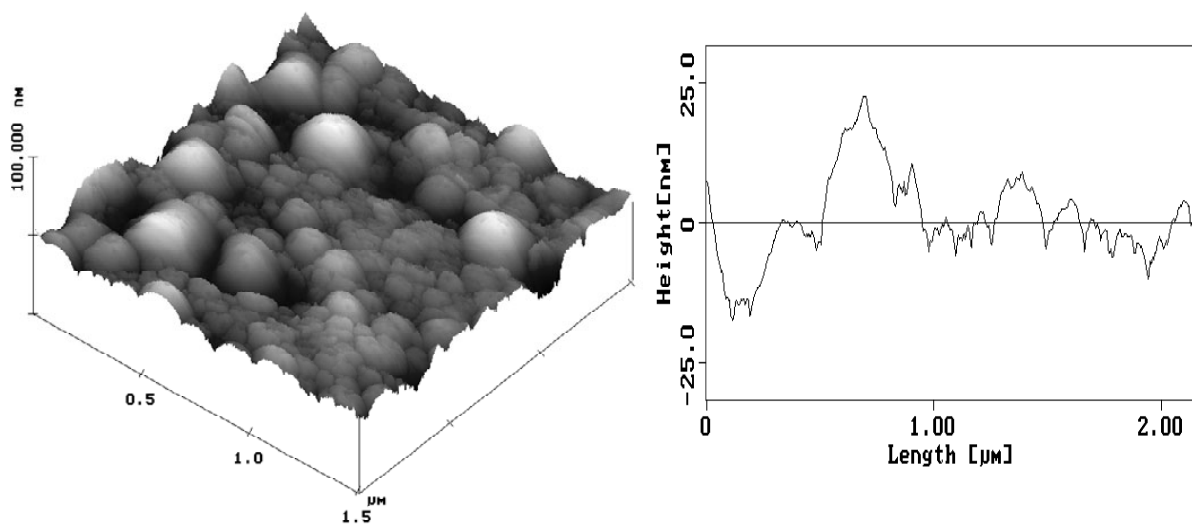


Abb. 5.14: Rasterkraft-Aufnahme einer durch Elektronenstrahl-Verdampfung abgeschiedenen Pd-Schicht auf einem Al_2O_3 -Träger mit dazugehörigem eindimensionalen Höhenprofil (Substrattemperatur = 600°C)

In den Versuchen konnte kein signifikanter Einfluss der Aufdampfrate auf die Eigenschaften der Metallschichten festgestellt werden. Ihre Haftfestigkeit wird allerdings durch die Art des Substrats und dessen Temperatur während der Beschichtung bestimmt. Für eine gute Haftung der Palladiumschicht auf den Sintermetallträgern ist eine Mindesttemperatur von 300°C notwendig. Von den keramischen Trägern lässt sie sich selbst bei Beschichtungstemperaturen von 600°C relativ leicht ablösen.

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 5.15 zeigen Oberflächen von Palladiumschichten, die auf unterschiedlich temperierten Sintermetallträgern aufgedampft wurden. Es wird deutlich, dass höhere Temperaturen während der Beschichtung nicht nur zu einer besseren Haftung sondern auch zu glatteren und homogeneren Schichtstrukturen führen. Aufgrund der kurzen Bedampfungszeit der in Abbildung 5.15 dargestellten Proben (≈ 1 Stunde bei $1 \text{ nm/s} \Rightarrow d_{\text{Pd}} \approx 3,5 \text{ }\mu\text{m}$) sind noch relativ viele Spalten in der Palladiumschicht zu erkennen.

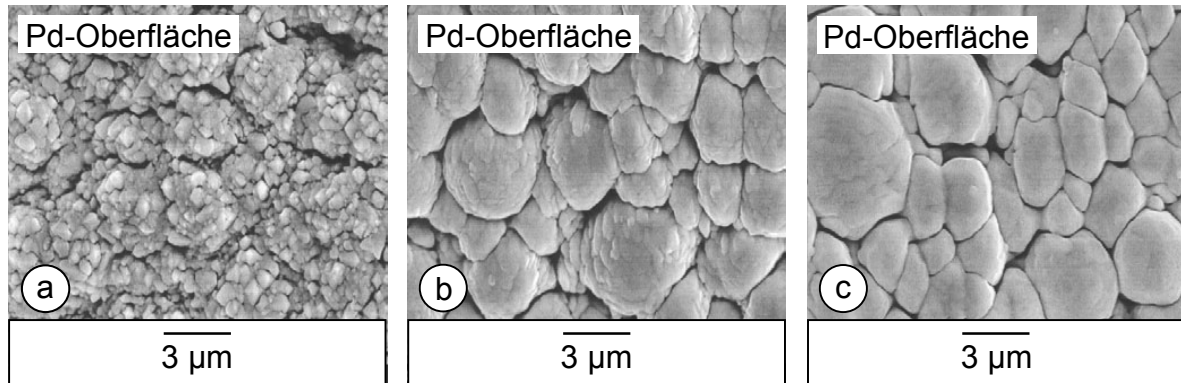


Abb. 5.15: REM-Aufnahmen der Pd-Oberfläche durch Elektronenstrahl-Verdampfung präparierter Pd-Sintermetallmembranen (Werkstoffnr.: 1.4404), Beschichtung erfolgte bei verschiedenen Substrattemperaturen: (a) 200°C , (b) 400°C und (c) 600°C

Dickere Palladiumschichten auf Aluminiumoxid- und Sintermetallträgern sind in Abbildung 5.16 zu sehen. In den Aufnahmen der Bruchkante ist zu erkennen, dass durch die Beschichtung eine kolumnare Mikrostruktur entsteht. Die Säulen wachsen auf den Partikeln der Trägeroberfläche auf. Die Schichtdicke ist sehr gleichmäßig. Aufgrund der einheitlich kleineren Poren der Aluminiumoxidrohre von 100 nm erhält man auf diesen Proben eine feinere Struktur als auf dem grobporigen Sintermetall ($d_p \approx 500 \text{ nm}$).

Mit der Elektronenstrahl-Verdampfung wurden Palladiumdicken zwischen 3 und $12 \text{ }\mu\text{m}$ präpariert. Allerdings war es im Rahmen der zur Verfügung stehenden Versuchszeit selbst bei Schichtdicken von $12 \text{ }\mu\text{m}$ nicht möglich, geschlossene Palladiumschichten zu erzeugen. Wie aus Abbildung 5.16 c und 5.16 d ersichtlich wird, findet ein Zusammenwachsen der einzelnen Säulen nur begrenzt statt. In der Palladiumschicht existieren immer noch offene Kanäle und Spalten. Durch die größeren Poren treten diese bei den metallischen Trägern deutlicher hervor.

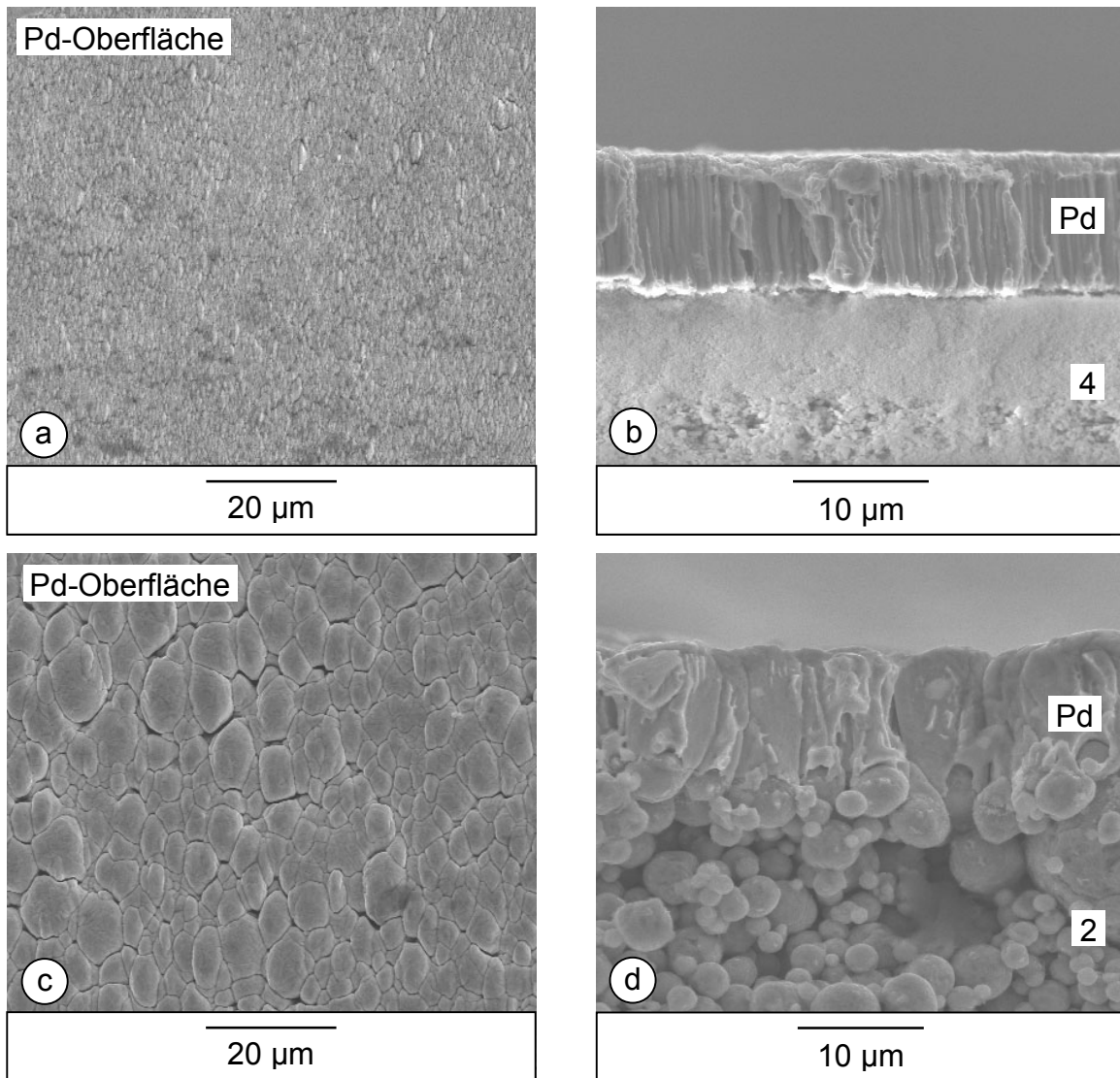


Abb. 5.16: REM-Aufnahmen durch Elektronenstrahl-Verdampfung präparierter Pd-Kompositmembranen (Substrattemperatur = 400°C): (a) Pd-Oberfläche und (b) Bruchkante einer Pd-Al₂O₃-Membran (4: feinporige Al₂O₃-Schicht), (c) Pd-Oberfläche und (d) Bruchkante einer Pd-Sintermetallmembran (2: feinporige Sintermetallschicht, Werkstoffnr.: 1.4404)

Aufgrund der feinverteilten Porenkanäle in der Metallschicht konnte keine zufrieden stellende Gasdichtheit der Membranen erreicht werden. Dies wird in Abbildung 5.17 veranschaulicht. In dem Diagramm ist die transmembrane Stickstoffflussdichte bei Raumtemperatur und einer Druckdifferenz von 50 kPa zwischen der Innen- und Außenseite durch die beiden Trägerrohre mit Werten für beschichtete Rohre vergleichend dargestellt. Wie im Fall der stromlosen Abscheidung (siehe Abbildung 5.12) sollte nach der Beschichtung mit Palladium kein oder nur ein sehr geringer Stickstofffluss messbar sein. Dies ist hier nicht der Fall. Während die Palladium-Aluminiumoxidmembran noch annehmbare Werte liefert, zeigt die Palladium-Sintermetallmembran Permeatflüsse für Stickstoff, die als mangelhaft zu bezeichnen sind. Palladium-Kompositmembranen auf Keramikbasis besitzen allerdings den Nachteil der begrenzten Haftfestigkeit.

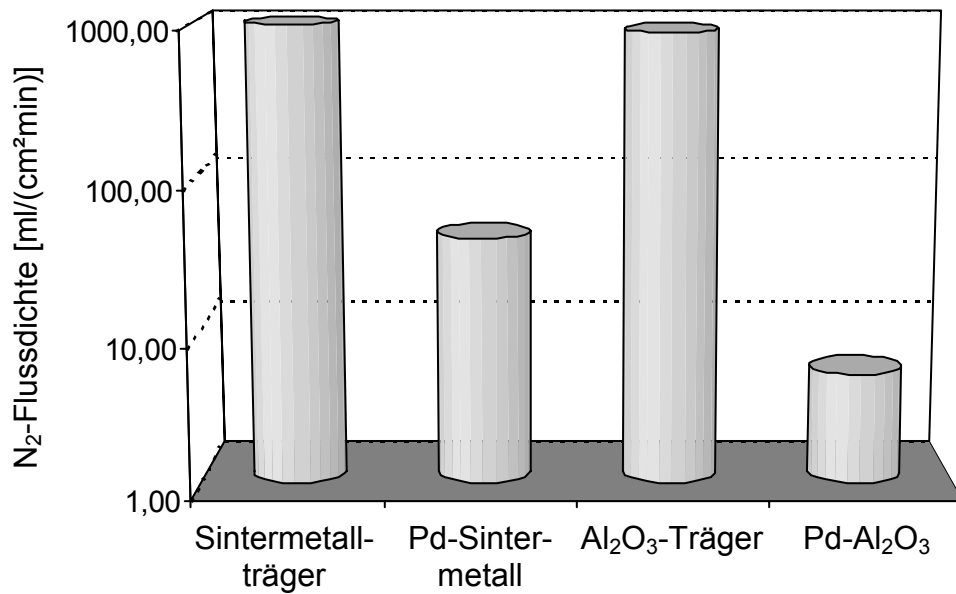


Abb. 5.17: N_2 -Flussdichte bei 25°C durch unbeschichtete und durch Elektronenstrahl-Verdampfung mit Palladium beschichtete poröse Sintermetall- und Al_2O_3 -Rohre bei 50 kPa Druckdifferenz zwischen der Innen- und Außenseite der Rohre (Substrattemperatur = 400°C, Pd-Sintermetallmembran: $d_{Pd} \approx 10 \mu m$, Pd- Al_2O_3 -Membran: $d_{Pd} \approx 12 \mu m$)

Die Oberfläche und die Bruchkante einer Tantal-Sintermetallmembran zeigen die REM-Aufnahmen in Abbildung 5.18. Das Beschichtungsverhalten mit Tantal ist ähnlich der Palladiumabscheidung. Das Metall wächst auf den Sintermetallpartikeln säulenförmig auf. Auch hier entsteht keine geschlossene Metallschicht. Deutlich zeigen sich in der Detailaufnahme des Querschnitts die Porenkanäle zwischen den einzelnen Säulen.

Aufgrund der unzureichenden Gasdichtheit und im Fall der Keramikträger der ungenügenden Stabilität der präparierten Membranen wurden keine weiteren Experimente zur Elektronenstrahl-Verdampfung durchgeführt. Es ist allerdings vorstellbar, dass eine Verringerung der Porengröße der Trägerrohre unter 10 nm zu verbesserten Trenneigenschaften der Membranen führen könnte. In diesem Porengrößenbereich kommen allerdings nur Keramiken als Trägermaterial in Frage. Hier wäre zu klären, ob und wie die Haftung der Metallschichten auf den glatten Keramikoberflächen verbessert werden kann. Weiterhin ist zu beachten, dass die relativ kleinen Poren einen zusätzlichen Transportwiderstand im Träger verursachen könnten, was höchstwahrscheinlich zu einer niedrigeren Wasserstoffpermeabilität der Metallkompositmembranen führt.

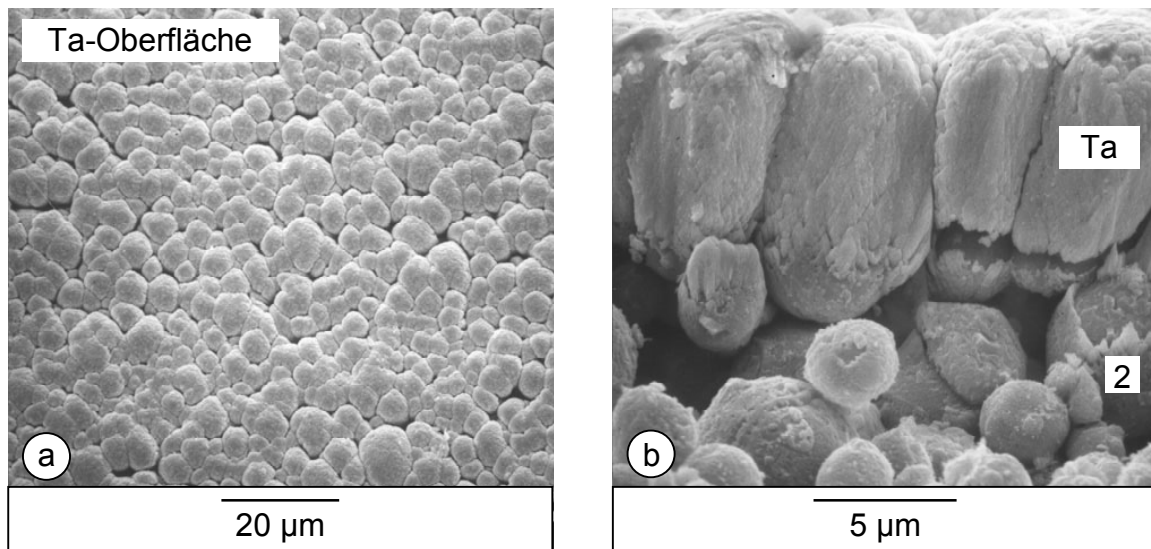


Abb. 5.18: REM-Aufnahmen einer durch Elektronenstrahl-Verdampfung präparierten Ta-Sintermetallmembran (Substrattemperatur = 400°C): (a) Ta-Oberfläche und (b) Bruchkante (2: feinporige Sintermetallschicht, Werkstoffnr.: 1.4404)

5.4.2 Hochgeschwindigkeitsflammspritzen

5.4.2.1 Grundlagen und Durchführung

Das Hochgeschwindigkeitsflammspritzen ist ein thermisches Spritzverfahren, bei dem im ersten Schritt ein Werkstoff in Pulverform bei Temperaturen von 2.600 - 2.900°C aufgeschmolzen wird (siehe Abbildung 5.19). Das Pulver wird hierzu mit Hilfe eines Trärgases in die Brennkammer einer Spritzpistole gefördert. Die Wärme zum Aufschmelzen entsteht durch die Reaktion von Sauerstoff mit einem Brenngas. Die aufgeschmolzenen Metallpartikel werden im Anschluss durch eine Expansionsdüse auf Geschwindigkeiten von bis zu 650 m/s beschleunigt und auf das zu beschichtende Substrat geschleudert. Damit erreicht das Hochgeschwindigkeitsflammspritzen wesentlich schnellere Geschwindigkeiten als andere Spritzprozesse und durch die daraus resultierende höhere kinetische Energie werden die Partikel beim Aufprall auf das Substrat stärker deformiert. Im Vergleich zum Lichtbogen-, Flamm- oder Plasmaspritzen werden Schichten mit einem geringeren Porengehalt und höherer Haftfestigkeit erzeugt [5.14 - 5.16]. Deshalb sollte unter den thermischen Spritzverfahren das Hochgeschwindigkeitsflammspritzen am besten geeignet sein, um dichte Metallschichten auf porösen Substraten zu präparieren.

Die Beschichtungsversuche wurden im Rahmen einer Versuchsreihe am Applikations- und Technikzentrum ATZ-Evus (Vilseck) durchgeführt. Dabei kam eine Flammspritzpistole des Typs HVOF-TOPGUN zum Einsatz. Bei diesem Pistolentyp wird durch die Pulverzufuhr direkt in die heiße Verbrennungszone eine effiziente Erwärmung der Spritzpartikel angestrebt. Um eine optimale Verbrennung zu gewährleisten, werden Brenngas und Sauerstoff bereits vor

der Brennkammer gemischt. Das Gemisch wird dann durch ringförmige Düsen in die Brennkammer geleitet [5.17].

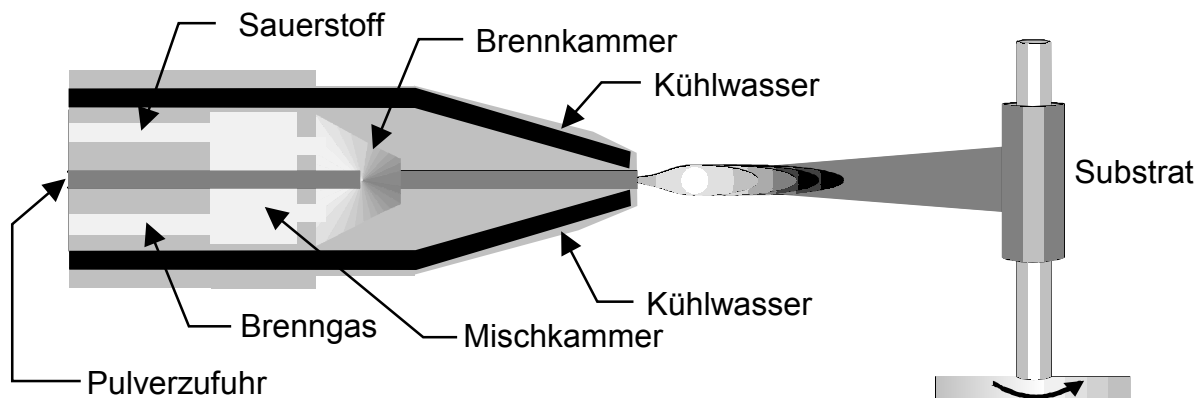


Abb. 5.19: Schematische Darstellung des Hochgeschwindigkeitsflammspritzens (HVOF-TOP-GUN)

In den Vorarbeiten von Quicker [4.33] konnten mit der Technik des Hochgeschwindigkeitsflammspritzens bereits Palladiumschichten mit zufrieden stellenden Trennselektivitäten auf Sintermetallträgern präpariert werden. Ein grobes, durch Verdüsen hergestelltes Palladiumpulver der Fa. Degussa mit einem Korndurchmesser unterhalb $45\ \mu\text{m}$ führte jedoch zu relativ dicken Palladiumschichten zwischen 50 und $100\ \mu\text{m}$. Neben den hohen Materialkosten für das Palladium haben solche dicken Schichten einen hohen Transportwiderstand und damit niedrige Wasserstoffflüsse durch die Membran zur Folge. Um die Schichtdicke zu verringern, wurde im Rahmen dieser Arbeit vor allem versucht ein feineres Palladiumpulver mit einem mittleren Korndurchmesser von $5\ \mu\text{m}$ einzusetzen ($d_{\text{Korn,maximal}} < 15\ \mu\text{m}$). Dieses sphärische Pulver war durch Ausfällen hergestellt worden (ebenfalls Fa. Degussa).

Als zu beschichtende Substrate wurden Sintermetall- und Aluminiumoxidmembranen mit einem Porendurchmesser von $100\ \text{nm}$ verwendet. Diese wurden vor der Beschichtung zunächst mit Ethanol und anschließend mit deionisiertem Wasser bei 60°C gereinigt. Ihre Länge betrug $110\ \text{mm}$. Zur Beschichtung rotierten sie in einer Distanz von $260\ \text{mm}$ vor der Spritzpistole. Nach dem Zünden der Flamme wurde das Palladiumpulver pneumatisch in diese gefördert. Die Flamme zum Aufschmelzen des Pulvers wurde mit Sauerstoff und Ethen erzeugt. Die Pistole wurde rechnergesteuert mit einer Geschwindigkeit von $25\ \text{mm/s}$ über die Membranrohre bewegt. Zur Erzeugung unterschiedlicher Palladiumschichtdicken wurde dieser Vorgang entsprechend der gewünschten Dicke mehrmals wiederholt. Die Ermittlung der abgeschiedenen Palladiummenge erfolgte durch Wägung der Rohre vor und nach der Beschichtung.

5.4.2.2 Ergebnisse

Die Beschichtung der Aluminiumoxidrohre lieferte bei Einsatz des groben Palladiumpulvers mit einer Korngröße unterhalb $45\ \mu\text{m}$ vergleichbare Ergebnisse wie von Quicker [4.33] für die Beschichtung von Sintermetallträgern durch das Hochgeschwindigkeitsflammspritzen berichtet wurde. Es konnten porenarme, geschlossene Palladiumschichten mit Dicken größer $50\ \mu\text{m}$ erzeugt werden. Während die Palladiumschichten auf den Sintermetallträgern bis etwa 600°C stabil sind, lösen sie sich allerdings bei Temperaturen über 500°C von der glatten Keramikoberfläche ab. Die Palladiumoberfläche und die Bruchkante einer abgelösten Palladiumschicht sind in den REM-Aufnahmen der Abbildung 5.20 dargestellt.

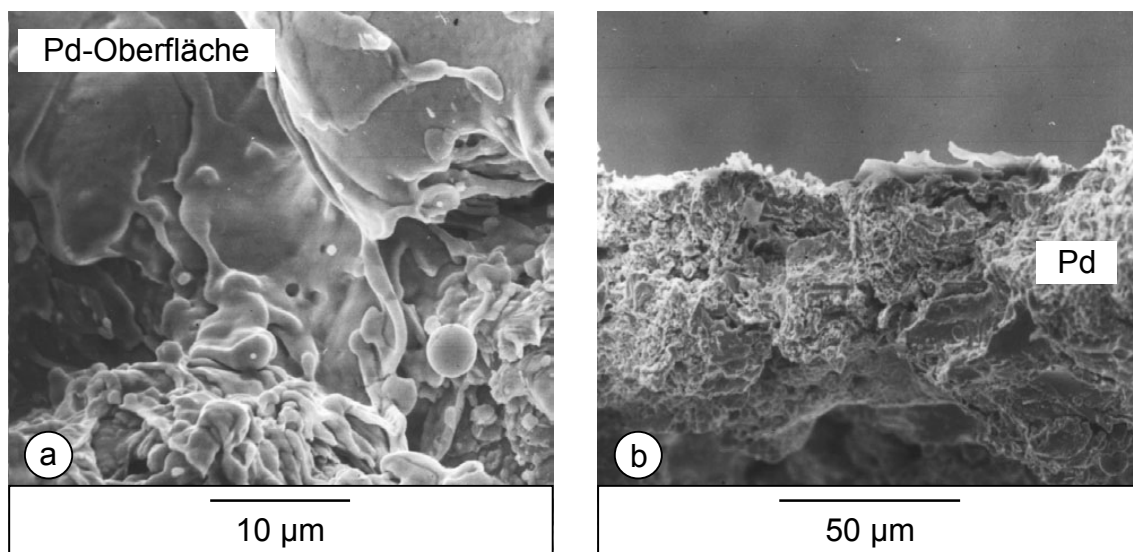


Abb. 5.20: REM-Aufnahmen einer durch Hochgeschwindigkeitsflammspritzen ($d_{\text{Korn}} \leq 45\ \mu\text{m}$) präparierten Pd- Al_2O_3 -Membran: (a) Pd-Oberfläche und (b) Bruchkante einer abgelösten Pd-Schicht

Bei Verfahren des thermischen Spritzens kommt es beim Auftreffen des an- bzw. aufgeschmolzenen Spritzpulvers auf das Substrat vor allem zu einer adhäsiven Bindung und einer mechanischen Verklammerung. Für eine maximale Schichthaftung ist eine optimale Probenvorbereitung notwendig. Neben einer gründlichen Reinigung spielt die Oberflächenrauigkeit des Werkstücks eine entscheidende Rolle, denn je rauer das Werkstück ist, desto ausgeprägter sind die Haftkräfte zwischen Spritzwerkstoff und Substrat. Oft werden deshalb in thermischen Spritzverfahren die Substrate vor der Beschichtung durch Sandstrahlen aufgeraut [5.18]. Diese Art der Vorbehandlung scheidet bei Keramikträgern aus. Aber auch der Versuch, die Sintermetallträger durch Sandstrahlen zusätzlich aufzurauen, schlug fehl. Selbst sehr niedrige Strahldrücke zerstörten die feinporige Schicht. Die stark zerklüftete Oberfläche des Sintermetalls erfüllt allerdings die benötigten Anforderungen an die Rauigkeit ohnehin besser als die glatte Keramikoberfläche. Dies führt zu einer guten und temperaturstabilen Haftung der Spritzschichten auf dem Sintermetall.

Für einen wirtschaftlichen Einsatz sind Palladiumschichtdicken $> 50 \mu\text{m}$ jedoch inakzeptabel. Deshalb lag das Hauptaugenmerk dieser Versuchsreihe auf der Reduzierung der Palladiumschichtdicke durch Verwendung eines Spritzpulvers mit einem mittleren Korndurchmesser von nur $5 \mu\text{m}$. In Abbildung 5.21 sind Palladium-Sintermetallmembranen zu sehen, die mit diesem Pulver beschichtet wurden. Abbildung 5.21 b dokumentiert, dass es bei gleichen Abscheidebedingungen gelang, die Palladiumschichtdicke deutlich zu verringern. Es konnten zusammenhängende Schichten mit einer Dicke von etwa $10 \mu\text{m}$ erzeugt werden. Vergleicht man Abbildung 5.20 a mit Abbildung 5.21 a, ist bei Einsatz der kleineren Palladiumpartikel eine wesentlich feinere Schichtstruktur auf dem Sintermetall zu erkennen.

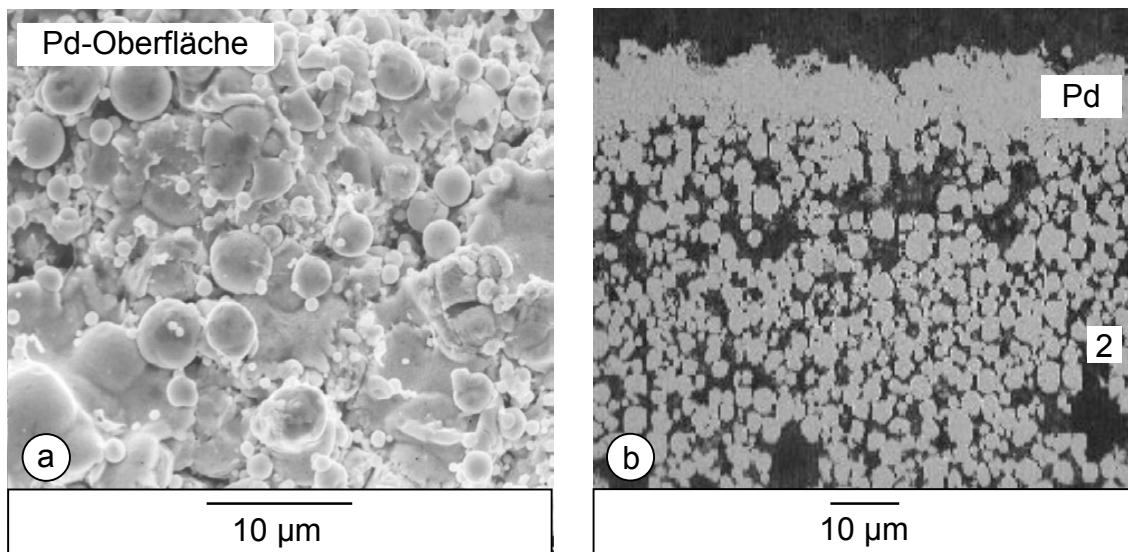


Abb. 5.21: (a) REM-Aufnahme der Oberfläche und (b) Querschliff einer durch Hochgeschwindigkeitsflammspritzen ($d_{\text{Korn}} \approx 5 \mu\text{m}$) präparierten Pd-Sintermetallmembran (2: feinporige Sintermetallschicht, Werkstoffnr.: 1.4404)

Probleme verursachte die Pulverförderung während der Beschichtung. Die kleinere Korngröße des Palladiumpulvers beeinflusste das Fließverhalten derart, dass es zu Schwankungen im Pulverstrom zur Spritzpistole kam. Dies führte zu vereinzelt größeren Fehlstellen in der Palladiumschicht. Aus diesem Grund war es bis dato nicht möglich, eine zufrieden stellende Gasdichtheit der Palladium-Sintermetallmembranen durch das feinere Palladiumpulver zu erzielen. Allerdings stand von diesem Pulver nur eine geringe Mustermenge zur Verfügung, so dass keine Versuche mit optimierter Pulveraufgabe durchgeführt werden konnten. Die bisherigen Ergebnisse lassen jedoch erwarten, dass bei einer gleichmäßigen Pulverzufuhr eine fehlerstellenarme Beschichtung der Sintermetallrohre mit Palladiumdicken $< 20 \mu\text{m}$ möglich sein sollte.

5.5 Zusammenfassende Bewertung der Präparationsmethoden

Im Rahmen der Entwicklung von Metallkompositmembranen für einen späteren Einsatz zur Wasserstoffabtrennung im Membranreaktor für Dehydrierungsreaktionen wurden drei grund-

sätzlich unterschiedliche Verfahren untersucht. Alle Methoden hatten möglichst dünne und fehlerstellenarme Metallschichten mit guter Haftung und einer thermischen Stabilität bis etwa 650°C auf keramischen oder metallischen Mikrofiltrationsmembranen zum Ziel.

Stromlose Abscheidung

Mit der stromlosen Abscheidung aus der Flüssigphase war es möglich, sehr dünne und fehlerstellenfreie Palladium- und Palladium/Silber-Schichten mit guter Haftung auf beiden Trägerarten zu präparieren. Auf keramischen Mikrofiltrationsmembranen mit 100 nm Porendurchmesser waren dazu Schichtdicken ab 3 µm notwendig. Die metallischen Membranen benötigten aufgrund der größeren Poren von etwa 500 nm und der rauen Oberfläche wenigstens 5 µm dicke Schichten.

Im Labor zeichnet sich die stromlose Abscheidung vor allem durch den geringen apparativen Aufwand und die Einfachheit ihrer Durchführung aus. Im Hinblick auf eine technische Umsetzung ist diese Aussage allerdings nur begrenzt gültig. Durch die Anzahl der unterschiedlichen Stufen (Reinigung, Aktivierung/Sensitivierung, Beschichtung, Spülen), durch die wiederholte Ausführung und die Verwendung verschiedener Beschichtungsbäder wird sich eine Produktion von Kompositmembranen mit der stromlosen Abscheidung komplizierter gestalten, als das z.B. bei thermischen Spritzverfahren der Fall ist. Hinzu kommt die Problematik der Entsorgung des Abwassers, dass bei der stromlosen Abscheidung im Gegensatz zur Elektronenstrahl-Verdampfung oder zum Hochgeschwindigkeitsflammspritzen anfällt.

Elektronenstrahl-Verdampfung

Mit der Elektronenstrahl-Verdampfung konnten sowohl mit Palladium als auch mit Tantal sehr homogene Metallschichten auf den Aluminiumoxid- und den Sintermetallträgern präpariert werden. Aufgrund des kolumnaren Schichtaufbaus war es jedoch selbst bei Schichtdicken von über 10 µm nicht möglich, die Poren der Träger gasdicht zu verschließen. Bei der Beschichtung zeigte sich ein Einfluss der Substrattemperatur und des Trägermaterials auf die Haftfestigkeit der Metallschichten. Von den keramischen Mikrofiltrationsmembranen ließen sie sich unabhängig von den Beschichtungsparametern relativ leicht ablösen. Wurde die Beschichtung bei Temperaturen über 300°C durchgeführt, hafteten die Metallschichten allerdings gut auf den Sintermetallträgern. Um mit der Elektronenstrahl-Verdampfung Metallkompositmembranen mit hoher Permselectivität zu präparieren, erscheint eine Verringerung des Porendurchmessers der feinporigen Trägerschicht auf Werte unter 10 nm sinnvoll. Dieser Porengrößenbereich wird heutzutage allerdings nur mit Keramikmembranen erreicht.

Hochgeschwindigkeitsflammspritzen

Das Hochgeschwindigkeitsflammspritzen ist eine einfache Lösung zur Fertigung von Membranen im technischen Maßstab. Normalerweise werden Beschichtungsverfahren des thermischen Spritzens eingesetzt, um Verschleiß- oder Korrosionsschutzschichten zu präparieren. Die erzeugten Schichtdicken liegen dabei in der Regel zwei- bis dreifach über dem Durchmesser des Spritzpulvers, der überwiegend mindestens 20 µm beträgt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass es bei Einsatz eines sehr feinen Spritzpulvers mit

einem mittleren Korndurchmesser von 5 μm prinzipiell möglich ist, kompakte und gut haftende Schichten um 10 - 20 μm auf porösen Mikrofiltrationsmembranen abzuscheiden. Eine zufrieden stellende Trennselektivität erreichten die präparierten Kompositmembranen infolge der beschriebenen Probleme mit der Pulverförderung und wegen der begrenzten Pulvermenge allerdings noch nicht. Die bisherigen Ergebnisse lassen jedoch erwarten, dass das Hochgeschwindigkeitsflammspritzen eine Alternative zur Herstellung von gasdichten Palladiumschichten mit Dicken um 20 μm darstellen könnte. Die durchgeführten Beschichtungen können hier als Fundament für weitere Untersuchungen dienen. Um die Kosten des Verfahrens zu senken, ist dabei eine Rückgewinnung des nicht abgeschiedenen Palladiumpulvers in der Spritzkabine zwingend notwendig.

6 Präparation von Palladium-Sintermetallmembranen mit Diffusionssperrschicht

In Kapitel 5 wurde gezeigt, dass mit der stromlosen Abscheidung erfolgreich Palladium-Sintermetallmembranen präpariert werden können. Allerdings tritt beim direkten Kontakt der palladiumbasierten Schicht mit dem metallischen Träger die in Kapitel 2.3 erwähnte intermetallische Diffusion auf. Dabei kommt es ab etwa 450°C mit zunehmender Temperatur zu einer verstärkten Diffusion von Metallatomen sowohl aus dem Träger in die Palladiumschicht als auch entgegengesetzt. Dieser Vorgang wird in den Aufnahmen der Elektronenstrahlmikrosonde in Abbildung 6.1 veranschaulicht. Es sind Rückstreuelektronenbilder sowie Elementverteilungen für Palladium und für Nickel (das exemplarisch für die Metalle des Trägers ausgewählt wurde) von stromlos beschichteten Palladium-Sintermetallmembranen dargestellt. In den Aufnahmen ist die räumliche Verteilung der beiden Elemente (qualitativ) in der Trennschicht und in der darunter liegenden feinporigen Schicht des Trägers zu erkennen. Auf der linken Seite ist eine Membran unmittelbar nach der Beschichtung zu sehen. Die Aufnahmen auf der rechten Seite zeigen eine Membran, die für 250 Stunden bei 600°C einer Argon/Wasserstoff-Atmosphäre (Wasserstoffanteil: 5 Vol.-%) ausgesetzt war.

Aus der Elementverteilung für Palladium in Abbildung 6.1 b wird zunächst nochmals deutlich, dass das Palladium während der stromlosen Abscheidung aus der Flüssigphase in die Poren des Sintermetalls eindringt. Aufgrund der größeren Poren gelangt es während der Synthese noch tiefer in den Träger, als dies bei Aluminiumoxidmembranen der Fall ist (siehe Kapitel 5.3.2, Abbildung 5.9 a). Nickel findet sich unmittelbar nach der Beschichtung nur in der Matrix des Sintermetalls. Es existiert eine scharfe Grenze zwischen dem Träger und dem Palladiumfilm (Abbildung 6.1 c). Dies gilt analog auch für die anderen im Stahl vorhandenen Elemente (vor allem Chrom und Eisen).

Nach einer Versuchsdauer von 250 Stunden zeigt sich hingegen ein fließender Übergang zwischen der Palladiumschicht und dem Sintermetallträger. Teilweise ist Nickel in die Palladiumschicht eindiffundiert (Abbildung 6.1 f). Eine Diffusion von Palladium in den Träger lässt sich aus der Elementverteilung allerdings nicht endgültig konstatieren (Abbildung 6.1 e). Bei genauer Betrachtung der Aufnahme hat es aber den Anschein, dass Palladium in den Sintermetallpartikeln der feinporigen Deckschicht zu finden ist.

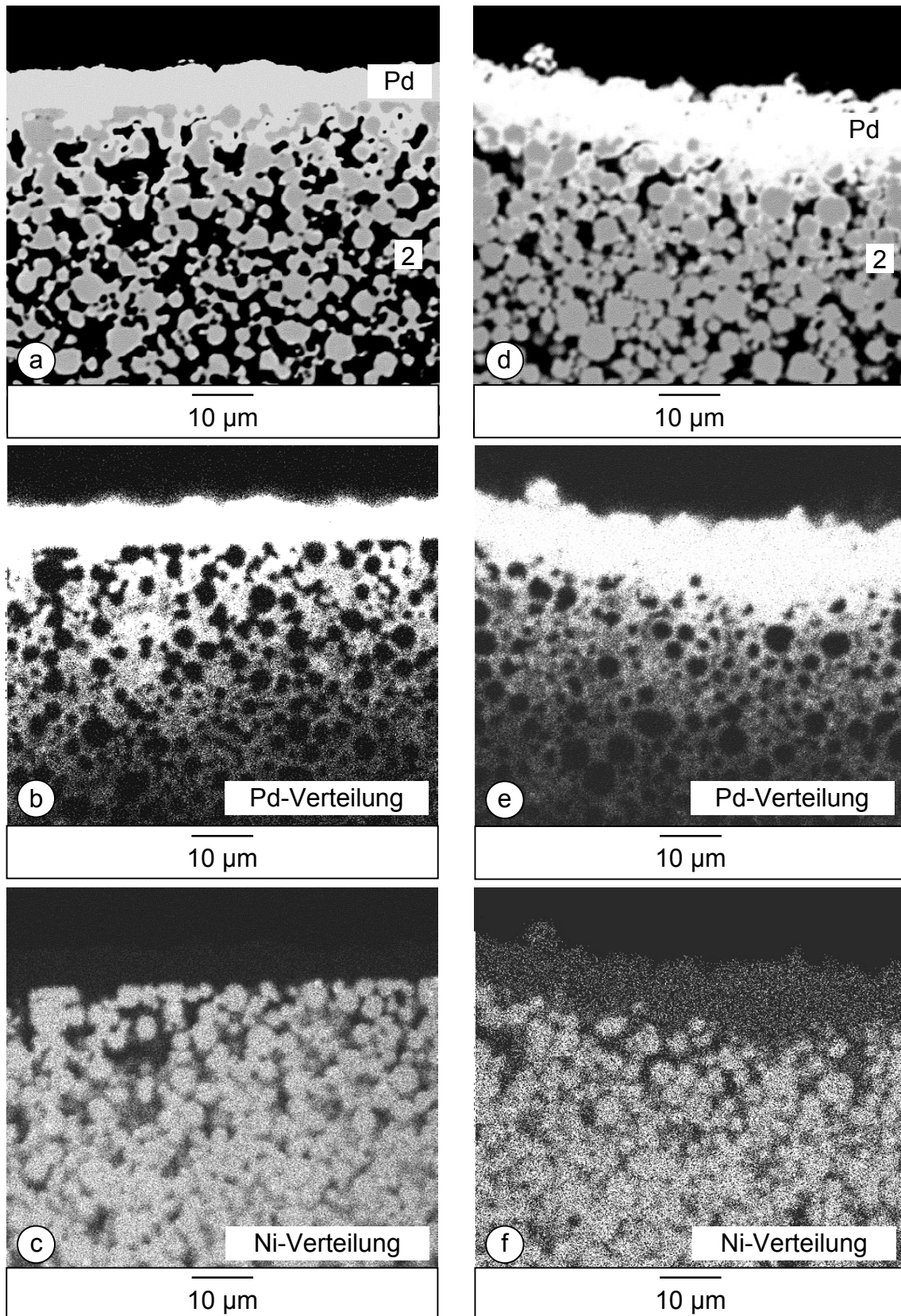


Abb. 6.1: Querschliffe stromlos beschichteter Pd-Sintermetallmembranen (2: feinporige Sintermetallschicht, Werkstoffnr.: 1.4841), linke Seite (direkt nach der Beschichtung): (a) Rückstreuerelektronenbild und Elementverteilung von (b) Palladium und (c) Nickel, rechte Seite (nach 250 Stunden bei 600°C in einer Ar/H₂-Atmosphäre): (d) Rückstreuerelektronenbild und Elementverteilung von (e) Palladium und (f) Nickel

Die Diffusion von Metallatomen aus dem metallischen Träger in die Palladiumschicht kann zu einer Erniedrigung des Wasserstoffstroms durch eine Palladium-Sintermetallmembran mit fortschreitender Betriebszeit führen [6.1, 6.2]. Um Membranen auf Sintermetallbasis auch bei höheren Temperaturen langzeitstabil einsetzen zu können, ist es deshalb erforderlich, diesen Vorgang zu unterbinden, was durch eine diffusionshemmende nichtmetallische Schicht zwischen den Metallen geschehen kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden poröses Aluminiumoxid und yttriumstabilisiertes Zirkonoxid auf ihre Eignung als Materialien für die Zwischenschicht untersucht. Die Beschichtung der Sintermetallträger mit diesen keramischen Werkstoffen wurde von einem der Projektpartner¹ durchgeführt. Dabei kamen zwei gänzlich unterschiedliche Beschichtungsverfahren zum Einsatz:

- Magnetron Sputtern
- Atmosphärisches Plasmaspritzen

Das Ziel war eine Keramiksicht, die den direkten Kontakt zwischen den Metallen verhindert und eine hohe Porosität besitzt, um den späteren transmembranen Wasserstofffluss nicht zu beeinträchtigen. Sie sollte zudem die zerklüftete Oberfläche der feinporigen Sintermetallschicht glätten und ihre Porengröße verringern, um die Palladiumbeschichtung zu erleichtern.

6.1 Keramische Diffusionssperrschichten durch Magnetron Sputtern

6.1.1 Grundlagen und Durchführung

Das Magnetron Sputtern ist wie die Elektronenstrahl-Verdampfung ein Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung. Abbildung 6.2 zeigt den prinzipiellen Aufbau dieser Technik, die auf dem physikalischen Prinzip der Kathodenzerstäubung mit Magnetfeldunterstützung beruht. Dabei wird in einer Vakuumkammer das Beschichtungsmaterial (Target) mit dem negativen Pol einer Spannungsquelle verbunden. Auf der gegenüberliegenden Anode ist das Substrat angeordnet. Nach der Evakuierung der Kammer auf Drücke unter etwa $1 \cdot 10^{-3}$ kPa wird ein Sputtergas (meist Argon) eingebracht. Dieses Gas ionisiert in einem Niedertemperaturplasma. Die positiv geladenen Edelgasionen werden im elektrischen Feld zwischen Anode und Kathode beschleunigt und treffen mit einer Energie von einigen keV auf das Target. Durch thermische Verdampfung und Impulsübertragung schlagen sie aus dem Beschichtungsmaterial neutrale Atome heraus. Diese wandern zum Substrat und scheiden sich dort ab. Um von metallischen Targets unter Mitwirkung einer reaktiven Gasatmosphäre Verbindungen auf den Substraten zu präparieren, kann dem Sputtergas ein Reaktivgas zugemischt werden (beispielsweise Sauerstoff für Oxide oder Schwefelwasserstoff für Sulfide). Das Anlegen ei-

¹ Fa. Euromat GmbH, Heinsberg

nes Magnetfelds beim Magnetron Sputtern steigert die Ionisationswahrscheinlichkeit des Prozessgases. Folglich erhöht sich die Beschichtungsrate im Vergleich zu Sputtertechniken ohne Magnetfeld (z. B. DC- und RF-Sputtern). Die Magnete sind dabei so hinter der Kathode angeordnet, dass das Magnetfeld senkrecht zum elektrischen Feld steht [6.3, 6.4].

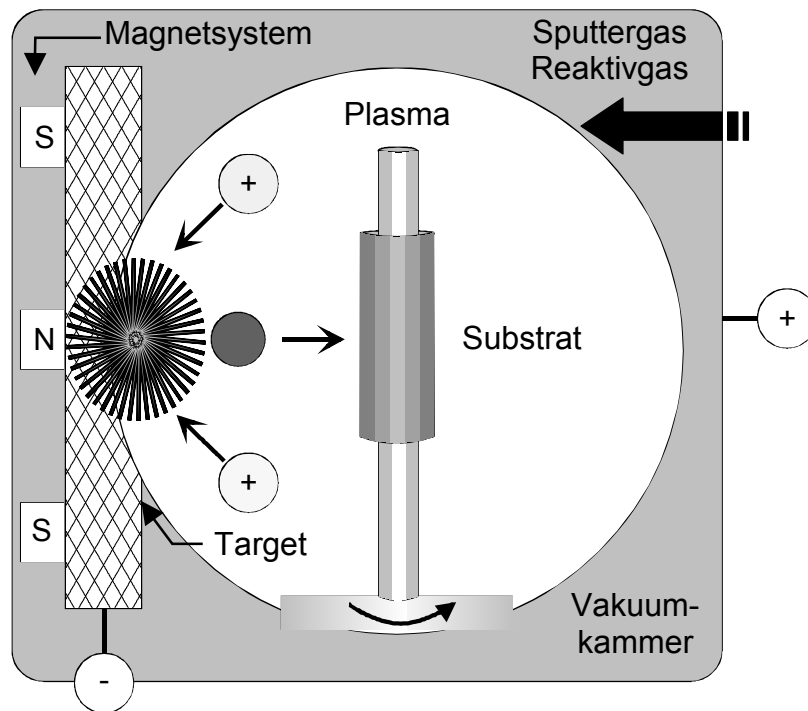


Abb. 6.2: Schematische Darstellung des Magnetron Sputterns

Zur Abscheidung der keramischen Zwischenschichten auf den porösen Sintermetallrohren durch Magnetron Sputtern kam eine Anlage des Typs CC800-RF der Fa. CemeCon zum Einsatz. Als Beschichtungsmaterial dienten Targets entweder aus Aluminiumoxid oder aus yttriumstabilisiertem Zirkonoxid. Die prinzipielle Vorgehensweise zur Schichtpräparation wird im Folgenden kurz erläutert.

Vor dem Aufbringen der Schichten stand die Reinigung der Sintermetallträger. Verunreinigungen auf der Oberfläche reduzieren die Haftfestigkeit der gesputterten Schichten. Um dies zu vermeiden, wurden die Rohre zunächst bei Umgebungstemperatur in eine alkalische Lösung und im Anschluss in Ethanol getaucht, mit Heißluft entstaubt und getrocknet. Die Rohrlänge betrug 140 mm. Zur Beschichtung wurden die gereinigten Rohre in der Anlage auf einem Drehteller fixiert. Auf diesem rotierten sie in einer Entfernung von 55 mm vor dem Beschichtungsmaterial. Nach Evakuierung der Vakuummotte auf etwa $1 \cdot 10^{-3}$ kPa wurde das Sputtergas (Argon ohne Reaktivgas) eingeleitet und durch Einschalten der Spannung die elektrische Entladung des Plasmas gezündet, wodurch die Abscheidung begann. Dabei stieg die Temperatur der Sintermetallrohre auf bis zu 420°C . Nach Abschluss der Beschichtung und Ausbau der Rohre wurde die aufgetragene Menge an Aluminiumoxid bzw. yttriumstabilisiertem Zirkonoxid durch Wägung ermittelt.

6.1.2 Ergebnisse

In Abbildung 6.3 sind REM-Aufnahmen von Zirkonoxidschichten dargestellt, die durch Magnetron Sputtern auf die feinporige Sintermetalldeckschicht aufgebracht wurden. Es ist zu sehen, dass nach der Beschichtung eine sehr dünne Keramikschiicht die Metallpartikel überzieht. Die Schichtstruktur der Keramik orientiert sich dabei stark an der Struktur der Sintermetalloberfläche (siehe Kapitel 5.2, Abbildung 5.3 und 5.4). In der Detailaufnahme fällt eine ausgeprägte Mikrorauigkeit der Zirkonoxidschicht auf.

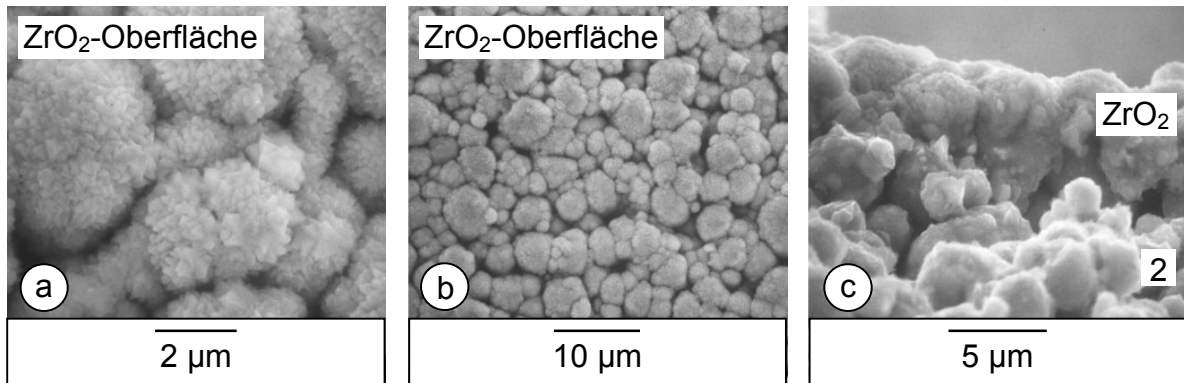


Abb. 6.3: REM-Aufnahmen von ZrO₂-Diffusionssperrschichten, die durch Magnetron Sputtern auf metallischen Mikrofiltrationsmembranen (Werkstoffnr.: 1.4841) präpariert wurden: (a) und (b) ZrO₂-Oberfläche sowie (c) Bruchkante (2: feinporige Sintermetallschicht)

Ein ähnliches Bild zeigt sich, wenn die Sintermetallträger durch Magnetron Sputtern mit Aluminiumoxid beschichtet werden. In Abbildung 6.4 sind REM-Aufnahmen für diesen Fall zu sehen. Es ist auch hier eine dünne Keramikschiicht zu erkennen, die allerdings eine glatte Oberfläche besitzt.

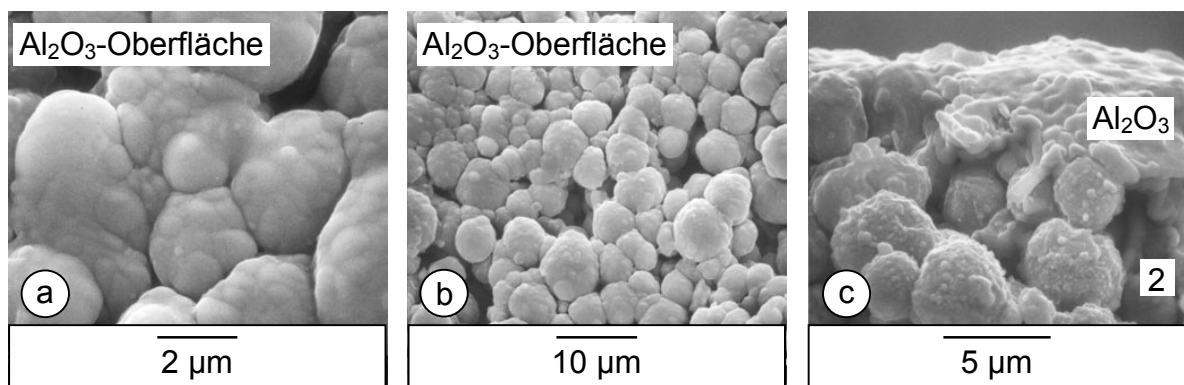
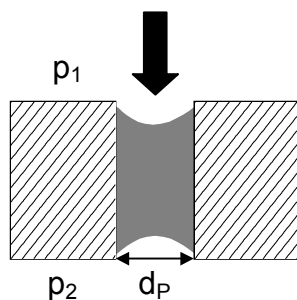


Abb. 6.4: REM-Aufnahmen von Al₂O₃-Diffusionssperrschichten, die durch Magnetron Sputtern auf metallischen Mikrofiltrationsmembranen (Werkstoffnr.: 1.4841) präpariert wurden: (a) und (b) Al₂O₃-Oberfläche sowie (c) Bruchkante (2: feinporige Sintermetallschicht)

Um in der späteren Anwendung soviel Wasserstoff wie möglich abtrennen zu können, sollten die keramischen Schichten eine hohe Porosität aufweisen und einen hohen Gasfluss durch die Membran gewährleisten. Die Bestimmung der Porengrößenverteilung und der Durchströmbarkeit der aufgetragenen Schichten erfolgte mit Hilfe der Durchflussporometrie. Bei dieser Methode füllt man die Poren der Membran mit einer Flüssigkeit, die eine sehr niedrige Oberflächenspannung besitzt. Durch Aufbringen eines Drucks auf einer Seite der Membran werden die Poren wieder freigeblasen. Dazu müssen die Druckkräfte die Kapillarkräfte in den flüssigkeitsgefüllten Poren übersteigen. Der Porendurchmesser ist umgekehrt proportional zur aufgetragenen Druckdifferenz und kann somit aus einer Druckmessung berechnet werden:



Druckkräfte = Kapillarkräfte

$$\Delta p \cdot r_p^2 \cdot \pi = 2 \cdot \sigma \cdot \pi \cdot r_p \cdot \cos \alpha \quad (6.1)$$

$$\Rightarrow r_p \sim 2 \cdot \frac{\sigma}{\Delta p} \quad (6.2)$$

Dabei ist Δp die Druckdifferenz, r_p der Porenradius, σ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und α der Randwinkel.

Die Durchflussporometrie liefert primär Aussagen über die Engstellen der Durchgangsporen, da dort die größte Druckkraft aufgebracht werden muss, um die Kapillarkraft zu überwinden. Poren, durch die kein Gasfluss stattfinden kann, sind mit dieser Methode nicht zu erfassen. Für die Untersuchungen kam ein Gerät des Typs CFP-1500 AEXI der Fa. PMI zum Einsatz. Zur Benetzung der Poren diente Galden HT230 der Fa. Montefluids mit einer Oberflächenspannung von 0,2 mN/cm (Wasser: 0,73 mN/cm).

Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 6.5 dargestellt. In Abbildung 6.5 a sind die Porengrößenverteilungen des unbehandelten Trägerrohrs, eines Rohrs mit einer Zirkonoxidschicht und eines Rohrs mit einer Aluminiumoxidschicht zu sehen. Wie den Kurvenverläufen zu entnehmen ist, weisen die größten Poren bei allen drei Rohren Durchmesser um 1 - 2 μm auf, während Porendurchmesser zwischen 100 und 300 nm am häufigsten vorkommen. Die aufgetragenen Schichten aus Aluminiumoxid und Zirkonoxid besitzen offenbar keinen wesentlichen Einfluss auf die flussbezogene Porengrößenverteilung der Membran, d. h. die Poren in den Keramiksichten sind mindestens genauso zahlreich und auch nicht kleiner als die in der Sintermetalldeckschicht.

Anhand der in Abbildung 6.5 b dargestellten Durchflusskurven zeigt sich, dass die gesputterten Schichten zudem eine hohe Gasdurchlässigkeit aufweisen. In dem Diagramm sind die flächenbezogenen Volumenströme an synthetischer Luft durch ein unbehandeltes Trägerrohr, ein Rohr mit einer Zirkonoxidschicht und ein Rohr mit einer Aluminiumoxidschicht in Abhängigkeit der Druckdifferenz zwischen der Innen- und Außenseite der Rohre bei Umge-

bungstemperatur zu sehen. Dabei sind kaum Unterschiede in der Durchlässigkeit vor und nach Aufbringen der Keramikschichten zu beobachten. Im Rahmen der Messgenauigkeit fallen die drei Kurven zusammen. Die hohe Gasdurchlässigkeit der Sintermetallträger bleibt durch das Magnetron Sputtern erhalten. Folglich sind auch nach der Beschichtung mit einer wasserstoffselektiven Metallschicht vergleichbare Wasserstoffpermeationsraten für Kompositmembranen ohne bzw. mit keramischer Diffusionssperrschicht zu erwarten.

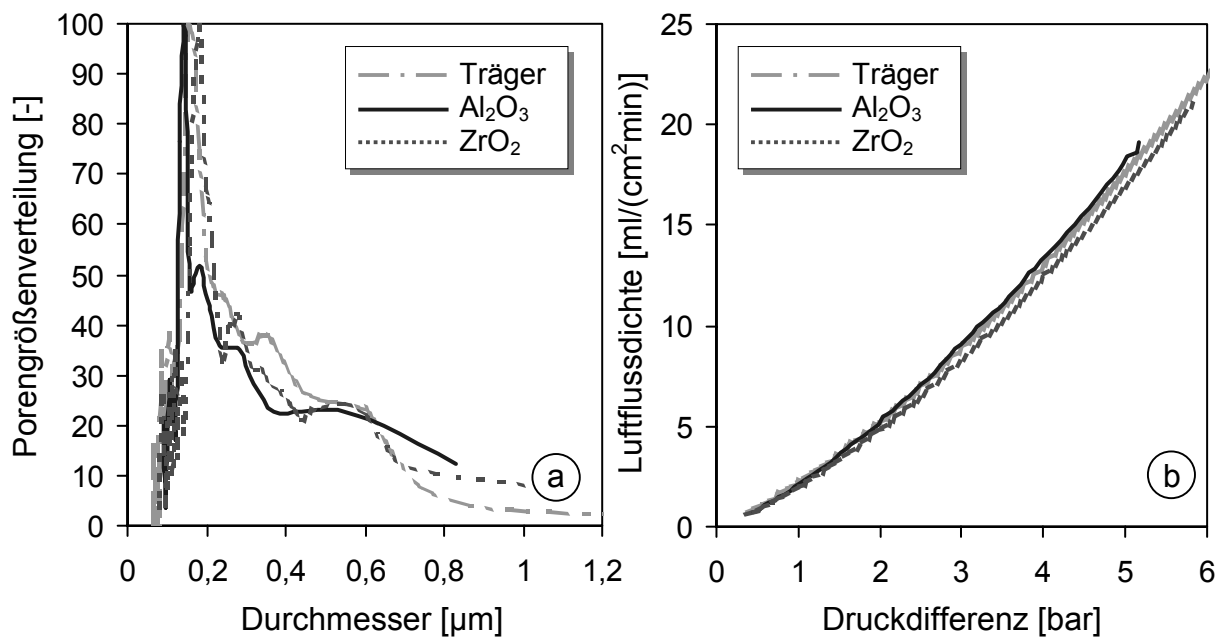


Abb. 6.5: (a) Porengrößenverteilung einer metallischen Mikrofiltrationsmembran im Ausgangszustand, mit Al₂O₃- bzw. ZrO₂-Diffusionssperrschicht, (b) Flussdichte an synthetischer Luft bei Umgebungstemperatur durch eine metallische Mikrofiltrationsmembran im Ausgangszustand, mit Al₂O₃- bzw. ZrO₂-Diffusionssperrschicht als Funktion der Druckdifferenz zwischen Innen- und Außenseite der Rohre (Diffusionssperrschichten wurden durch Magnetron Sputtern aufgebracht)

Allerdings waren die durch das Magnetron Sputtern aufgebrauchten Keramikschichten relativ dünn ($d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ bzw. $d_{\text{ZrO}_2} < 3 \mu\text{m}$). Es wurde keine durchgehende Bedeckung der Sintermetalloberfläche erreicht. Aufgrund des zu erwartenden stellenweisen Kontakts zwischen der Palladiumschicht und dem Stahl, ist deshalb mit einer vollständigen Unterdrückung der intermetallischen Diffusion in diesem Fall nicht zu rechnen. Für einen langzeitstabilen Einsatz müsste die Dicke der Keramikschichten erhöht werden. Die zwei Hauptparameter beim Magnetron Sputtern dafür sind:

- Steigerung des Entladestroms
- Verlängerung der Abscheidezeit

6.2 Keramische Diffusionssperrschichten durch Plasmaspritzen

6.2.1 Grundlagen und Durchführung

Das atmosphärische Plasmaspritzen ist eine hochenergetische Verfahrensvariante des thermischen Spritzens. Die zum Aufschmelzen des Spritzpulvers notwendige Energie wird dabei durch die hohen Temperaturen eines Plasmas bereitgestellt. Im vorliegenden Fall eines Brenners mit nicht-übertragendem Lichtbogen, brennt dieser innerhalb der Spritzpistole zwischen einer zentrisch angeordneten, wassergekühlten Wolframelektrode (Kathode) und einer als Düse geformten, ebenfalls wassergekühlten Kupferanode (siehe Abbildung 6.6). Das zugefügte Gas (Argon, Helium, Stickstoff, Wasserstoff oder deren Gemische) ionisiert in der Brenndüse zum Plasma und verlässt diese mit hoher Geschwindigkeit von bis zu 200 m/s bei Temperaturen im Bereich von 15.000 - 20.000°C. Die Zufuhr des pulverförmigen Spritzzusatzes in den Plasmastrahl erfolgt je nach Bauart des Brenners intern oder extern durch ein Trägergas. Die Partikel schmelzen im Plasma und werden auf das Substrat beschleunigt. Der Energieinhalt im Strahl und die hohen Temperaturen bilden die Voraussetzung, nahezu alle Spritzwerkstoffe verarbeiten zu können. Somit ist es auch möglich, hochschmelzende Keramiken aufzubringen [6.4, 6.5].

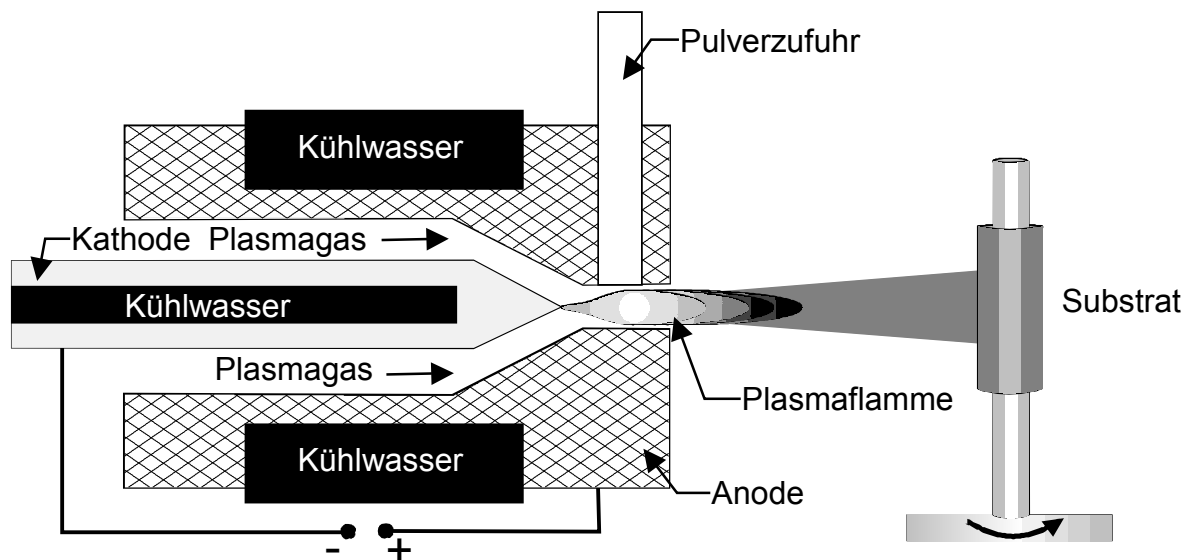


Abb. 6.6: Schematische Darstellung des atmosphärischen Plasmaspritzens

Die Präparation der Diffusionssperrschichten durch Plasmaspritzen wurde mit einer Anlage des Typs Axial III der Fa. Mettech durchgeführt. Als Spritzpulver kam entweder Aluminiumoxid oder yttriumstabilisiertes Zirkonoxid jeweils mit einer mittleren Korngröße von 25 μm zum Einsatz.

Auch bei diesem Verfahren wurden die Trägerrohre zunächst gereinigt. Dies geschah analog der Vorgehensweise beim Magnetron Sputtern (siehe Kapitel 6.1.1). Die bei thermischen Spritzverfahren sonst übliche Vorbehandlung der zu beschichtenden Flächen durch Sandstrahlen unterblieb, da diese Prozedur die feine Sintermetalldeckschicht des Trägers beschädigt hätte. Der gesamte Spritzvorgang wurde computergesteuert durchgeführt. Die Pulverförderung erfolgte pneumatisch. Als Prozessgas diente eine Mischung aus Argon, Stickstoff und Wasserstoff. Während der Beschichtung rotierten die Rohre (Länge = 150 - 400 mm) in einer Entfernung von 120 mm vor der Spritzpistole. Diese bewegte sich je nach angestrebter Schichtdicke mehrmals über die Sintermetallträger. Die Bestimmung der abgeschiedenen Menge an Aluminiumoxid bzw. yttriumstabilisiertem Zirkonoxid erfolgte durch Wägung der Rohre vor und nach der Beschichtung.

6.2.2 Ergebnisse

Die REM-Aufnahmen der Abbildung 6.7 und 6.8 zeigen Zirkonoxid- und Aluminiumoxid-schichten, die durch Plasmaspritzen auf die Oberfläche der Sintermetalldeckschicht aufgebracht wurden. Wie beim Magnetron Sputtern lässt sich auch bei dieser Beschichtungsmethode kein signifikanter Unterschied zwischen Aluminiumoxid und Zirkonoxid feststellen. Vergleicht man Abbildung 6.3 bzw. 6.4 mit 6.7 bzw. 6.8 wird aber der prinzipielle Unterschied zwischen gesputterten und thermisch gespritzten Schichten deutlich. Verfahren der Physikalischen Gasphasenabscheidung dienen im Allgemeinen zur Präparation sehr dünner Schichten von wenigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern. Im Gegensatz dazu sind Spritzschichten in der Regel wesentlich dicker. Die in Abbildung 6.7 und 6.8 gezeigten Keramikschichten weisen beispielsweise Dicken von etwa 50 μm auf.

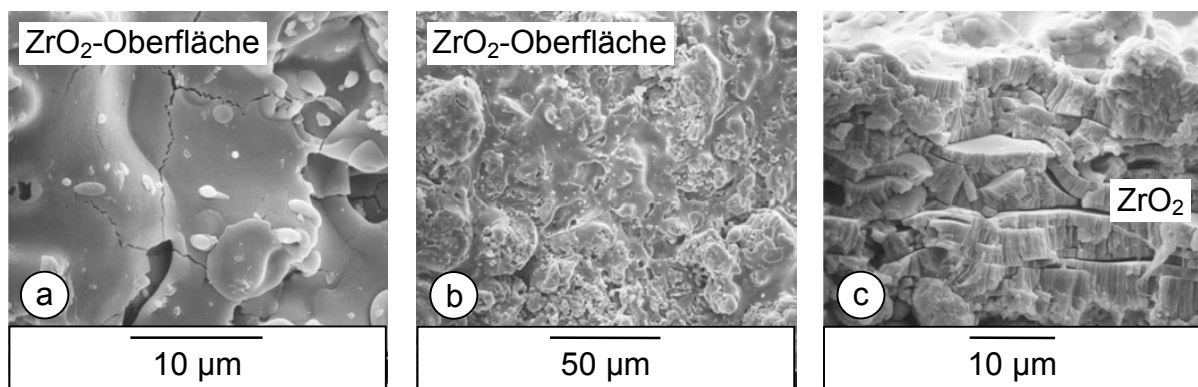


Abb. 6.7: REM-Aufnahmen von ZrO_2 -Diffusionssperrschichten, die durch Plasmaspritzen auf metallischen Mikrofiltrationsmembranen (Werkstoffnr.: 1.4841) präpariert wurden: (a) und (b) ZrO_2 -Oberfläche sowie (c) Bruchkante

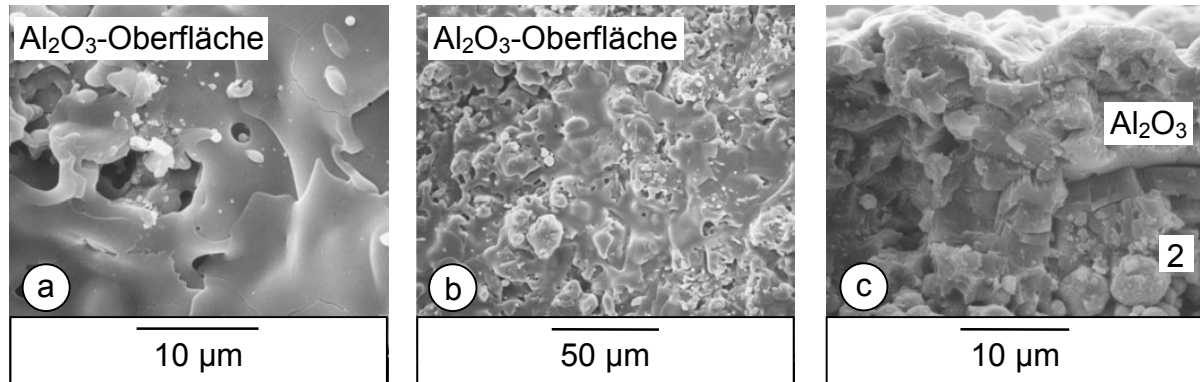


Abb. 6.8: REM-Aufnahmen von Al_2O_3 -Diffusionssperrschichten, die durch Plasmaspritzen auf metallischen Mikrofiltrationsmembranen (Werkstoffnr.: 1.4841) präpariert wurden: (a) und (b) Al_2O_3 -Oberfläche sowie (c) Bruchkante (2: feinporige Sintermetallschicht)

Durch das Plasmaspritzen erhält man sehr kompakte Schichten. Ihre Oberflächenrauheit ist vergleichsweise hoch. Bedingt durch einen tröpfchenweisen Schichtaufbau besitzen die Spritzschichten eine lamellare Struktur unter Einschluss von Poren. Die Struktur entsteht, wenn die auf die Oberfläche aufschlagenden Schmelztropfen auseinander fließen. Zu den Poren kommt es, wenn bei sehr schneller Abkühlung die Tropfen erstarren, ohne vollständigen Kontakt zum darunter liegenden Material gefunden zu haben. Auch nicht oder nur teilweise aufgeschmolzene Partikel werden in die Schicht mit eingebaut. Aus Abbildung 6.7 c und 6.8 c ist zu erkennen, dass die Keramiksichten inhomogen sind. Sie sind augenscheinlich aus mehreren Spritzlagen aufgebaut. Sie zeigen zudem ein ausgeprägtes Rissnetzwerk aus längs und quer zur Schichtoberfläche verlaufender Risse. Offenbar sind die Schrumpfspannungen beim Abkühlen so stark, dass die Keramiksicht reißt.

Im Gegensatz zu der Methode des Magnetron Sputterns wurden durch das Plasmaspritzen durchgehend geschlossene Schichten auf der Sintermetalloberfläche präpariert. Allerdings wird als Folge der kompakten Struktur der Gasfluss durch beschichtete Rohre gegenüber unbeschichteten deutlich herabgesetzt, wie in Abbildung 6.9 zu sehen ist. In der Grafik sind die transmembranen Stickstoffflussdichten bei Umgebungstemperatur durch ein unbehandeltes Trägerrohr und durch Sintermetallrohre mit unterschiedlich dicken Keramiksichten dargestellt. Als Referenz ist zusätzlich die Wasserstoffflussdichte bei 550°C durch eine stromlos beschichtete Palladium-Aluminiumoxidmembran (siehe Kapitel 7.3.1, Abbildung 7.3) zu sehen. Die transmembrane Druckdifferenz betrug bei allen Messungen 50 kPa.

Nach Aufbringen einer etwa $50\ \mu\text{m}$ dicken Aluminiumoxidschicht sinkt die Stickstoffflussdichte auf $5\ \text{ml}/(\text{cm}^2\cdot\text{min}\cdot\text{bar})$, etwa $1/200$ des Werts des unbeschichteten Trägers. Damit liegt sie noch unterhalb der Wasserstoffflussdichte, die eine stromlos beschichtete Palladium-Aluminiumoxidmembran mit $15\ \mu\text{m}$ Palladiumdicke erreicht. Etwas höher ist der Stickstofffluss durch etwa $50\ \mu\text{m}$ dicke Zirkonoxidschichten, wobei selbst in diesem Fall eine Beeinträchtigung des transmembranen Wasserstoffflusses nach der Metallbeschichtung wahrscheinlich ist.

Um den Gasfluss durch die Rohre zu steigern, wurde in einer zweiten Messreihe die Dicke der Keramikschichten verringert. Durch eine Reduzierung der Anzahl der Beschichtungsdurchgänge konnten durchgehende Keramikschichten mit 20 μm Dicke und mit Stickstoffflüssen, die in etwa eine Zehnerpotenz unterhalb des Ausgangszustands liegen, präpariert werden.

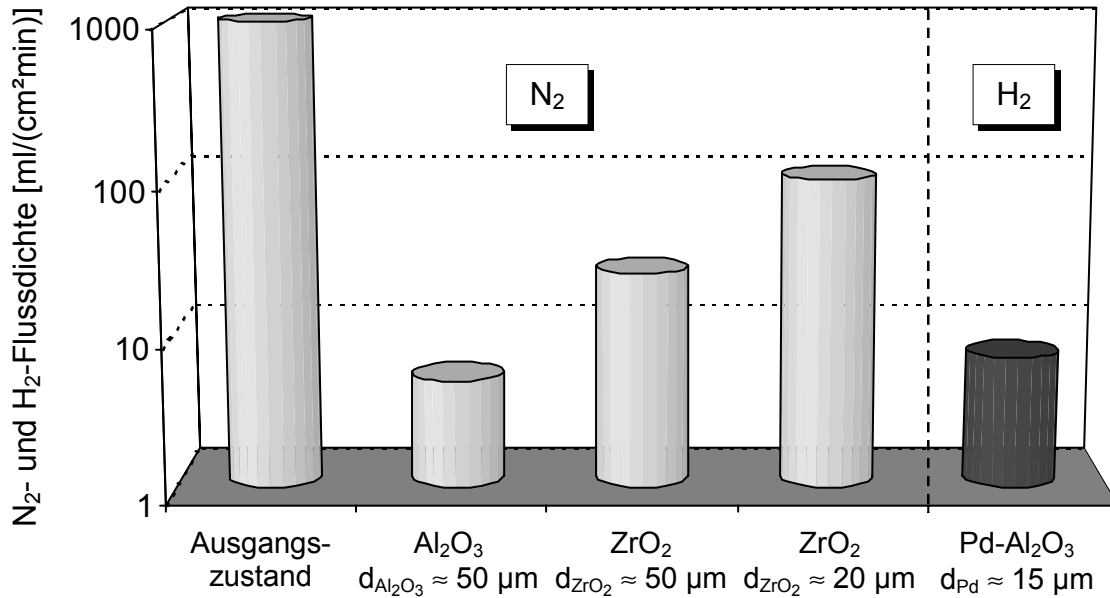


Abb. 6.9: *N₂-Flussdichte bei Umgebungstemperatur durch eine metallische Mikrofiltrationsmembran im Ausgangszustand, mit Al₂O₃- bzw. ZrO₂-Diffusionssperrschicht bei 50 kPa transmembraner Druckdifferenz und unterschiedlicher Keramikschichtdicke (Diffusionssperrschichten wurden durch Plasmaspritzen aufgebracht), H₂-Flussdichte durch eine stromlos beschichtete Pd-Al₂O₃-Membran bei 550°C und 50 kPa transmembraner Druckdifferenz (d_{Pd} ≈ 15 μm)*

Eine zuverlässige Bestimmung der Porengrößenverteilung der thermisch gespritzten Schichten mit dem Verfahren der Durchflussporometrie war nicht möglich. Der Gasfluss durch die Proben war auch bei der maximal möglichen Druckdifferenz von etwa 3000 kPa noch vergleichsweise gering. Es kann lediglich qualitativ festgehalten werden, dass bei geringer Porosität eine breite Porenverteilung vorliegen muss. Die maximalen Porendurchmesser sind kleiner als 700 nm. Beide Schichttypen weisen einen beträchtlichen Anteil von Poren auf, die unter dem Messbereich des Durchflussporometers von etwa 20 nm liegen.

6.3 Stromlose Abscheidung von Palladium auf den keramischen Diffusionssperrschichten

Mit der in Kapitel 5.3.1 beschriebenen Beschichtungsvorschrift wurde Palladium durch stromlose Abscheidung auf den Keramikschichten aufgebracht. Dabei zeigte sich, dass es prinzipiell auf allen vier verschiedenen Diffusionsbarrieren (Aluminiumoxid bzw. yttriumsta-

bilisiertem Zirkonoxid durch Magnetron Sputtern bzw. Plasmaspritzen) möglich ist, Palladiumschichten mit sehr niedrigen transmembranen Stickstoffflüssen analog Abbildung 5.12 zu präparieren (siehe Kapitel 5.3.2). In Abbildung 6.10 ist exemplarisch eine etwa 8 μm dicke Palladiumschicht auf einer durch Sputtern erzeugten Zirkonoxidschicht zu sehen.

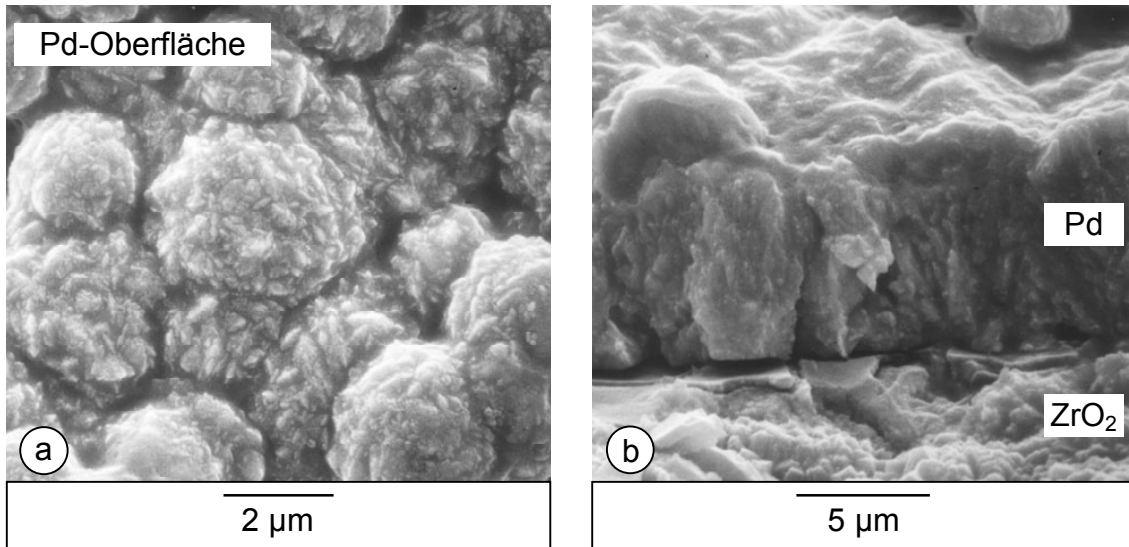


Abb. 6.10: REM-Aufnahmen einer stromlos beschichteten Pd-Sintermetallmembran (Werkstoffnr.: 1.4841) mit ZrO₂-Zwischenschicht (Zwischenschicht wurde durch Magnetron Sputtern aufgebracht): (a) Pd-Oberfläche und (b) Bruchkante

Die Struktur der Palladiumoberfläche ist vergleichbar mit den in Abbildung 5.7 und 5.8 dargestellten Schichten (siehe Kapitel 5.3.2). Die einzelnen Palladiumcluster sind auf der Zwischenschicht gut miteinander verwachsen. Fehlstellen sind nicht zu erkennen. Das Beschichtungsverhalten der Rohre mit gesputterter Diffusionsbarriere ist ähnlich der direkten Abscheidung von Palladium auf dem metallischen Träger. Da die hochporöse Grundstruktur des Trägers durch das Magnetron Sputtern nicht signifikant beeinflusst wird, gelingt es auch bei Beschichtung dieser Keramiksichten nicht immer, größere Fehlstellen in der feinporigen Sintermetalldeckschicht zufrieden stellend zu verschließen.

Im Gegensatz dazu erwies sich die Beschichtung der thermisch gespritzten Diffusionssperrschichten als unproblematisch. Durch die dichte Struktur der Keramiken ist es einfacher, fehlerarme bzw. -freie Palladiumfilme abzuschneiden. In Abbildung 6.11 ist vergleichbar zu Abbildung 6.10 eine stromlos präparierte Palladiumschicht auf einer plasmagespritzten Zirkonoxidschicht zu sehen. Auch hier zeigt die Schichtmorphologie ein ähnliches Bild. Allerdings sind Palladiumdicken von etwa 3 μm ausreichend, um die geforderte Gasdichtheit zu gewährleisten.

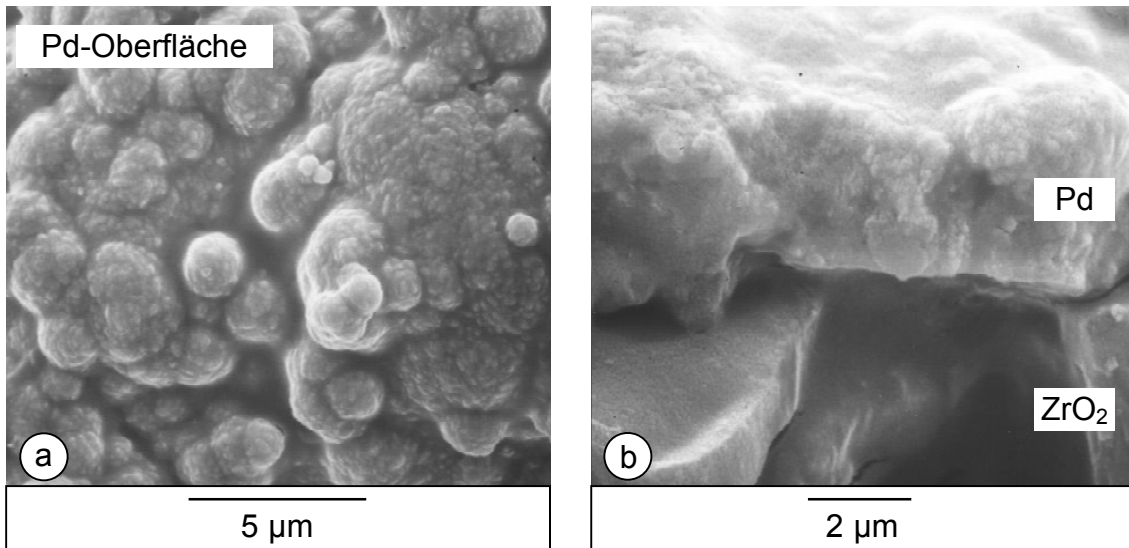


Abb. 6.11: REM-Aufnahmen einer stromlos beschichteten Pd-Sintermetallmembran (Werkstoffnr.: 1.4841) mit ZrO₂-Zwischenschicht (Zwischenschicht wurde durch Plasmaspritzen aufgebracht): (a) Pd-Oberfläche und (b) Bruchkante

Wie bereits erläutert, liegt der Zweck der keramischen Zwischenschichten in der Unterdrückung der intermetallischen Diffusion zwischen der wasserstoffselektiven Schicht und dem metallischen Träger. Um ihre Effektivität zu prüfen, wurden die Membranen bis zu 250 Stunden in einer Argon/Wasserstoff-Atmosphäre einer Temperatur von 600°C ausgesetzt (Wasserstoffanteil: 5 Vol.-%). Aufgrund der beschriebenen Unzulänglichkeiten der Keramikschichten, die durch Magnetron Sputtern präpariert worden waren, kamen hierfür nur Palladium-Sintermetallmembranen mit gespritzter Diffusionssperrschicht zum Einsatz.

Abbildung 6.12 zeigt in Analogie zu Abbildung 6.1 Aufnahmen von Palladium-Sintermetallmembranen mit einer Zirkonoxidzwischenschicht vor und nach der Auslagerung. In den Rückstreuelektronenbildern der Abbildung 6.12 a und 6.12 d fällt zunächst die hohe Oberflächenrauheit der gespritzten Keramikschichten auf. Durch die stromlose Abscheidung ist es allerdings relativ unproblematisch diese Struktur zu beschichten. Die Palladiumschicht passt sich dem Untergrund an, selbst überhängende Stellen werden erreicht. In Abbildung 6.12 b ist zu sehen, dass das Palladium während der Präparation in offene Porenkanäle der porösen Zirkonoxidschicht eindringt. Jedoch findet sich diesmal kein Palladium in der feinporigen Sintermetalldeckschicht. Nach der Auslagerung hat es den Anschein, als sei das Palladium aus den Poren des Zirkonoxids in den Träger gewandert (Abbildung 6.12 e). Eine Diffusion des Nickels in die Palladiumschicht ist nicht festzustellen. In der Aufnahme der Elementverteilung von Nickel ist auch nach der Temperaturbehandlung noch immer eine scharfe Grenze zwischen dem metallischen Träger und der Keramikschicht zu erkennen (Abbildung 6.12 f). Unter den gewählten Betriebsbedingungen erfüllt die Zwischenschicht somit ihre Aufgabe, die Diffusion der Metalle in die jeweils andere Schicht zu unterbinden.

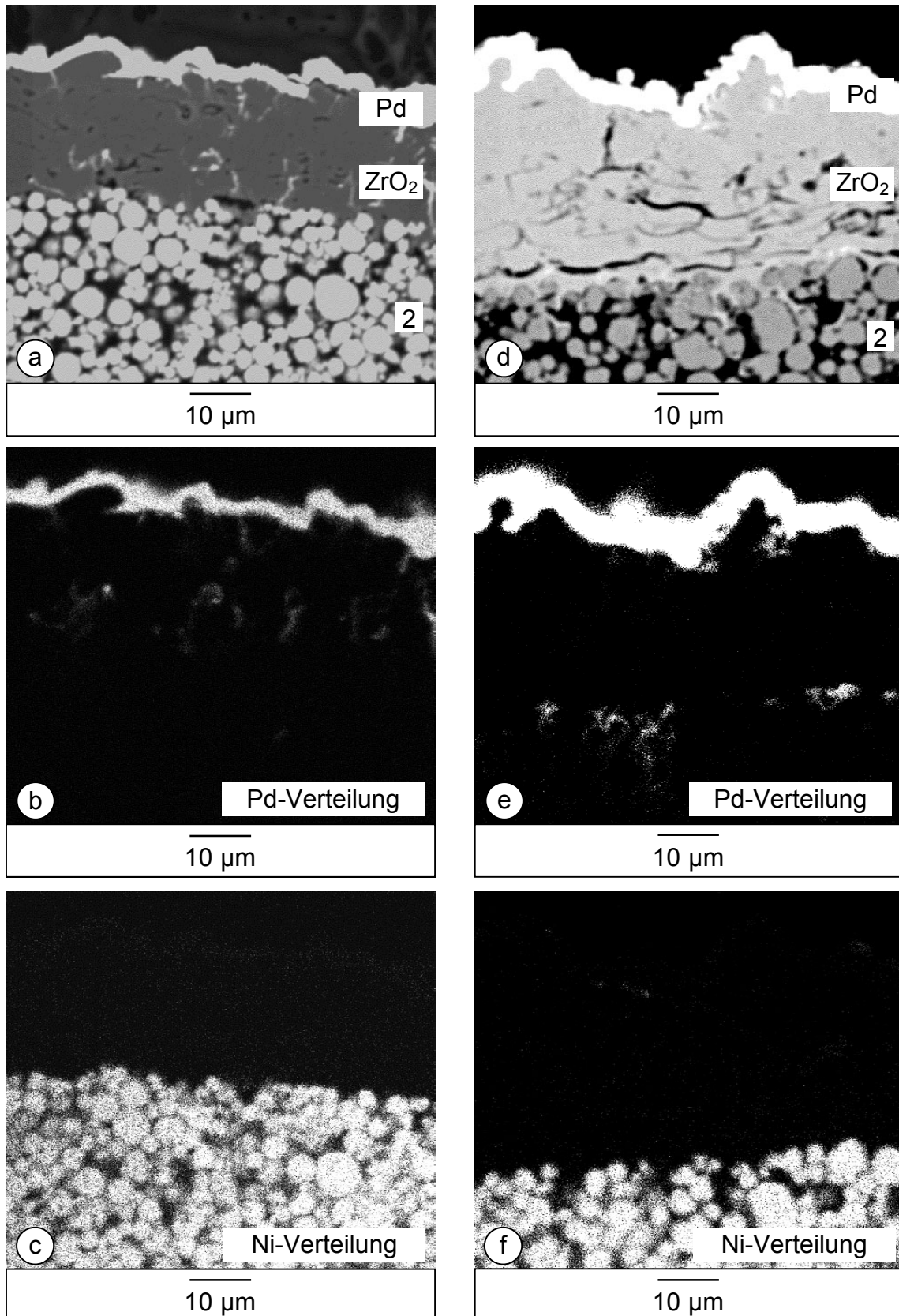


Abb. 6.12: Querschliffe stromlos beschichteter Pd-Sintermetallmembranen (Werkstoffnr.: 1.4841) mit ZrO_2 -Zwischenschicht (präpariert durch Plasmaspritzen, 2: feinporige Sintermetallschicht), linke Seite (direkt nach der Beschichtung): (a) Rückstreuelektronenbild und Elementverteilung von (b) Palladium und (c) Nickel, rechte Seite (nach 250 Stunden bei $600^\circ C$ in einer Ar/H_2 -Atmosphäre): (d) Rückstreuelektronenbild und Elementverteilung von (e) Palladium und (f) Nickel

Im Rückstreuelektronenbild der Membran nach der Auslagerung sind allerdings deutliche Risse in der Zirkonoxidschicht zu erkennen (siehe Abbildung 6.12 d). Dies deutet darauf hin, dass die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Komponenten zu Spannungen führen, die mit zunehmender Betriebszeit eine Zerstörung der Keramikschicht bewirken können. Dabei wird auch die Stabilität der Palladiumschicht negativ beeinflusst, wie in Abbildung 6.13 zu sehen ist. Es hat den Anschein, dass es durch Spannungen in der Membran auch zu Rissen in der Trennschicht kommen kann.

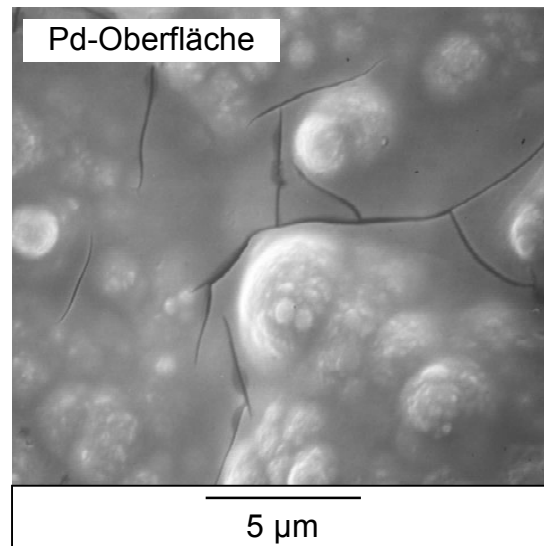


Abb. 6.13: REM-Aufnahme der Pd-Oberfläche einer stromlos beschichteten Pd-Sintermetallmembran (Werkstoffnr.: 1.4841) mit ZrO_2 -Zwischenschicht nach 250 Stunden bei $600^\circ C$ in einer Ar/H_2 -Atmosphäre (Zwischenschicht wurde durch Plasmaspritzen aufgebracht)

6.4 Zusammenfassung

Um Palladium-Sintermetallmembranen auch bei den hohen Temperaturen der Dehydrierungsreaktionen einsetzen zu können, muss die intermetallische Diffusion zwischen dem Palladium und den Metallen des Trägers verhindert werden. Dazu wurden poröse Aluminiumoxid- und yttriumstabilisierte Zirkonoxidschichten als Diffusionsbarriere auf die feinporige Schicht der metallischen Mikrofiltrationsmembranen aufgebracht. Als Beschichtungsverfahren wurden das Magnetron Sputtern und das atmosphärische Plasmaspritzen angewandt.

Mit dem Magnetron Sputtern gelang es, Aluminiumoxid- und yttriumstabilisierte Zirkonoxidschichten von etwa 1 - 3 µm Dicke zu präparieren, in denen sich allerdings Fehlstellen befanden. Eine dauerhafte Unterdrückung der intermetallischen Diffusion ist jedoch nur bei einer flächendeckenden Schicht zu erwarten. Um dies zu erreichen, ist eine Erhöhung der Schichtdicke notwendig.

Im Gegensatz dazu konnte mit thermisch gespritzten Aluminiumoxid- und yttriumstabilisierten Zirkonoxidschichten das Auftreten der intermetallischen Diffusion erfolgreich verhindert werden ($d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ bzw. $d_{\text{ZrO}_2} = 20 - 50 \mu\text{m}$). Schwierigkeiten bereiteten bisher die begrenzte Temperaturstabilität und die geringe Gasdurchlässigkeit der Zwischenschichten. Die Lösung dieser Probleme ist das Ziel eines BMBF-Vorhabens in der Arbeitsgruppe Technische Chemie am Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e.V., in dessen Rahmen zur Zeit die Präparation langzeitstabiler Kompositmembranen mit Diffusionssperrschicht intensiv untersucht wird.

7 Permeationsverhalten stromlos beschichteter Metallkompositmembranen

Die Funktionalität eines Membranreaktors wird wesentlich von den Permeations- und Trenneigenschaften der eingesetzten Membranen bestimmt. Zur Charakterisierung des Separationsverhaltens werden Größen wie transmembrane Stoffstromdichte, Permeabilität oder Trennfaktor herangezogen. Ihre Bestimmung ist unerlässlich für eine Abschätzung des Potenzials eines Membranreaktors und erfolgte im Rahmen von Permeationsuntersuchungen, vor allem im Hinblick auf einen späteren Einsatz der Membranen unter den Bedingungen der Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol und von Propan zu Propen.

7.1 Versuchsanlage

Zur Durchführung der Permeationsuntersuchungen wurde eine Laboranlage aufgebaut. Kernstück der Anlage ist die in Abbildung 7.1 dargestellte Permeationszelle. Die isotherm und isobar betriebene Messzelle besteht im Wesentlichen aus zwei 110 mm langen Rohren, die zwischen zwei Metallflansche eingespannt werden. Ein Stahlmantel fixiert die Konstruktion. Das innere Rohr ist die zu testende Membran ($d_i = 6 - 7$ mm, $d_a = 10$ mm). Ein Mantelrohr ($d_i = 20$ mm, $d_a = 26$ mm) dichtet die Zelle nach außen ab. Um Unterschiede in der thermischen Ausdehnung zu vermeiden, besteht es aus demselben Material wie der poröse Träger der Membran (α -Aluminiumoxid oder Edelstahl). Zur Abdichtung der Membran und des umgebenden Rohrs, gegeneinander und nach außen, dienen Graphitdichtungen, die in Nuten der Flansche eingepasst sind. Stahlmantel und Flansche sind aus warmfestem Stahl gefertigt. Die Messzelle ist für einen Betrieb bis 15 bar und 700°C ausgelegt.

Um ein isothermes Temperaturprofil über die gesamte Länge von 110 mm zu erreichen, wird die Permeationszelle über fünf unabhängig voneinander geregelte Widerstandsheizbänder beheizt. Die erste Heizzone (Flansch) bringt den Zulauf auf die gewünschte Temperatur. Die Wärmeisolierung erfolgt mit Glasfaserband. Zur Bestimmung des axialen Temperaturprofils innerhalb der Zelle sind auf beiden Seiten der Membran Edelstahlrohre als Führungshülsen für verschiebbare NiCr-Ni-Thermoelemente angebracht. Die Retentat- und die Permeatseite können über ein Vier-Wege-Ventil wahlweise innerhalb des Membranrohrs oder im Ringspalt zwischen der Membran und dem Mantelrohr geschaltet werden.

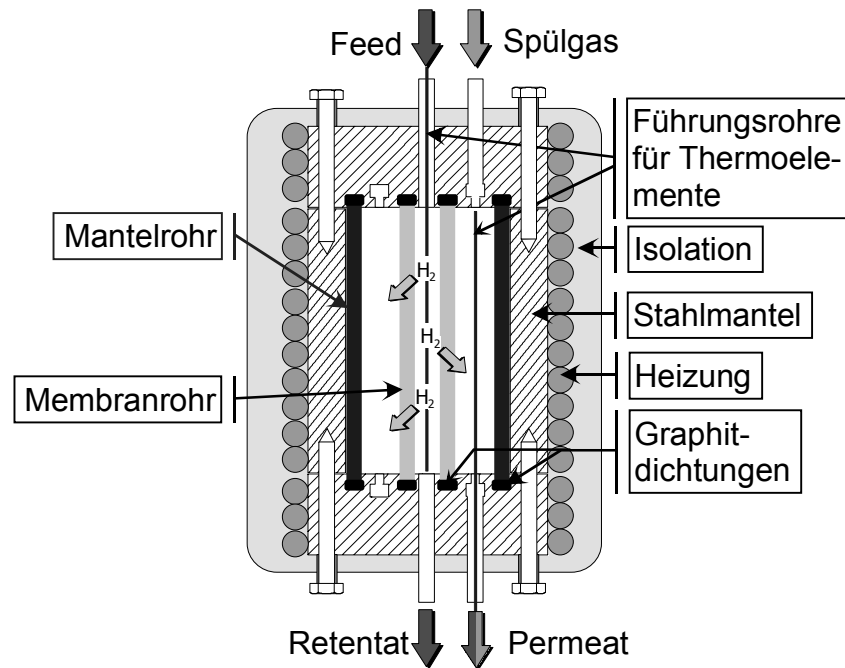


Abb. 7.1: Schematische Darstellung der Permeationszelle

Die Integration der Permeationszelle in die Versuchsanlage zeigt Abbildung 7.2. Thermische Massendurchflussregler (Fa. Bronkhorst Hi-Tec und Fa. Brooks) dienen zur Gasdosierung. Auf der Retentatseite können Wasserstoff und Stickstoff alleine oder als Gasmischung zugeführt werden. Zur Entfernung des auf die Permeatseite übergetretenen Wasserstoffs und somit zur Erzeugung der transmembranen Wasserstoffpartialdruckdifferenz, die notwendig ist, um einen permanenten Wasserstoffstrom durch die Membran aufrechtzuerhalten, stehen drei Möglichkeiten zur Verfügung:

- Verwendung von Stickstoff als inertes Spülgas
- Erzeugung eines Unterdrucks mit Hilfe einer Vakuumpumpe (Fa. Vacuubrand)
- Verbrennung des Wasserstoffs mit synthetischer Luft oder einem Stickstoff/Sauerstoff-Gemisch

Alle Rohrleitungen der Anlage bestehen aus Edelstahl und haben einen Außendurchmesser von 3 oder 6 mm. Um die Gase vorzuheizen, werden die Leitungen zur Messzelle über elektrische Widerstandsheizbänder auf einer konstanten Temperatur von 350°C gehalten. Zur Druckregelung in der Anlage sind nach der Permeationszelle auf der Permeat- und der Retentatseite thermische Vordruckregler (Fa. Brooks) installiert. Bei Einsatz eines reaktiven Spülgases auf der Permeatseite wird das entstehende Wasser über eine Kühlfalle vor dem Druckregler abgetrennt. Die den Reaktor verlassenden Gasvolumenströme werden je nach Größe mit Hilfe eines thermischen Massendurchflussmessers (Fa. Bronkhorst Hi-Tec), eines digitalen Blasenjäblers (Fa. Humonics) oder eines konventionellen Seifenblasenjäblers ermittelt. Das Abgas strömt anschließend in den Abzug.

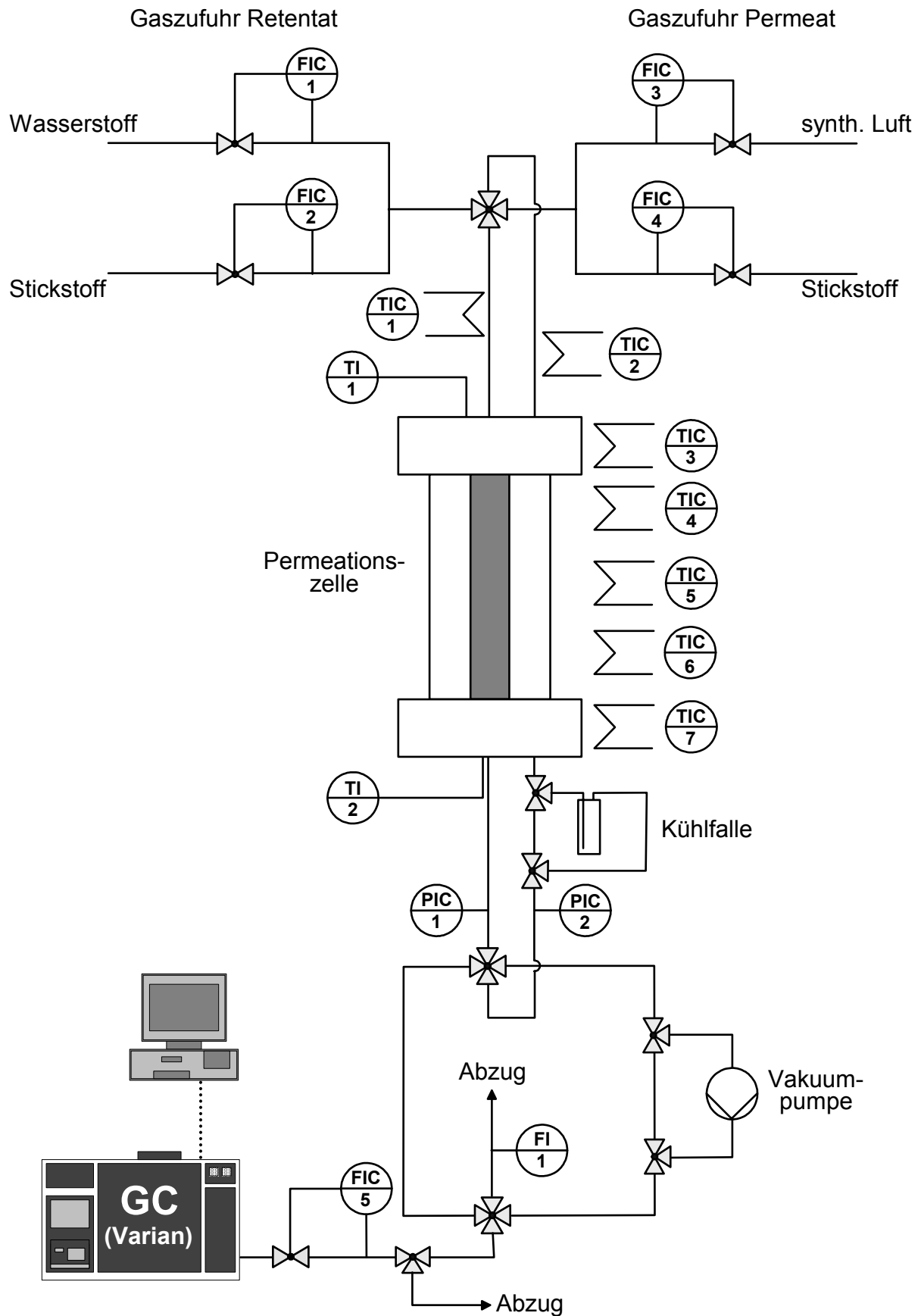


Abb. 7.2: Verfahrensfließbild der Labor-Permeationsanlage

Liegen nach der Messzelle Gasgemische vor, wird die Gaszusammensetzung des Retentats und des Permeats online über einen Gaschromatographen bestimmt (CP 3800 der Fa. Varian). Dessen Ausstattung wurde so gewählt, dass er sowohl für die Permeationsmessungen als auch zur Propan- und Ethylbenzol-Dehydrierung eingesetzt werden konnte. Der Gaschromatograph ist mit zwei automatischen Probenahmeventilen, zwei Split/Splitless-Injektoren, zwei Analysenstrecken, zwei Flammenionisationsdetektoren sowie einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor ausgerüstet. Die Steuerung erfolgt komplett über einen Rechner. Die Detektorsignale werden ebenfalls über den Rechner erfasst und mit dem Programmpaket Star, Version 5.31 der Fa. Varian ausgewertet. Zur genaueren Analyse von Kohlenstoffoxiden steht ein Methanizer zur Verfügung. In diesem werden Kohlenmonoxid und Kohlendioxid mit Wasserstoff an einem Nickelkatalysator zu Methan reduziert. Die beiden Gase können so am Flammenionisationsdetektor mit einer größeren Empfindlichkeit als am Wärmeleitfähigkeitsdetektor analysiert werden. Zur Stofftrennung der Permanentgase und von Methan ist eine Kapillarsäule vom Typ Carboxen 1010 der Fa. Supelco vorhanden. Für die Trennung der gasförmigen organischen Komponenten $> C_1$ ist eine Kapillarsäule des Typs Fused Silica Plot der Fa. Chrompack eingebaut. Als Trägergas dient Argon. Die Betriebsbedingungen wie Splitverhältnis, Temperaturprogramm und Trägergasfluss sind für die jeweilige Trennaufgabe individuell optimiert.

Der qualitative Nachweis der Komponenten erfolgt über die unterschiedlichen Retentionszeiten der einzelnen Spezies. Die quantitative Bestimmung wird nach der Methode des externen Standards durchgeführt. Dazu wurde vor den Analysen durch Proben bekannter Zusammensetzung der Zusammenhang zwischen dem Volumenanteil einer Spezies und der zugehörigen Peakfläche im Chromatogramm ermittelt. Die Kalibrierproben wurden jeweils durch Mischen des reinen Gases mit dem GC-Trägergas Argon über vorher kalibrierte Massendurchflussregler hergestellt. Die Kalibrierung wurde in regelmäßigen Abständen mit Hilfe eines Prüfgases bekannter Zusammensetzung verifiziert.

Für eine hohe Genauigkeit der GC-Analyse ist ein konstantes Probenvolumen von entscheidender Bedeutung. Um einen konstanten Fluss durch die automatischen Probenahmeventile des Gaschromatographen zu gewährleisten, wird vor der Probenahme ein konstanter Analysenstrom über einen thermischen Massendurchflussregler (Fa. Brooks) vom Hauptstrom abgeteilt. Dadurch ist der Gasfluss durch die Probenahmeschleifen unabhängig vom Gesamtvolumenstrom und es wird immer die gleiche Gasmenge auf die Trennsäulen injiziert.

7.2 Versuchsdurchführung

In den Permeationsexperimenten dienten reiner Wasserstoff und reiner Stickstoff sowie binäre Gasmischungen dieser beiden Gase als Feed der Retentatseite. Die Temperatur wurde zwischen 350 und 650°C variiert. Die Druckdifferenz zwischen beiden Seiten der Membran betrug maximal 400 kPa. Es wurden Messungen ohne Spülgas ($p_{\text{Permeat}} \leq 105$ kPa), mit Stickstoff als inertes Spülgas ($p_{\text{Permeat}} = 105$ kPa) und mit synthetischer Luft als reaktives Spülgas

($p_{\text{Permeat}} = 105 \text{ kPa}$) durchgeführt. Als Membranen kamen sowohl stromlos beschichtete Palladium-Kompositmembranen auf Aluminiumoxid- und Sintermetallbasis als auch stromlos beschichtete Palladium/Silber-Aluminiumoxidmembranen zum Einsatz.

Nach dem Einbau der Membran in die Permeationszelle wurden Membran und Anlage einer Druckprüfung unterzogen ($p = 500 \text{ kPa}$). Zur Vermeidung übermäßiger Wärmespannungen in der Membran betrug die Aufheiz- und Abkühlrate während der Experimente generell $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Bei Temperaturen unter 350°C wurden beide Seiten der Membran mit Stickstoff gespült, um die Gefahr einer Rissbildung in der Palladiumschicht aufgrund der Wasserstoffversprödung zu vermeiden (siehe Kapitel 2.3). Die Messungen an einer Membran dauerten zwischen einigen Tagen und 10 Wochen. Während dieser Zeit wurden verschiedene Betriebsparameter wie Temperatur, Druck, Gaszusammensetzung und Art der Triebkraftherzeugung variiert und ihr Einfluss auf das Trennverhalten der Membran ermittelt.

7.3 Palladium-Kompositmembranen

7.3.1 Einfluss der Temperatur und des Drucks

Der Stofftransport durch eine Palladium-Kompositmembran wird vornehmlich durch die Temperatur und die Partialdruckdifferenz zwischen der Retentat- und der Permeatseite bestimmt. In Abbildung 7.3 ist die auf die Membranfläche bezogene Wasserstoff- (Abbildung 7.3 a) bzw. Stickstoffflussdichte (Abbildung 7.3 b) durch eine stromlos beschichtete Palladium-Aluminiumoxidmembran in Abhängigkeit dieser beiden Größen zu sehen. Die Flussdichte in den Diagrammen sowie in allen folgenden Abschnitten bezieht sich dabei auf Standardbedingungen. Die Messungen in Abbildung 7.3 wurden mit Einzelgasen im Temperaturbereich zwischen 350 und 650°C sowie Druck- bzw. Partialdruckdifferenzen zwischen der Retentat- und der Permeatseite von etwa $50 - 250 \text{ kPa}$ durchgeführt. Während des Versuchs lag der Permeatdruck bei 105 kPa . Die Änderung der Triebkraft erfolgte ausschließlich über die Variation des Retentatdrucks. Die Palladiumschichtdicke der eingesetzten Membran betrug etwa $15 \mu\text{m}$.

Wie erwartet nimmt der Wasserstofffluss durch die Membran mit steigender Temperatur und steigender Wasserstoffpartialdruckdifferenz kontinuierlich zu. In dem Beispiel in Abbildung 7.3 a treten bei 550°C etwa $15,5 \text{ ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{bar})$ Wasserstoff durch die Membran. Die Stickstoffpermeation ist unter gleichen Betriebsbedingungen mit $0,045 \text{ ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{bar})$ deutlich geringer. Der Stickstofffluss wird durch die Temperatur nicht signifikant beeinflusst. Er steigt jedoch auch mit zunehmender Druckdifferenz.

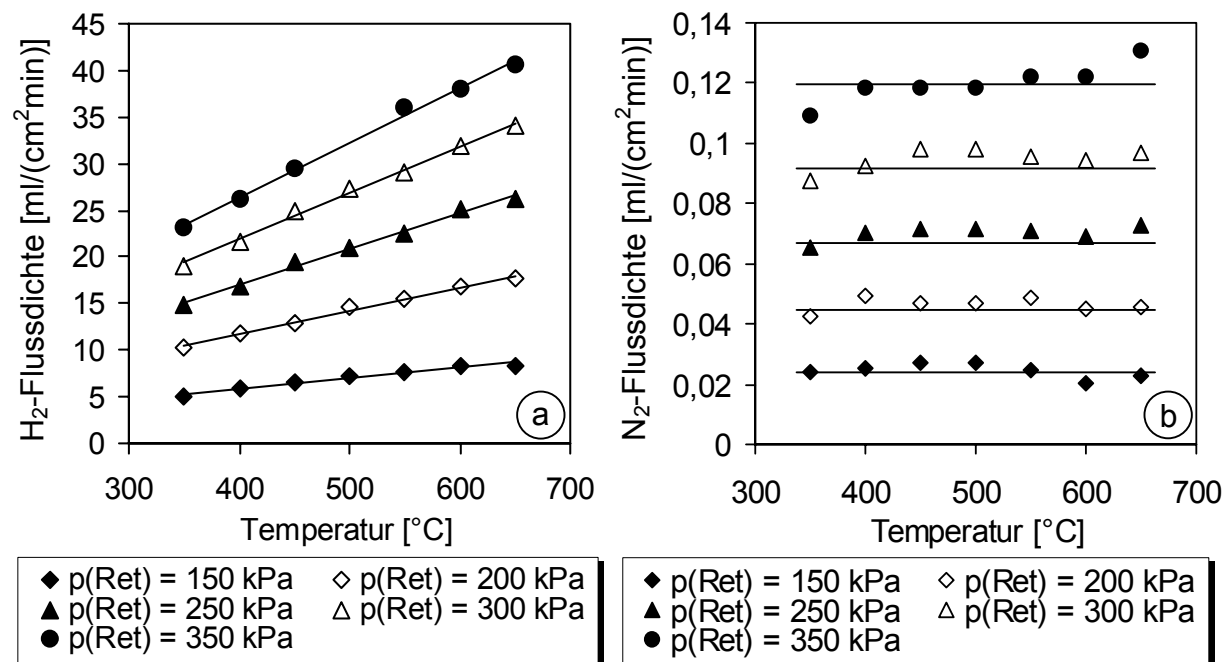


Abb. 7.3: (a) H₂- und (b) N₂-Flussdichte durch eine stromlos beschichtete Pd-Al₂O₃-Membran als Funktion der Temperatur bei Partialdruckdifferenzen zwischen der Retentat- und der Permeatseite von etwa 50 - 250 kPa (Einzelgasmessungen, p_{Retentat} : variabel, $p_{\text{Permeat}} = 105 \text{ kPa}$, $d_{\text{Pd}} \approx 15 \mu\text{m}$)

Zum transmembranen Stickstofffluss ist zu bemerken, dass die in der Permeationszelle ermittelten (immer noch sehr geringen) Permeatströme in etwa zwei Zehnerpotenzen über den Werten aus den Druckabfallmessungen liegen (siehe Kapitel 5.3.2, Abbildung 5.12). Dieser Unterschied ist auf eine unvollkommene Abdichtung an den Membranenden zurückzuführen. Als Dichtungsmaterial wurde während der Permeationstests hartes aber temperaturstabiles, spießblechverstärktes Graphit verwendet. In den Druckabfallmessungen bei Umgebungstemperatur kamen weiche Polymerdichtungen zum Einsatz.

In Abbildung 7.4 wird der Einfluss des Dichtungsmaterials auf die Leckrate veranschaulicht. Das Diagramm zeigt die Stickstoffflussdichte als Funktion der Stickstoffpartialdruckdifferenz (entspricht der Druckdifferenz) bei Abdichtung der Membran mit Polymer- und Graphitdichtungen. Wie bei dem in Abbildung 7.3 dargestellten Experiment wurde der Retentatdruck variiert und der Permeatdruck auf 105 kPa konstant gehalten. Die Palladiumschichtdicke der Membran betrug etwa 4 μm .

Als erste Erkenntnis bleibt festzuhalten, dass der Stickstofffluss mit zunehmender Druckdifferenz linear ansteigt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass alle drei hier wahrscheinlichen Transportmechanismen (Molekulare Gasdiffusion, viskoser Fluss und Knudsendiffusion) eine lineare Abhängigkeit des transmembranen Flusses von der angelegten Druck- bzw. Partialdruckdifferenz bedingen (siehe Kapitel 2.2.1). Aus dem Diagramm ist weiterhin zu erkennen, dass bei Verwendung der Graphitdichtungen deutlich mehr Stickstoff auf die Permeatseite übertritt. Höhere Temperaturen führen zu einer etwas besseren Dichtwirkung. Die verhältnis-

mäßig hohe Stickstoffflussdichte in der Permeationszelle deutet somit nicht eine verringerte Trennselektivität der Membran (z. B. verursacht durch eine Porenbildung beim Aufheizen) an, sondern wird durch eine mäßige Abdichtung der Rohrenden gegen die Flansche (bedingt durch den Einsatz der vergleichsweise harten Graphitdichtungen) ausgelöst.

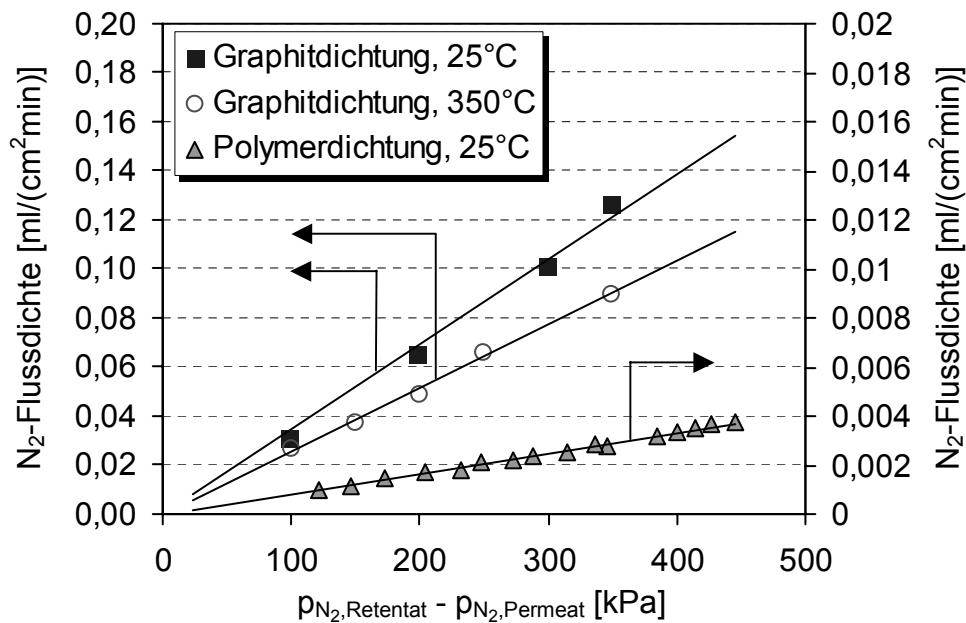


Abb. 7.4: *N₂-Flussdichte durch eine stromlos beschichtete Pd-Al₂O₃-Membran als Funktion der N₂-Partialdruckdifferenz zwischen der Retentat- und der Permeatseite bei Einsatz unterschiedlicher Dichtungsmaterialien (Einzelgasmessungen, $p_{Retentat}$: variabel, $p_{Permeat} = 105$ kPa, $d_{Pd} \approx 4$ μ m)*

Der Trennfaktor einer Membran gibt das Verhältnis der transmembranen Molenströme zweier Komponenten unter gleichen Betriebsbedingungen wieder. Dabei wird zwischen dem idealen und dem realen Trennfaktor unterschieden. Der ideale Trennfaktor wird aus Einzelgasmessungen ermittelt. Werden die Permeationsexperimente mit Gasgemischen durchgeführt und wird aus diesen Ergebnissen das Separationsverhalten bestimmt, so spricht man dagegen vom realen Trennfaktor. Dieser ist nur dann mit dem idealen identisch, wenn die Gase weder miteinander noch mit der Membran wechselwirken.

Die aus Abbildung 7.3 berechneten idealen Trennfaktoren für Wasserstoff und Stickstoff bewegen sich in einem Bereich zwischen 200 und 400. Da der Stickstofffluss durch Leckströme an den Dichtungen und durch einzelne Defekte in der Palladiumschicht stärker durch die Druckdifferenz beeinflusst wird als der Wasserstofffluss (siehe Abbildung 7.4 und 7.5), fällt der Trennfaktor mit zunehmendem Retentatdruck. Er steigt mit der Temperatur, da der Wasserstoffstrom exponentiell mit der Temperatur zunimmt, wohingegen der Stickstoffstrom nahezu keine Veränderung zeigt (siehe Abbildung 7.3 und 7.7).

Im Allgemeinen erreichten in dieser Arbeit stromlos präparierte Palladium-Kompositmembranen in der Permeationsapparatur Wasserstoff/Stickstoff-Trennfaktoren um 100 bis über 1500.

Die „wahren“ Trenneigenschaften fallen aufgrund der beschriebenen Leckströme noch deutlich besser aus. Allerdings wurde bei Membranen mit Palladiumdicken unter 6 - 7 μm beobachtet, dass teilweise Unterschiede zwischen Einzelgasmessungen und Experimenten mit Mischungen auftraten, die auf die Ausbildung von Poren unter Wasserstoff zurückgeführt werden konnten. Dieser Aspekt wird in Kapitel 7.3.2 noch diskutiert.

Partialdruckabhängigkeit der transmembranen Wasserstoffflussdichte

In Abbildung 7.5 sind die transmembranen Wasserstoffflussdichten aus Abbildung 7.3 a als Funktion der Wasserstoffpartialdruckdifferenz für Temperaturen von 350 - 650°C aufgetragen. Der Exponent der Partialdruckabhängigkeit wurde anhand der Messdaten durch nichtlineare Regression mit dem Programmpaket Origin, Version 6.1 ermittelt.

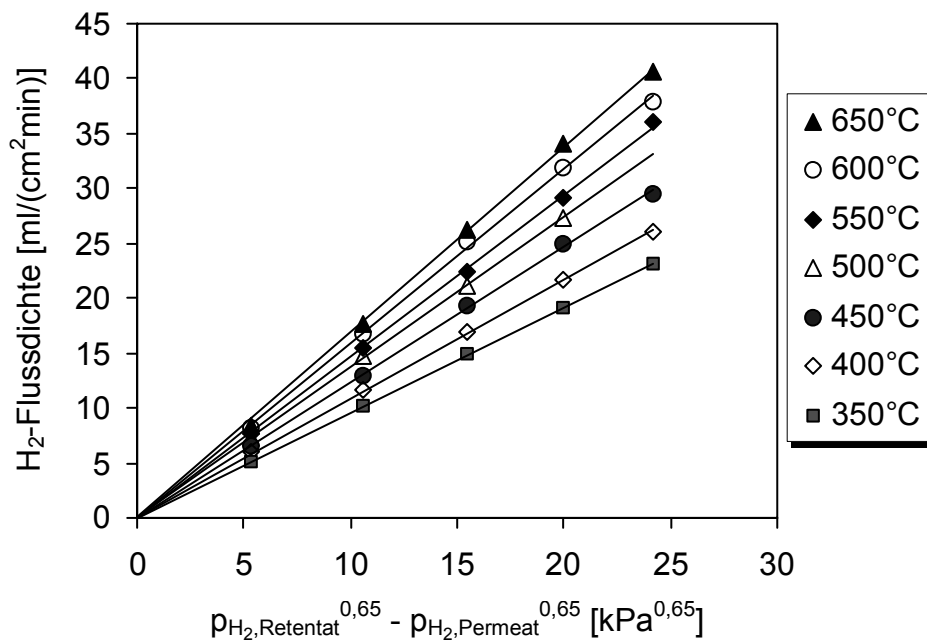


Abb. 7.5: H_2 -Flussdichte durch eine stromlos beschichtete Pd- Al_2O_3 -Membran in Abhängigkeit der transmembranen H_2 -Partialdruckdifferenz bei Temperaturen zwischen 350 und 650°C (Einzelgasmessungen, p_{Retentat} : variabel, $p_{\text{Permeat}} = 105 \text{ kPa}$, $d_{\text{Pd}} \approx 15 \mu\text{m}$)

Die Abschätzung ergab mit $n = 0,65$ eine leichte Abweichung vom theoretischen Wert von 0,5, der für Palladiumfolien mit Dicken über ca. 50 μm zu erwarten ist (siehe Kapitel 2.3, Gleichung 2.8). Dies bedeutet, dass der Wasserstofftransport durch die Kompositmembran nicht allein von der atomaren Diffusion des Wasserstoffs durch die Palladiumschicht abhängt. Es ist anzunehmen, dass hier aufgrund der geringen Palladiumschichtdicke auch Oberflächenprozesse wie die dissoziative Adsorption oder der Einbau des Wasserstoffs in das Metallgitter einen merklichen Beitrag zum Gesamttransportwiderstand durch die Membran liefern. Diese Prozesse führen ausnahmslos zu einer Erhöhung des Partialdruckexponenten in Richtung der Linearität.

Ein vergleichbares Bild zeigt sich auch bei Einsatz von Membranen auf Sintermetallbasis. In Abbildung 7.6 ist dies am Beispiel einer Sintermetallmembran mit 5 μm dicker Palladiumschicht dokumentiert. Die Messpunkte werden in diesem Fall durch einen Partialdruckexponenten von 0,6 sehr gut beschrieben. Um das Auftreten von intermetallischer Diffusion zwischen dem Palladium und dem metallischen Träger zu verhindern, betrug die maximale Temperatur des Experiments 500°C (siehe Kapitel 6).

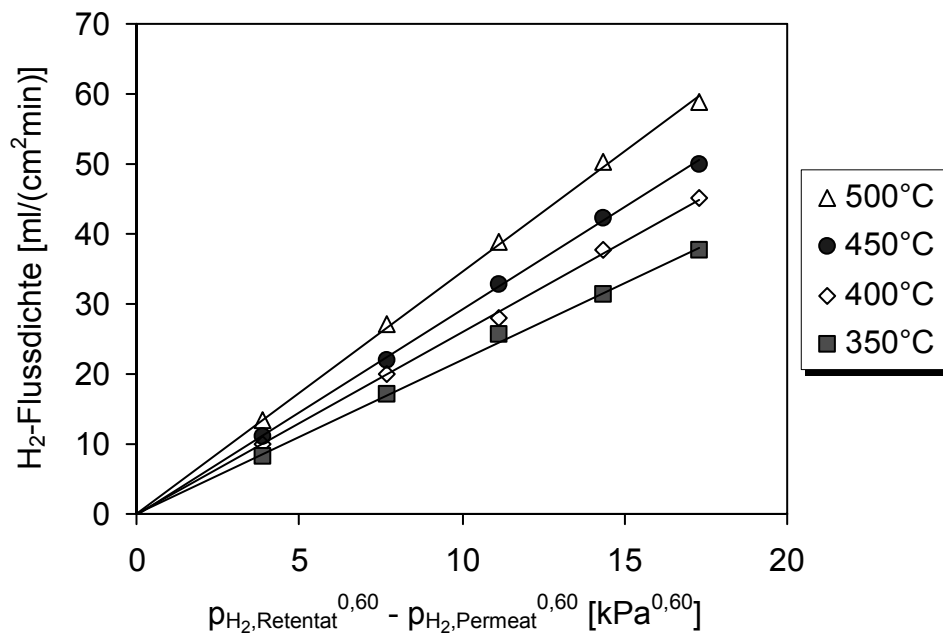


Abb. 7.6: *H₂-Flussdichte durch eine stromlos beschichtete Pd-Sintermetallmembran in Abhängigkeit der transmembranen H₂-Partialdruckdifferenz bei Temperaturen zwischen 350 und 500°C (Einzelgasmessungen, p_{Retentat} : variabel, $p_{\text{Permeat}} = 105$ kPa, $d_{\text{Pd}} \approx 5$ μm)*

Generell wurden für die in dieser Arbeit stromlos präparierten Palladium-Kompositmembranen Wasserstoffpartialdruckexponenten zwischen 0,6 und 0,7 ermittelt. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass auch andere Forschungsgruppen, zumindest teilweise, für vergleichbare Palladiummembranen ähnliche Ergebnisse erzielten (siehe Tabelle 7.1).

Membrantyp	Präparationsmethode	Schichtdicke [μm]	H ₂ -Permeation [mol/(m ² ·s·Pa ^{0,5})]	E _A [kJ/mol]	n [-]	Quelle
selbsttragende Pd-Folie	-	154	$9,20 \cdot 10^{-5}$ bei 450°C	11,9	0,5	[2.40]
Pd-Glas, $d_p = 310$ nm	stromlos	13	$8,15 \cdot 10^{-4}$ bei 500°C	10,7	-	[7.1]
Pd-Al ₂ O ₃ , $d_p = 160$ nm	stromlos	10,3	$2,22 \cdot 10^{-3}$ bei 467°C	12,3	0,65	[7.2]
Pd-Al ₂ O ₃ , $d_p = 200$ nm	stromlos	11,4	$1,24 \cdot 10^{-3}$ bei 550°C	8,9	0,57	[7.3]
Pd-Al ₂ O ₃ , $d_p = 200$ nm	CVD ^a	3 - 5	$2,44 \cdot 10^{-3}$ bei 450°C	10,7	0,5	[7.4]
Pd-Al ₂ O ₃ , $d_p = 3 - 6$ nm	CVD ^a	1 - 2	$3,70 \cdot 10^{-3}$ bei 450°C	5,0	1,0	[7.5]

Tab. 7.1: *Literaturergebnisse für den H₂-Partialdruckexponenten und die Aktivierungsenergie des H₂-Transports durch verschiedene Pd-Membranen (^aCVD: Chemical Vapour Deposition)*

Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffpermeation

In Abbildung 7.7 ist ein Arrheniusdiagramm der Wasserstoffpermeation durch die Palladium-Aluminiumoxidmembran aus Abbildung 7.3 und 7.5 sowie durch eine zweite Palladium-Aluminiumoxidmembran mit einer Palladiumdicke von etwa 8 μm zu sehen. Analog der erstgenannten Membran wurden auch im zweiten Fall Einzelgasexperimente durchgeführt. Der Retentatdruck wurde variiert, der Permeatdruck auf 105 kPa konstant gehalten. Der untersuchte Temperaturbereich lag zwischen 350 und 550°C.

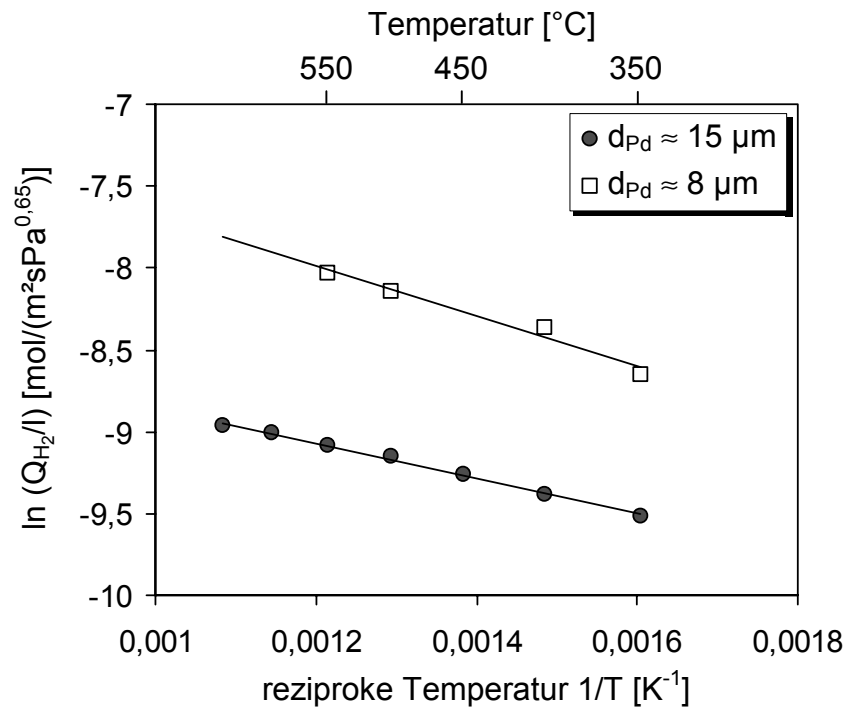


Abb. 7.7: Arrheniusdiagramm der H_2 -Permeation zweier stromlos beschichteter Pd- Al_2O_3 -Membranen mit unterschiedlicher Pd-Dicke (Einzelgasmessungen, $p_{Retentat}$: variabel, $p_{Permeat} = 105 \text{ kPa}$)

An der Grafik lässt sich ablesen, dass eine Reduzierung der Palladiumdicke zu einem geringeren Transportwiderstand und damit zu höheren Permeationsraten führt (siehe Kapitel 2.3, Gleichung 2.8). Weiterhin wird deutlich, dass sich die Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffpermeation durch beide Membranen über einen Arrheniusansatz beschreiben lässt (siehe Kapitel 2.3, Gleichung 2.10). Dabei wurde angenommen, dass der Partialdruckexponent der Gleichung 2.8 unabhängig von der Temperatur ist. Wie aus Abbildung 7.5 und 7.6 ersichtlich wird, ist dies im Rahmen der Messgenauigkeit gegeben. Aus den Steigungen der beiden Ausgleichsgeraden in Abbildung 7.7 berechnet sich eine Aktivierungsenergie für die Wasserstoffpermeation von 10 - 13 kJ/mol. Ein Vergleich mit bisher publizierten Werten ähnlicher Palladiummembranen zeigt, dass sich dieses Ergebnis gut in die Literaturdaten einfügt (siehe Tabelle 7.1).

7.3.2 Einfluss der Palladiumdicke auf die Stabilität

Im Verlauf der Permeationsexperimente wurde beobachtet, dass sich das Trennverhalten von Kompositmembranen mit sehr dünnen Palladiumschichten ($d_{Pd} \leq 6 \mu\text{m}$) bei hohen Temperaturen verschlechtern kann. Dies wird in Abbildung 7.8 verdeutlicht. In dem Diagramm sind die transmembrane Wasserstoff- und Stickstoffflussdichte sowie der dazugehörige ideale Wasserstoff/Stickstoff-Trennfaktor einer $4 \mu\text{m}$ dicken, stromlos beschichteten Palladium-Aluminiumoxidmembran als Funktion der Temperatur bei einer Partialdruckdifferenz von etwa 100 kPa dargestellt.

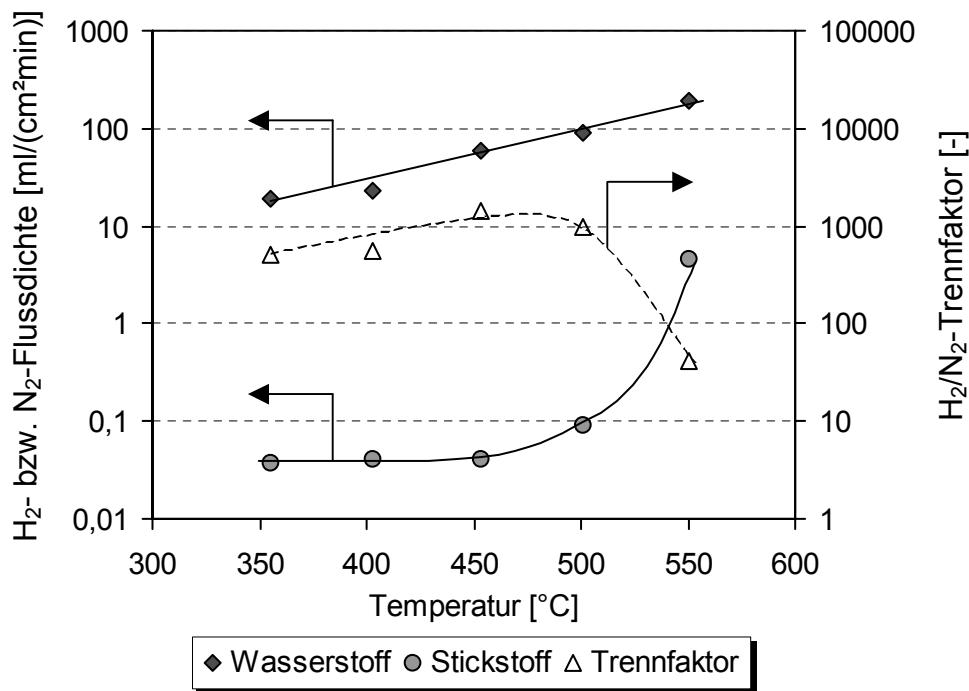


Abb. 7.8: Transmembrane H_2 - und N_2 -Flussdichte sowie idealer H_2/N_2 -Trennfaktor einer stromlos beschichteten $Pd-Al_2O_3$ -Membran als Funktion der Temperatur (Einzelgasmessungen, $p_{Retentat} = 200 \text{ kPa}$, $p_{Permeat} = 105 \text{ kPa}$, $d_{Pd} \approx 4 \mu\text{m}$)

Bis 450°C bewegt sich der Stickstofffluss auf konstant niedrigem Niveau. Im Rahmen der Messdauer von 10 Tagen trat keine merkliche Veränderung auf. Der Wasserstoffstrom steigt mit der Temperatur erwartungsgemäß an. Infolgedessen nimmt der ideale Trennfaktor für Wasserstoff/Stickstoff von 500 bei 350°C auf etwa 1450 bei 450°C zu. Im Gegensatz zu Abbildung 7.3 führt eine weitere Temperaturerhöhung jedoch zu einem signifikanten Anstieg des Permeatflusses an Stickstoff und damit verbunden zu einem drastischen Abfall der Trennselektivität (bei 550°C auf Werte unter 100).

Die Gründe für dieses Verhalten sind in den REM-Aufnahmen der Abbildung 7.9 veranschaulicht. Die Bilder zeigen verschiedene stromlos beschichtete Palladium-Aluminiumoxidmembranen nach Permeationsmessungen.

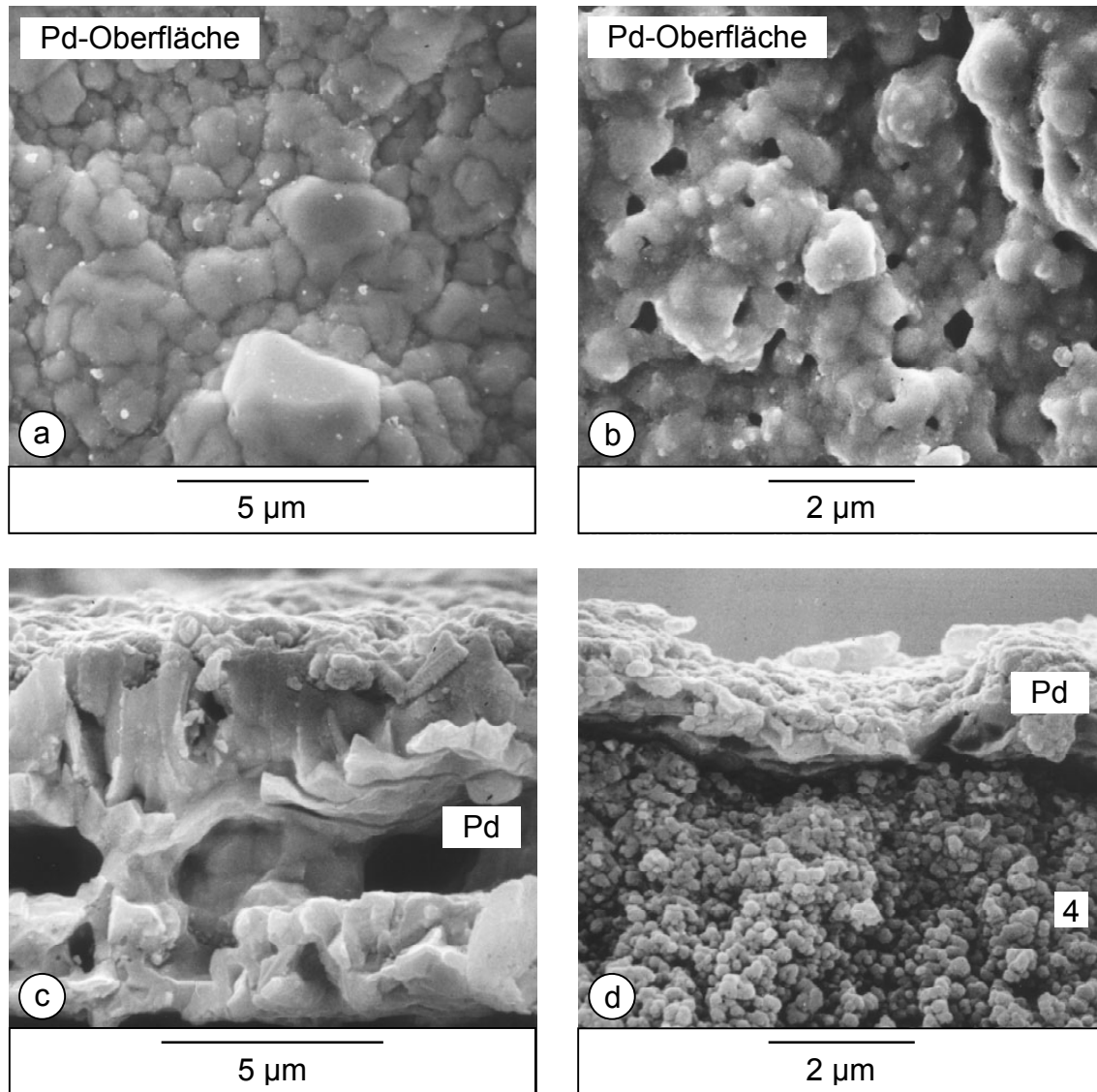


Abb. 7.9: REM-Aufnahmen stromlos beschichteter Pd-Al₂O₃-Membranen nach Permeationsmessungen bis 650°C und wechselnden Gasatmosphären (Stickstoff bzw. Wasserstoff): (a) und (b) Pd-Oberfläche sowie (c) und (d) Bruchkante (4: feinporige Al₂O₃-Schicht)

In den Aufnahmen ist zu sehen, dass sich die Morphologie der Palladiumschichten durch die Betriebsbedingungen der Experimente (hohe Temperaturen, Drücke bis 500 kPa und wechselnde Prozessatmosphären) verändert. Es kommt zu einer Restrukturierung und zum Sintern des Metalls. Verglichen mit dem Aussehen der Palladium-Kompositmembranen unmittelbar nach der Beschichtung (siehe Kapitel 5.3.2, Abbildung 5.7 und 5.8) fällt hier eine mikroskopisch glattere Palladiumoberfläche auf. Die ursprüngliche nadelige Grundstruktur ist verschwunden. Die Korngrenzflächen zwischen den einzelnen Palladiumcluster treten klarer hervor. Weiterhin sind stellenweise Löcher in der Metallschicht zu erkennen. Während bei Kompositmembranen mit Palladiumschichtdicken über 6 - 7 μm keine Verschlechterung des Trennverhaltens auftritt, können bei Werten darunter durchgehende Porenkanäle entstehen. Wie in Abbildung 7.8 demonstriert ist, verursachen diese eine unerwünschte Steigerung des Stickstoffflusses durch die Membran.

Eine Kombination folgender Prozesse als Ursache der Poren- bzw. Lochbildung und letztendlich der Verschlechterung der Trennselektivität ist wahrscheinlich:

- Spannungen in der Metallschicht, erzeugt durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des abgeschiedenen Palladiums und des Trägers
- Intermetallische Diffusion des Zinns (Restanteile aus dem Aktivierungsschritt, siehe Kapitel 5.3), die eine Restrukturierung der Palladiumschicht erleichtert
- Verunreinigungen und Fehlstellen (z.B. Restporosität durch Gasblasen nach der Beschichtung) in der Palladiumschicht, die bei höheren Temperaturen zur Ausbildung durchgängiger Poren führen können
- Das Wechselspiel zwischen einer teilweisen Oxidation der Palladiumoberfläche bei Abwesenheit von Wasserstoff zu Palladiumoxid und der anschließenden Reduktion von Palladiumoxid zu Wasser und Palladium in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre

Ein Vergleich von Abbildung 7.3 a mit Abbildung 7.8 verdeutlicht zudem einen stärkeren Einfluss der Temperatur auf den Wasserstofffluss durch die Kompositmembran mit der dünneren Palladiumschicht. Dies ist vermutlich auf eine Kompaktierung der Metallschicht im Verlauf der Permeationsmessung zurückzuführen. Eine Verringerung der Schichtdicke mit zunehmender Temperatur könnte einen niedrigeren Transportwiderstand und somit einen zusätzlichen Anstieg der Wasserstoffpermeation hervorrufen. Wie in Abbildung 7.8 zu sehen ist, wirkt sich dieser vermutete Effekt bei sehr dünnen Palladiumschichten merklich stärker aus, als dies bei Membranen mit Palladiumdicken über 6 - 7 μm der Fall ist.

Die bisher vorgestellten Erkenntnisse beruhen auf Messungen mit Einzelgasen unter stationären Bedingungen. Bei Einsatz von Palladium-Kompositmembranen mit Metallschichtdicken $\leq 6 \mu\text{m}$ stellte sich allerdings heraus, dass es nach einer Veränderung der Atmosphäre in der Permeationszelle einige Zeit in Anspruch nehmen kann, bis sich wieder ein konstantes Trennverhalten einstellt. Es wurde weiterhin beobachtet, dass sich bei sehr dünnen Palladiumschichten der ideale und der reale Trennfaktor merklich unterscheiden können. Diese Aspekte werden im Folgenden näher analysiert.

In Abbildung 7.10 ist die Stickstoffflussdichte während eines Permeationsexperiments mit einer stromlos beschichteten Palladium-Aluminiumoxidmembran mit 5 μm Palladiumdicke nach einem Atmosphärenwechsel auf der Retentatseite von Wasserstoff auf Stickstoff als Funktion der Zeit zu sehen. Als Referenz ist der stationäre Wert der transmembranen Stickstoffflussdichte vor der ersten Messung mit Wasserstoff eingetragen. Die Temperatur betrug 450°C, der Retentatdruck 200 kPa und der Permeatdruck 105 kPa. Um den gesamten Wasserstoff aus der Permeationszelle zu verdrängen, wurde nach dem Umschalten von Wasserstoff auf Stickstoff und vor Aufnahme der Daten die Permeatseite für 10 Minuten mit Stickstoff gespült. Diese Vorgehensweise sollte verfälschte Messwerte vermeiden.

Aus dem Diagramm wird ersichtlich, dass die übergetretene Menge an Stickstoff unmittelbar nach dieser Spülzeit um mehr als 100 % über dem Wert liegt, der vor Einsatz des Wasserstoffs erhalten worden war. Die Stickstoffflussdichte nimmt daraufhin mit zunehmender Betriebszeit stetig ab. Nach etwa 10 Stunden ist wieder das ursprüngliche Niveau erreicht. Im Anschluss bleibt die Flussdichte konstant.

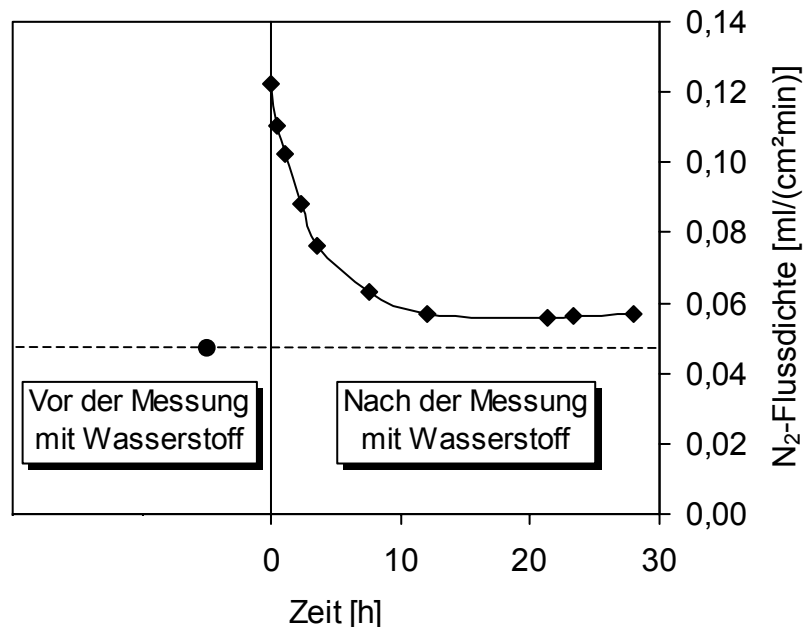


Abb. 7.10: Zeitlicher Verlauf der N_2 -Flussdichte durch eine stromlos beschichtete $Pd-Al_2O_3$ -Membran vor und nach Messungen mit Wasserstoff; der erste Messpunkt zum Zeitpunkt $t = 0$ wurde nach dem Atmosphärenwechsel auf der Retentatseite von Wasserstoff auf Stickstoff und 10-minütigem Spülen der Permeatseite mit Stickstoff aufgenommen (Einzelgasmessungen, $T = 450^\circ C$, $p_{Retentat} = 200 \text{ kPa}$, $p_{Permeat} = 105 \text{ kPa}$, $d_{Pd} \approx 5 \mu m$)

Dieses Verhalten konnte bei Membranen mit Palladiumschichtdicken $\leq 6 \mu m$ wiederholt festgestellt werden. Die Ergebnisse lassen vermuten, dass eine Wasserstoffatmosphäre bei hohen Temperaturen zur Kanalbildung durch dünne Palladiumfilme führen kann und anderen Gasen wie Stickstoff der Durchtritt durch die Membran ermöglicht wird. Es scheint so, dass es durch eine Restrukturierung in der Palladiumschicht bei Abwesenheit von Wasserstoff zum Verschluss dieser Fehlstellen kommen kann. Ähnliche Beobachtungen wurden von Paglieri et al. [7.6] und Lee et al. [7.7] beschrieben, die in ihren Untersuchungen ebenfalls Palladium-Kompositmembranen zur Wasserstoffabtrennung einsetzten. In der Palladiumschicht dieser Membranen entstanden auch bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Wasserstoff Poren, die bei Beendigung der Wasserstoffzufuhr teilweise wieder verschwanden.

Die Hypothese einer Porenbildung unter Wasserstoff und der Selbstheilung in einer wasserstofffreien Atmosphäre wird durch Ergebnisse von Permeationsmessungen mit Gasmischungen gefestigt. In Abbildung 7.11 ist die stationäre Wasserstoff- bzw. Stickstoffflussdichte durch eine stromlos beschichtete Palladium-Sintermetallmembran mit einer Metallschichtdicke von etwa $5 \mu\text{m}$ bei unterschiedlichen Gasatmosphären zu sehen. Bei 400°C wurden Messungen mit reinem Wasserstoff und mit reinem Stickstoff vor und nach einem Experiment mit einer binären Wasserstoff/Stickstoff-Mischung durchgeführt.

Bei Einsatz von Gasgemischen ändert sich der Partialdruck der verschiedenen Komponenten durch die Wasserstoffentfernung über die Membranlänge. Der Wasserstoffpartialdruck auf der Retentatseite fällt vom Eintritt zum Austritt, während der Partialdruck der anderen Spezies steigt. Im Diagramm sind deshalb die gemittelten Partialdrücke dargestellt. Es wurde in dieser und in allen folgenden Auswertungen bei Experimenten mit Mischungen der Mittelwert aus Eingangs- und Ausgangspartialdrücken der einzelnen Komponenten verwendet. Ein Vergleich mit einer numerischen Integration über die Membranlänge zeigte, dass diese Vereinfachung ausreichend genau ist, um keinen merklichen Fehler beizusteuern.

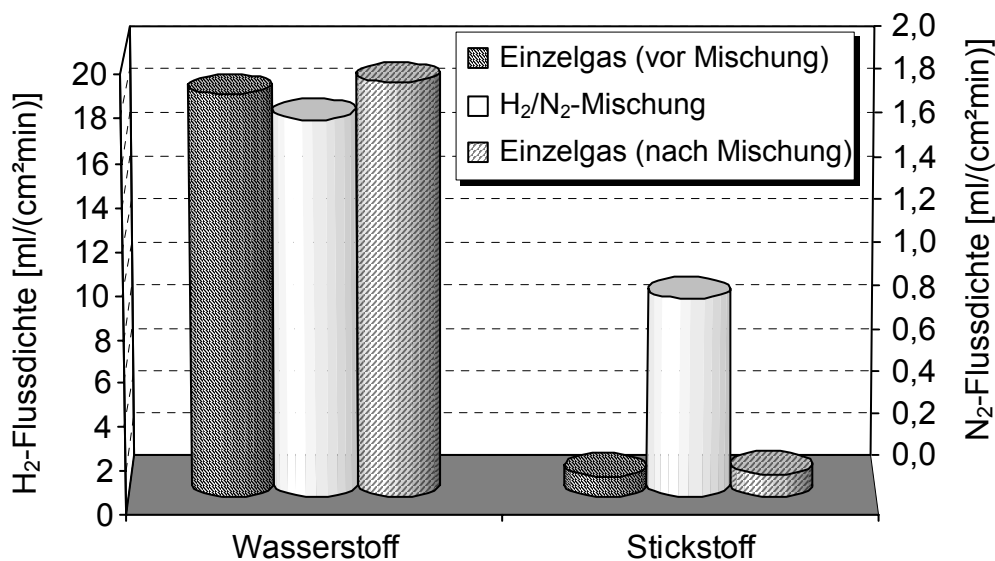


Abb. 7.11: H_2 - und N_2 -Flussdichte durch eine Pd-Sintermetallmembran als Funktion der Gaszusammensetzung auf der Retentatseite ($T = 400^\circ\text{C}$, $p_{i,Retentat} \approx 200 \text{ kPa}$, $p_{i,Permeat} = 105 \text{ kPa}$, $d_{Pd} \approx 5 \mu\text{m}$)

Wie Abbildung 7.11 zu entnehmen ist, fällt der Stickstofffluss durch die Membran bei Einsatz der Wasserstoff/Stickstoff-Mischung höher aus als in den Einzelgasmessungen mit Stickstoff vor und nach dem Gemisch. Der reale Wasserstoff/Stickstoff-Trennfaktor liegt mit einem Wert von 20 etwa eine Zehnerpotenz unter dem idealen Trennfaktor aus den Einzelgasmessungen. Dies stützt somit die Annahme, dass durch die Anwesenheit von Wasserstoff Mikrokanäle in der Palladiumschicht entstehen, die eine Erhöhung des Stickstoffflusses zur Folge haben. Es handelt sich hierbei um einen reversiblen Vorgang. Bei Beendigung der Wasser-

stoffzufuhr schließen sich die Kanäle wieder und der transmembrane Stickstofffluss fällt auf sein niedriges Ausgangsniveau zurück.

Allerdings tritt das in Abbildung 7.10 und 7.11 gezeigte Verhalten nur auf, wenn die Palladiumschicht noch nicht zu stark von Poren durchsetzt ist. Höhere Temperaturen führen letztendlich in den meisten Fällen zu einer dauerhaften Schädigung von Membranen mit Palladiumdicken $\leq 6 \mu\text{m}$ (siehe Abbildung 7.8). Kompositmembranen mit dickeren Metallschichten besitzen dagegen eine gute Temperaturbeständigkeit bis 650°C (siehe Abbildung 7.3). Zudem konnten hier keine Abweichungen zwischen Messungen mit Einzelgasen und mit Gasgemischen beobachtet werden, wie Abbildung 7.12 zeigt. In dem Diagramm ist die Wasserstoff- bzw. Stickstoffflussdichte durch eine stromlos beschichtete Palladium-Aluminiumoxidmembran mit einer Palladiumdicke von etwa $7 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit der Wasserstoffpartialdruckdifferenz bei einer Temperatur von 400°C dargestellt. Es sind Messpunkte von Experimenten mit Einzelgasen und Wasserstoff/Stickstoff-Mischungen eingezeichnet. Alle Daten werden sehr gut beschrieben, wenn ein Partialdruckexponent von $n = 0,61$ für Wasserstoff und $n = 1$ für Stickstoff angenommen wird. Im Gegensatz zu Abbildung 7.11 ist hier kein signifikanter Unterschied zwischen den Messwerten bei Verwendung von Einzelgasen und bei Einsatz binärer Gasmischungen zu beobachten.

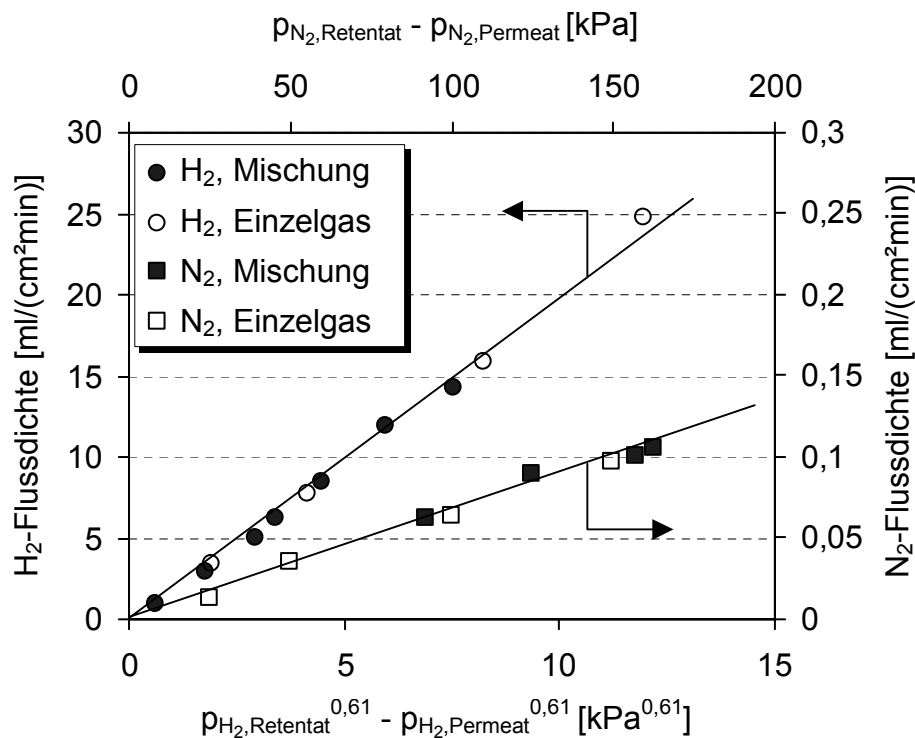


Abb. 7.12: H_2 - und N_2 -Flussdichte durch eine stromlos beschichtete $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$ -Membran als Funktion der H_2 - und N_2 -Partialdruckdifferenz sowie der Gaszusammensetzung der Retentatseite ($T = 400^\circ\text{C}$, p_{Retentat} : variabel, $p_{\text{Permeat}} = 105 \text{ kPa}$, $d_{\text{Pd}} \approx 7 \mu\text{m}$)

Zusammenfassung

Es bleibt festzuhalten, dass mit der stromlosen Abscheidung fehlstellenfreie Palladium-Kompositmembranen präpariert werden können. Mit dem in Kapitel 5.3 beschriebenen Beschichtungsverfahren sind dazu etwa 3 μm (bei Aluminiumoxidträgern) bzw. 5 μm (bei Sintermetallträgern) dicke Palladiumschichten notwendig. Eine möglichst dünne Schicht ist aus Kostengründen und aufgrund hoher transmembraner Wasserstoffflüsse anzustreben, die Permeationsexperimente offenbarten allerdings, dass Membranen dieser Arbeit mit Palladiumdicken $\leq 6 \mu\text{m}$ keine zufrieden stellende thermische Stabilität aufweisen. In den Untersuchungen kam es ab etwa 500°C zu einer irreversiblen Ausbildung von Porenkanälen in der Palladiumschicht. In Gegenwart von Wasserstoff waren sogar schon Temperaturen von etwa 400°C ausreichend, um durchgehende Löcher im Palladium entstehen zu lassen. Diese schlossen sich zwar bei Abwesenheit von Wasserstoff wieder, dennoch geht in beiden Fällen die Trennwirkung der Membran verloren. Um für die Betriebsbedingungen der Kohlenwasserstoff-Dehydrierungen ein stabiles Separationsverhalten zu gewährleisten, sind Palladiumschichtdicken von mindestens 7 μm notwendig. Diese Membranen zeigen hohe Wasserstoffpermeabilitäten und -selektivitäten bei Temperaturen von bis zu 650°C und transmembranen Druckdifferenzen bis 400 kPa, weshalb im Fortgang der Arbeit nur noch Palladium-Kompositmembranen mit einer Dicke der Trennschicht von wenigstens 7 μm betrachtet werden.

7.3.3 Verschiedene Möglichkeiten zur Steigerung der transmembranen Wasserstoffpartialdruckdifferenz

Aus Abbildung 7.3 und 7.5 sowie Gleichung 2.8 (siehe Kapitel 2.3) wird ersichtlich, dass ein Anstieg der Wasserstoffpartialdruckdifferenz durch Druckerhöhung auf der Retentatseite zu einer Zunahme des Wasserstoffflusses durch die Membran führt. Die notwendige Triebkraft für die Wasserstoffpermeation kann aber auch durch Evakuierung der Permeatseite erzeugt werden, wie in Abbildung 7.13 dargestellt ist. In dem Diagramm ist die Wasserstoffflussdichte durch eine stromlos beschichtete Palladium-Aluminiumoxidmembran bei 400°C und erhöhtem Retentatdruck ($p_{\text{Permeat}} = 105 \text{ kPa}$) mit der Wasserstoffflussdichte bei erniedrigtem Permeatdruck ($p_{\text{Permeat}} < 95 \text{ kPa}$) verglichen. Die Metallschichtdicke der eingesetzten Membran betrug etwa 7 μm .

Wie aus der Grafik zu erkennen ist, führen beide Betriebsweisen zu demselben Ergebnis. Folglich ist für die Geschwindigkeit des Wasserstofftransports durch die Membran alleine der Betrag der Wasserstoffpartialdruckdifferenz entscheidend. Im Allgemeinen ist die Bereitstellung subatmosphärischer Drücke allerdings mit zusätzlichen Kosten verbunden. Ein wirtschaftlicher Einsatz dieser Verfahrensvariante ist für den jeweiligen Anwendungsfall abzuwägen.

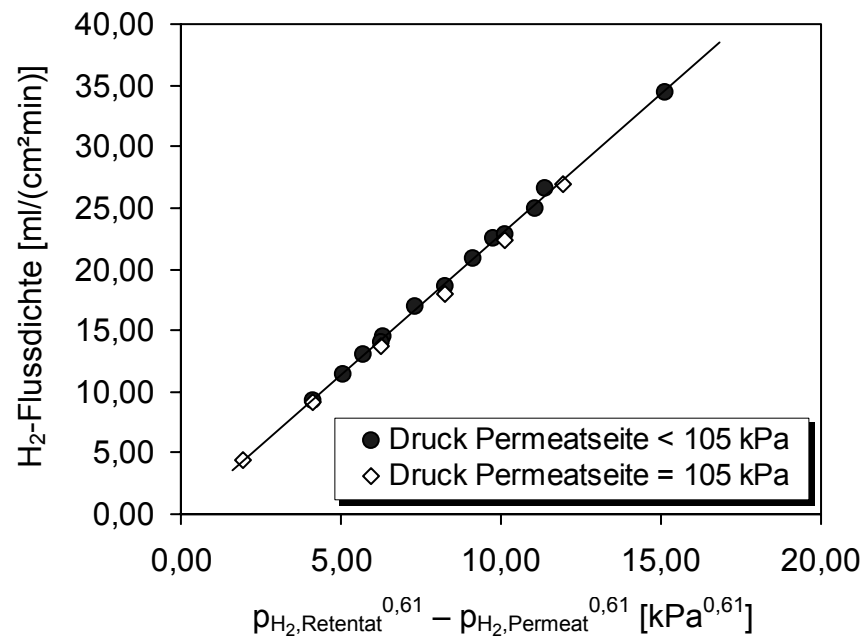


Abb. 7.13: H_2 -Flussdichte durch eine stromlos beschichtete Pd- Al_2O_3 -Membran bei verringertem Permeatdruck (p_{Retentat} : 105 - 200 kPa, p_{Permeat} : 25 - 95 kPa) bzw. erhöhtem Retentatdruck (p_{Retentat} : 125 - 250 kPa, $p_{\text{Permeat}} = 105$ kPa) (Einzelgasmessungen, $T = 400^\circ\text{C}$, $d_{\text{Pd}} \approx 7 \mu\text{m}$)

Eine weitere Möglichkeit, den Wasserstofffluss durch die Membran zu steigern, ohne dabei den Retentatdruck zu erhöhen, ist die Verwendung eines inerten Spülgases auf der Permeatseite. Das Spülgas verringert den Wasserstoffpartialdruck im Permeat und vergrößert somit die Triebkraft für den Wasserstofftransport bei gleichbleibender Druckdifferenz. Diesen Sachverhalt zeigt Abbildung 7.14. In der Grafik ist der Einfluss von Stickstoff als inertes Spülgas auf die Wasserstoffflussdichte durch eine stromlos beschichtete Palladium-Aluminiumoxidmembran bei einer Temperatur von 400°C zu sehen. Der Permeatdruck wurde bei 105 kPa konstant gehalten, der Retentatdruck zwischen 125 und 250 kPa variiert. Die Palladiumdicke lag bei etwa $7 \mu\text{m}$.

Erwartungsgemäß nimmt mit der Spülgasmenge auch der Wasserstofffluss durch die Membran stetig zu. Die Einwirkung des Spülgases ist am ausgeprägtesten bei geringen Druckdifferenzen zwischen der Retentat- und der Permeatseite. Beispielsweise kann bei einem Spülgasstrom von etwa 600 ml/min der transmembrane Wasserstoffstrom bei einem Retentatdruck von 125 kPa um 270 % gesteigert werden. Bei einem Druck auf der Retentatseite von 225 kPa beträgt die Zunahme lediglich 33 %. Verantwortlich für diesen geringeren Zuwachs ist die höhere Wasserstoffpermeation, die bei größerer Druckdifferenz zwischen Retentat und Permeat auftritt. Infolgedessen kommt es bei konstanter Spülgasmenge zu einem höheren Wasserstoffpartialdruck im Permeat und die relative Steigerung der transmembranen Wasserstoffpartialdruckdifferenz durch das Spülgas fällt geringer aus als bei 125 kPa.

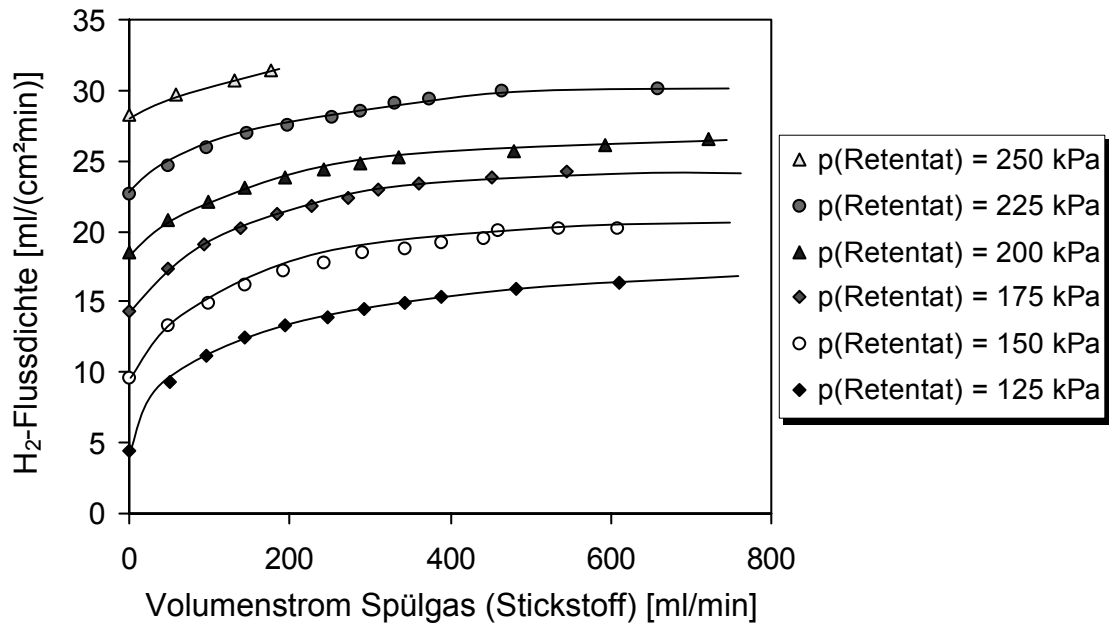


Abb. 7.14: H_2 -Flussdichte durch eine stromlos beschichtete Pd- Al_2O_3 -Membran als Funktion der Spülgasmenge und der Druckdifferenz zwischen der Retentat- und Permeatseite (Einzelgasmessungen, Stickstoff auf der Trägerseite, $T = 400^\circ C$, $p_{Retentat}$: variabel, $p_{Permeat} = 105 \text{ kPa}$, $d_{Pd} \approx 7 \mu m$)

Die in Abbildung 7.14 dargestellten Ergebnisse resultieren aus Messungen mit Stickstoff auf der Porensseite der Membran. In weiteren Versuchen kam das Spülgas alternativ auf der Seite der Palladiumschicht zum Einsatz. Im Verlauf dieser Experimente zeigte sich, dass hierdurch die Effizienz des Spülgases merklich beeinflusst wird. Ein Vergleich zwischen den beiden Varianten ist in Abbildung 7.15 zu sehen. Es ist die transmembrane Wasserstoffflussdichte durch die Palladium-Aluminiumoxidmembran wiederum als Funktion des Stickstoffvolumenstroms dargestellt. Zusätzlich zu den experimentellen Daten sind in dem Diagramm berechnete Werte eingetragen. Der Simulation liegt das Modell eines eindimensionalen Strömungsrohrs unter Verwendung von Gleichung 2.8 (siehe Kapitel 2.3) zur Beschreibung der Wasserstoffdiffusionsstromdichte zugrunde. Der Partialdruckexponent betrug dabei 0,65.

Es wird deutlich, dass das Spülgas auf der Seite des Palladiums effektiver wirkt. In diesem Fall stimmen Modell und Experiment sehr gut überein. Befindet sich hingegen das Permeat auf der Seite des porösen Trägers, so liegen die berechneten Wasserstoffflussdichten klar über den Messwerten. Dieses Resultat ist vermutlich auf die Diffusion von Stickstoff entgegen der Diffusion des übergetretenen Wasserstoffs in den Membranporen zurückzuführen. Hierdurch kommt es innerhalb des porösen Trägers zu einem Partialdruckgradienten von Wasserstoff mit den höchsten Wasserstoffpartialdrücken an der Palladiumschicht. Dies verursacht eine verringerte transmembrane Wasserstoffpartialdruckdifferenz und dementsprechend erniedrigt sich der Wasserstoffstrom durch die Membran. Da die Simulation den zusätzlichen Transportwiderstand nicht berücksichtigt, liefert die Abschätzung für diese Konfiguration zu hohe Werte. Befindet sich das Spülgas indes auf der Palladiumseite, wird die Wasserstoffpermeation

nicht durch Diffusionseinflüsse in den Poren des Membranträgers beeinträchtigt. Die Messdaten entsprechen hier den Ergebnissen der Berechnungen.

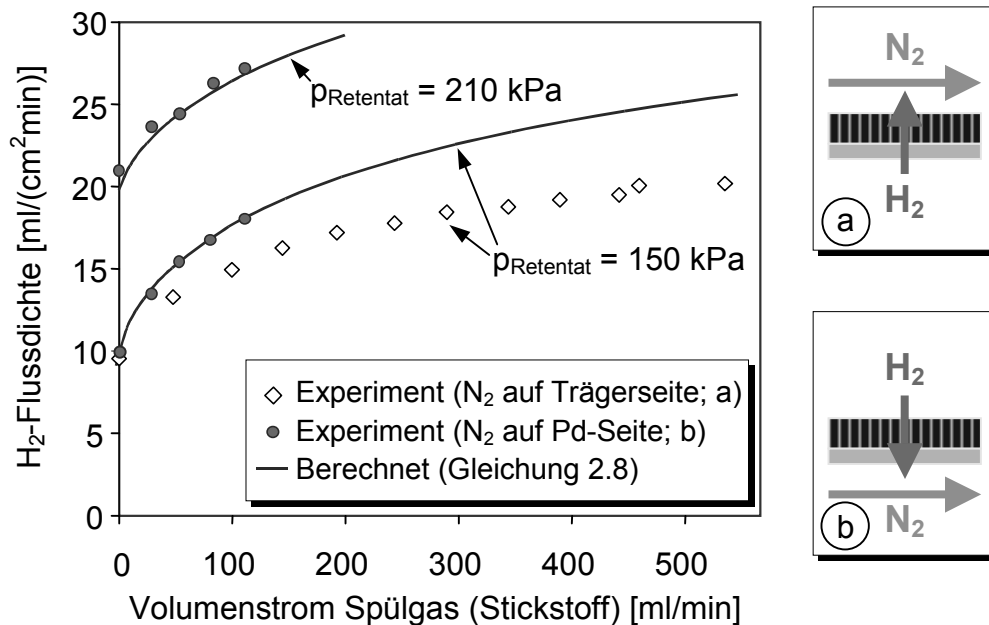


Abb. 7.15: H_2 -Flussdichte durch eine stromlos beschichtete Pd- Al_2O_3 -Membran als Funktion der Spülgasmenge und der Spülgasseite; Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Werten (Einzelgasmessungen, $T = 400^\circ C$, $p_{Retentat}$: variabel, $p_{Permeat} = 105 \text{ kPa}$, $d_{Pd} \approx 7 \mu m$)

In einem technischen Verfahren könnte z. B. Stickstoff oder Wasserdampf als Spülgas eingesetzt werden. Stickstoff besitzt den Nachteil, dass auf der Permeatseite ein Gemisch mit hohem Stickstoffanteil anfällt, das in der Regel kein Wertprodukt darstellt. Dagegen erhält man bei Verwendung von Wasserdampf nach dessen Kondensation reinen Wasserstoff. Um die Kosten für die Bereitstellung des Wasserdampfs zu senken, könnte überhitzter Dampf zudem den Membranreaktor beheizen.

Eine letzte Variante, die Triebkraft für die Wasserstoffpermeation durch eine Membran zu erhöhen, ist die Durchführung einer wasserstoffverbrauchenden Reaktion auf der Permeatseite. Reagiert der übergetretene Wasserstoff beispielsweise mit einer sauerstoffhaltigen Mischung, kann dies die Wasserstoffpartialdruckdifferenz verglichen mit der Verwendung eines inerten Spülgases nochmals steigern. Als positiver Nebeneffekt könnte die bei der exothermen Oxidation des Wasserstoffs entstehende Wärme zur Beheizung einer endothermen Reaktion genutzt werden.

Abbildung 7.16 zeigt die Wasserstoffflussdichte durch eine stromlos beschichtete Palladium-Aluminiumoxidmembran ($d_{Pd} \approx 10 \mu m$) bei Einsatz eines inerten (Stickstoff) und eines reaktiven Spülgases (synthetische Luft, Sauerstoffanteil: 20 Vol-%). Die Experimente wurden bei $400^\circ C$, einem Retentatdruck von 125 kPa und einem Permeatdruck von 105 kPa durchgeführt.

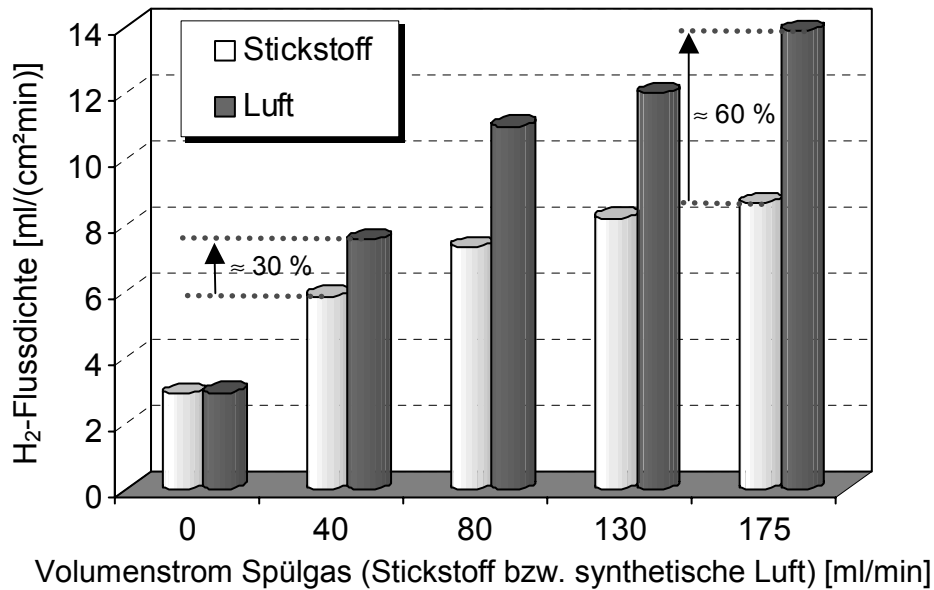


Abb. 7.16: H_2 -Flussdichte durch eine stromlos beschichtete $Pd-Al_2O_3$ -Membran in Abhängigkeit des Volumenstroms eines inerten sowie reaktiven Spülgases (Einzelgasmessungen, $T = 400^\circ C$, $p_{Retentat} = 125 \text{ kPa}$, $p_{Permeat} = 105 \text{ kPa}$, $d_{Pd} \approx 10 \mu m$)

Nicht überraschend führt die Zugabe von synthetischer Luft auf der Permeatseite bei gleicher Spülgasmenge zu einem erhöhten Wasserstoffstrom durch die Membran. Da die Palladiumoberfläche einen effektiven Oxidationskatalysator darstellt, erfolgt die Verbrennung des Wasserstoffs unmittelbar nach Beginn der Luftzugabe. Bei einem Wasserstoffüberschuss reagiert der auf der Permeatseite zur Verfügung stehende Sauerstoff komplett zu Wasser ab. Je mehr Sauerstoff vorhanden ist, desto augenscheinlicher wird der Unterschied zu reinem Stickstoff. Allerdings werden sich die Werte der beiden Betriebsweisen bei größeren Spülgasmengen annähern, da natürlich gilt:

$$\left. \begin{array}{l} \dot{V}_{N_2} \rightarrow \infty \\ \dot{V}_{Luft} \rightarrow \infty \end{array} \right\} \Rightarrow p_{H_2, Permeat} = 0$$

Die exotherme Verbrennung verursachte im Verlauf der Messungen einen merklichen Temperaturanstieg. Bei Erhöhung des Volumenstroms an Luft über 200 ml/min war es nicht mehr möglich, ein isothermes Temperaturprofil über die gesamte Membranlänge einzuhalten. Selbst bei Abschalten der externen Beheizung im oberen Drittel der Permeationszelle überschritt die Temperatur mit $430^\circ C$ den Sollwert von $400^\circ C$ in diesem Bereich erheblich.

7.3.4 Vergleich der gemessenen Daten mit der Literatur und mit Simulationsergebnissen

Ein Vergleich der Permeationsergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit präparierten Membranen mit bisher publizierten Werten ähnlicher Membranen zeigt zunächst einige Gemeinsam-

keiten (Partialdruckabhängigkeit, Aktivierungsenergien, siehe Tabelle 7.1). Es kommt jedoch zu größeren Streuungen, wenn die Resultate, wie in Abbildung 7.17, auf eine gemeinsame Basis bezogen werden. In dem Diagramm ist die Wasserstoffflussdichte durch eigene Palladium-Kompositmembranen und durch verwandte Membranen aus verschiedenen publizierten Arbeiten als Funktion der Palladiumschichtdicke dargestellt. Die Daten beziehen sich auf eine Temperatur von 400°C und eine Wasserstoffpartialdruckdifferenz zwischen der Retentat- und der Permeatseite von 100 kPa. Die angegebenen Literaturwerte stammen überwiegend aus Tabellen und Diagrammen der einzelnen Veröffentlichungen. In einigen Fällen wurde die dort angegebene Wasserstoffflussdichte auf die Wasserstoffpartialdruckdifferenz von 100 kPa umgerechnet. Die Linien im Diagramm geben extrapolierte Berechnungen für selbsttragende Palladiummembranen wieder. Der Wasserstofffluss ist in diesem Fall umgekehrt proportional zur Metallschichtdicke, da nur die atomare Diffusion des Wasserstoffs durch das Palladium berücksichtigt wird. Andere Effekte wie z.B. Oberflächenprozesse werden vernachlässigt. Die Angaben beruhen auf Messungen an Palladiumfolien mit Dicken $\geq 50 \mu\text{m}$ [2.34, 7.8, 7.9].

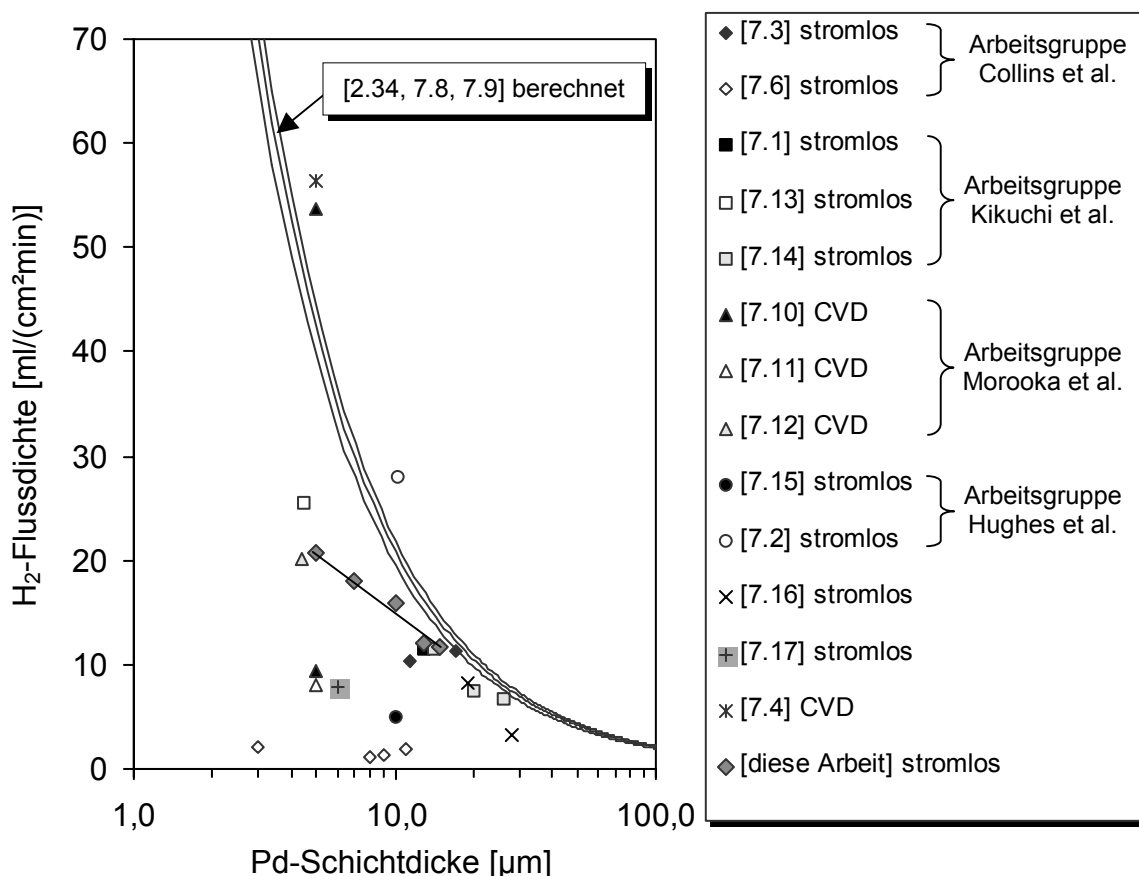


Abb. 7.17: H_2 -Flussdichte durch Pd-Kompositmembranen und selbsttragende Pd-Folien als Funktion der Pd-Dicke; Vergleich von Werten dieser Arbeit mit Literaturdaten ($T = 400^\circ\text{C}$, $p_{H_2, \text{Retentat}} - p_{H_2, \text{Permeat}} = 100 \text{ kPa}$)

Die Werte für die Palladium-Kompositmembranen liegen zum Großteil unterhalb der Linien der selbsttragenden Palladiumfolien. Dies ist plausibel, da zusätzliche Schritte, wie z.B. der

Gastransport durch den porösen Träger und damit ein eventuell auftretender zusätzlicher Transportwiderstand, zu geringeren Permeationsraten führen. Kompositmembranen mit Palladiumdicken über 12 μm zeigen noch eine relativ gute Übereinstimmung zwischen den einzelnen Veröffentlichungen. Mit abnehmender Schichtdicke treten allerdings deutliche Unterschiede zu Tage. Dabei fallen zum Teil starke Abweichungen zwischen den verschiedenen Publikationen einzelner Arbeitsgruppen auf. Beispielsweise berichteten Morooka und seine Mitarbeiter [7.10 - 7.12] von Palladium-Kompositmembranen, die durch Chemische Gasphasenabscheidung hergestellt worden waren. Bei gleicher Präparationsmethode und Schichtdicken von 4 - 5 μm ergaben sich in den aufgeführten Veröffentlichungen transmembrane Wasserstoffflussdichten bei 400°C und 100 kPa Druckdifferenz zwischen 8 und 54 $\text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$.

Diverse Faktoren können die Streuung der Ergebnisse innerhalb und zwischen den Forschungsgruppen hervorrufen. Gewisse Fehler sind sicherlich dadurch entstanden, dass die Permeationsuntersuchungen der einzelnen Membranen nicht unter denselben Bedingungen stattfanden. Zudem wurden die Daten zum Teil aus Diagrammen ermittelt und zum Teil auf die gewünschte Partialdruckdifferenz von 100 kPa umgerechnet. Ein weiterer Aspekt ist die Schwierigkeit der Ermittlung der realen Palladiumschichtdicke, z.B. über die Massenzunahme oder REM-Aufnahmen. Probleme treten auf, wenn das Metall in die Poren eindringt oder der Palladiumfilm inhomogen ist (siehe Kapitel 5.3.2). Darüber hinaus sind im Diagramm Resultate von Palladium-Kompositmembranen dargestellt, die mit verschiedenen Beschichtungsmethoden präpariert wurden. Dies führt zu unterschiedlichen Mikrostrukturen der Metallfilme, was einen Einfluss auf die Wasserstoffpermeabilität der Membranen erwarten lässt. Auch können Verunreinigungen in der Palladiumschicht (eingetragen beispielsweise durch Chemikalien während der Präparation) Unterschiede der transmembranen Wasserstoffflussdichte verursachen.

Gleichwohl bleibt festzuhalten, dass die Palladium-Kompositmembranen dieser Arbeit im Vergleich zur Literatur relativ hohe Wasserstoffflüsse aufweisen. Vor allem für Dicken über 7 μm erreichen die Membranen nahezu das Niveau, welches für dichte Palladiumfolien mit identischer Stärke vorhergesagt wird, d. h. das Potenzial der Palladiumschicht wird annähernd ausgenutzt. Mit abnehmender Schichtdicke wird der Abstand zu den theoretischen Werten allerdings deutlicher. Oberflächenprozesse erhöhen den Widerstand für den Wasserstofftransport durch die Membran. Die Permeabilität sinkt. Im Folgenden soll anhand von Simulationsrechnungen geklärt werden, ab welcher Palladiumschichtdicke diese Prozesse den Wasserstofftransport merklich beeinflussen oder sogar vollständig kontrollieren. Vorab wird das verwendete Modell kurz beschrieben.

Es wurde bereits erwähnt, dass die Permeation des Wasserstoffs durch eine Palladium-Kompositmembran aus mehreren Schritten besteht (siehe Kapitel 2.3). Wenn man den Diffusionswiderstand des Trägers und die laminaren Grenzfilme vernachlässigt, ist der erste Schritt die dissoziative Adsorption des Wasserstoffs auf der Palladiumoberfläche:



Die Adsorption ist reversibel. Demzufolge ist im stationären Zustand die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme gleich der Differenz der Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs:

$$r_{\text{H}_2\text{-Aufnahme}} = k_{\text{Ads}} \cdot p_{\text{H}_2} \cdot \Theta^2 - k_{\text{Des}} \cdot \Theta_{\text{H}}^2 \quad [\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})] \quad (7.2)$$

wobei k_{Ads} und k_{Des} die Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption und Desorption darstellen. Θ bezeichnet den Anteil der freien Oberflächenplätze. Θ_{H} steht für den Anteil der mit Wasserstoffatomen belegten Oberflächenplätze.

Nach der Adsorption folgt der Eintritt der Wasserstoffatome in die Gitterstruktur des Palladiums. Im einfachsten Fall geschieht dies an allen Adsorptionszentren. Teilweise ist hierzu eine laterale Verschiebung erforderlich. Spielt dieser Effekt keine Rolle und ist der Übergang des Wasserstoffs in das Palladium zudem schnell im Vergleich zur atomaren Diffusion, kann die Stoffstromdichte (in Anlehnung an Gleichung 2.8, Kapitel 2.3) als Funktion der Oberflächenbelegungsgrade auf der Retentat- und der Permeatseite geschrieben werden:

$$J_{\text{H}_2} = \frac{Q_{\text{H}_2}}{l} \cdot (\Theta_{\text{H,Ret}} - \Theta_{\text{H,Per}}) \quad [\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})] \quad (7.3)$$

Der dritte Schritt ist der Austritt der Wasserstoffatome aus der Gitterstruktur an die Palladiumoberfläche. Es folgen die Rekombination und die Desorption des Wasserstoffs. Unter der Annahme, dass die Anzahl der verfügbaren Adsorptionsplätze auf beiden Seiten der Membran gleich ist, gilt für die Wasserstoffbilanzen auf der Retentat- und der Permeatseite:

$$\begin{aligned} \text{Adsorption} &= \text{Desorption} + \text{Permeation} && \text{(Retentat)} \\ k_{\text{Ads}} \cdot p_{\text{H}_2, \text{Ret}} \cdot \Theta_{\text{Ret}}^2 &= k_{\text{Des}} \cdot \Theta_{\text{H,Ret}}^2 + \frac{Q_{\text{H}_2}}{l} \cdot (\Theta_{\text{H,Ret}} - \Theta_{\text{H,Per}}) && [\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})] \end{aligned} \quad (7.4)$$

$$\begin{aligned} \text{Permeation} &+ \text{Adsorption} &= \text{Desorption} && \text{(Permeat)} \\ \frac{Q_{\text{H}_2}}{l} \cdot (\Theta_{\text{H,Ret}} - \Theta_{\text{H,Per}}) + k_{\text{Ads}} \cdot p_{\text{H}_2, \text{Per}} \cdot \Theta_{\text{Per}}^2 &= k_{\text{Des}} \cdot \Theta_{\text{H,Per}}^2 && [\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})] \end{aligned} \quad (7.5)$$

Zudem können, wenn keine anderen Spezies außer Wasserstoff auf der Palladiumoberfläche adsorbiert sind, sehr einfache Bilanzen für die Oberflächenbelegung der Palladiummembran auf der Retentat- und der Permeatseite aufgestellt werden:

$$\text{Retentat: } \Theta_{\text{H,Ret}} + \Theta_{\text{Ret}} = 1 \quad [-] \quad (7.6)$$

$$\text{Permeat: } \Theta_{\text{H,Per}} + \Theta_{\text{Per}} = 1 \quad [-] \quad (7.7)$$

Fasst man die Gleichungen 7.4 - 7.7 zusammen, erhält man zwei miteinander gekoppelte nichtlineare Gleichungen für die unbekanntenen Oberflächenbelegungsgrade von Wasserstoff auf der Retentat- ($\Theta_{H,Ret}$) und der Permeatseite ($\Theta_{H,Per}$):

$$\Theta_{H,Ret} = \Theta_{H,Per} + \frac{1}{Q_{H_2}} \cdot (k_{Des} \cdot \Theta_{H,Per}^2 - k_{Ads} \cdot p_{H_2,Per} \cdot (1 - \Theta_{H,Per})^2) \quad [-] \quad (7.8)$$

$$\Theta_{H,Per} = \Theta_{H,Ret} + \frac{1}{Q_{H_2}} \cdot (k_{Des} \cdot \Theta_{H,Ret}^2 - k_{Ads} \cdot p_{H_2,Ret} \cdot (1 - \Theta_{H,Ret})^2) \quad [-] \quad (7.9)$$

Die unbekanntenen Werte der Konstanten k_{Ads} , k_{Des} und Q_{H_2} wurden an die Messdaten aus 36 Permeationsexperimenten angepasst. Dies erfolgte über die Minimierung der gewichteten Fehlerquadratsumme QS aus den Messwerten und der Modellantwort nach Gleichung 7.10:

$$QS = \frac{1}{n_k} \cdot \sum_k \sum_i \frac{1}{n_i} \cdot \left(\frac{J_{H_2,exp} - J_{H_2,sim}(k_{Ads}, k_{Des}, Q_{H_2})}{J_{H_2,exp}} \right)^2 \quad [-] \quad (7.10)$$

Dabei steht n_k für die Anzahl der Experimente mit unterschiedlichen Membranen und n_i bezeichnet die Anzahl der Messdaten eines Experiments. Weitere Einzelheiten zu dem eingesetzten Programm finden sich in [7.18]. Das Ergebnis der Abschätzung ist in Abbildung 7.18 gezeigt. In dem Diagramm sind Simulationsergebnisse mit Messwerten der transmembranen Wasserstoffdiffusionsstromdichte verglichen.

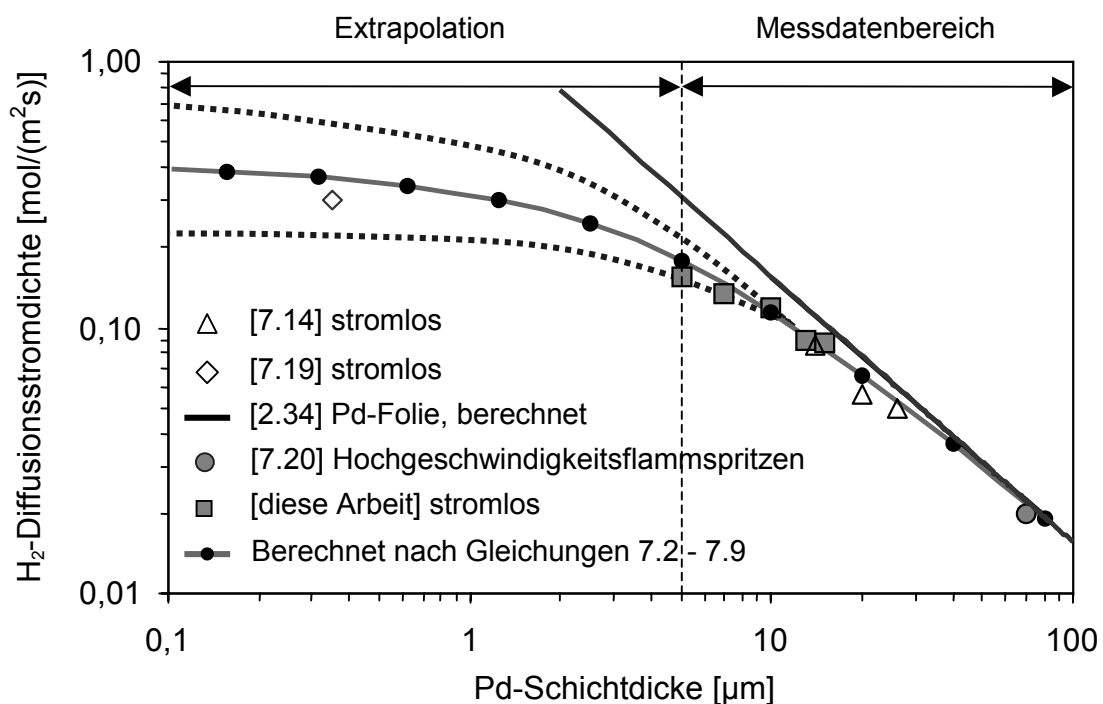


Abb. 7.18: H_2 -Diffusionsstromdichte durch Pd-Kompositmembranen und selbsttragende Pd-Folien als Funktion der Pd-Schichtdicke; Vergleich von Simulationsergebnissen mit gemessenen Werten und Literaturdaten ($T = 400^\circ\text{C}$, $p_{H_2,Retentat} - p_{H_2,Permeat} = 100 \text{ kPa}$)

Die Berechnungen sagen für eine Temperatur von 400°C und eine Wasserstoffpartialdruckdifferenz zwischen Retentat- und Permeat von 100 kPa durch Membranen dieser Arbeit eine maximale Wasserstoffdiffusionsstromdichte von etwa 0,4 mol/(m²·s) (\approx 50 ml/(cm²·min)) voraus. Dieser Wert stimmt gut mit Ergebnissen überein, die von Wu et al. [7.19] für ultradünne Palladium-Kompositmembranen berichtet wurden. In diesem Bereich ($d_{Pd} < 1 \mu\text{m}$) wird die Geschwindigkeit des Wasserstofftransports durch die Kompositmembran überwiegend durch die Kinetik der Oberflächenprozesse bestimmt. Der Transportwiderstand durch das Palladium ist hier zu vernachlässigen. Mit zunehmender Schichtdicke steigt der Einfluss der Wasserstoffdiffusion durch das Palladium kontinuierlich an. Bei Werten über 40 μm wird die Wasserstoffpermeation nur noch durch diesen Prozess kontrolliert. Hier fallen die vorhergesagten transmembranen Wasserstoffflüsse mit den Berechnungen der selbsttragenden Palladiumfolien zusammen. Bei der Prognose sollte allerdings beachtet werden, dass das verwendete Modell¹ in dem Bereich der kleinen Palladiumschichtdicken extrapoliert ist. Weiterhin wird in der Simulation der Transportwiderstand des porösen Trägers vernachlässigt. Eine Berücksichtigung könnte zu niedrigeren Wasserstoffpermeabilitäten führen.

7.3.5 Einfluss der Prozessatmosphäre

Ein weiterer wichtiger Aspekt, der in Permeationsuntersuchungen Beachtung verdient, ist die Frage nach einer Beeinträchtigung des Separationsverhaltens der Membranen durch die Anwesenheit bestimmter Gase, die in realen Prozessatmosphären vorkommen. Es ist aus der Literatur bekannt, dass unterschiedliche Komponenten durchaus eine Behinderung der Wasserstoffpermeation durch Palladiummembranen verursachen können. So führen z.B. Schwefelverbindungen oder Kohlenmonoxid zu einer Vergiftung der Palladiumoberfläche und damit verbunden zu teilweise drastisch verringerten transmembranen Wasserstoffflüssen [7.21, 7.22]. Im Rahmen der Permeationsexperimente wurden die Palladium-Kompositmembranen deshalb auch in Gegenwart der Hauptkomponenten der Ethylbenzol- und der Propan-Dehydrierung getestet. Die Messungen wurden mit Gemischen aus Wasserstoff und den gesättigten (Ethylbenzol, Propan) bzw. ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Styrol, Propen) und unter Zugabe von Wasser in der Anlage zur Ethylbenzol-Dehydrierung durchgeführt (siehe Kapitel 9.1.1). Der Permeatdruck betrug 105 kPa und die Temperatur lag bei 550°C. Die Triebkraft für den Wasserstofftransport wurde durch unterschiedliche Retentatdrücke von 120 - 250 kPa und durch Variation des Wasserstoffanteils der Mischungen (60 - 95 Mol-%) verändert. Ein Spülgas wurde hierbei nicht eingesetzt.

Die Wirkung der Ausgangskomponenten der Ethylbenzol-Dehydrierung auf die Wasserstoffflussdichte durch eine Palladium-Kompositmembran mit einer Palladiumdicke von etwa 8 μm ist in Abbildung 7.19 in Abhängigkeit der Wasserstoffpartialdruckdifferenz dargestellt. Als

¹ Das Modell basiert auf stromlos präparierten Membranen dieser Arbeit mit Palladiumdicken von 5 - 15 μm und auf einer durch Hochgeschwindigkeitsflammspritzen präparierten Membran mit einer Palladiumdicke von 70 μm [7.20].

Referenz sind zusätzlich Ergebnisse von Messungen mit reinem Wasserstoff und mit Wasserstoff/Stickstoff-Mischungen an derselben Membran aufgeführt.

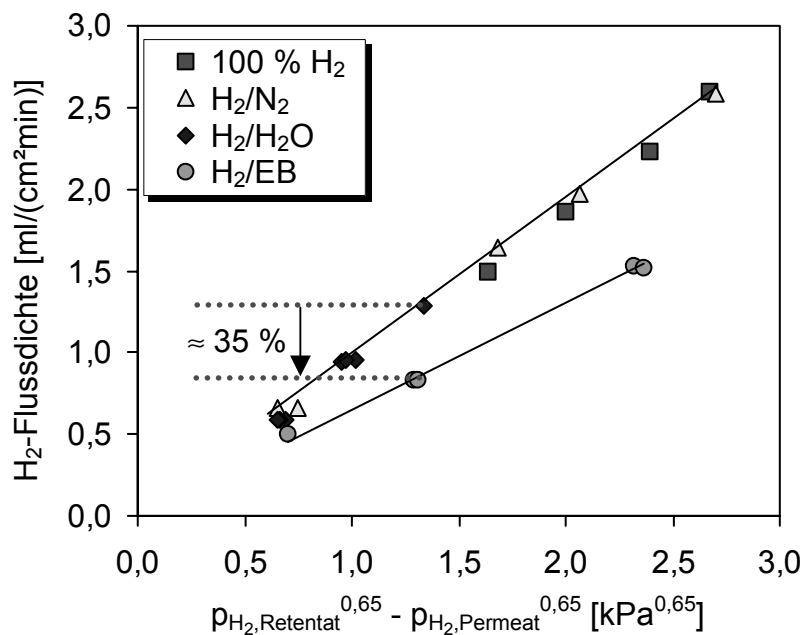


Abb. 7.19: H₂-Flussdichte durch eine stromlos beschichtete Pd-Al₂O₃-Membran als Funktion der Gemischzusammensetzung auf der Retentatseite und der transmembranen H₂-Partialdruckdifferenz ($T = 550^\circ\text{C}$, p_{Retentat} : variabel, $p_{\text{Permeat}} = 105 \text{ kPa}$, $d_{\text{Pd}} \approx 8 \mu\text{m}$)

Es zeigt sich, dass der transmembrane Wasserstofftransport durch die Zugabe von Wasser bis zu einem Molanteil von 40 % nicht signifikant beeinflusst wird. Die Messwerte erreichen das Niveau der Experimente mit reinem Wasserstoff bzw. mit den Wasserstoff/Stickstoff-Mischungen. Liegt Ethylbenzol in der Ausgangsmischung vor, kommt es allerdings zu einer deutlichen Beeinträchtigung. Die Wasserstoffflussdichte durch die Membran sinkt aufgrund einer inhibierenden Wirkung des Kohlenwasserstoffs auf etwa 65 % des Ausgangsniveaus. Im Laufe der Messreihe wurde der Ethylbenzolanteil im Gemisch zwischen 10 und 20 Mol-% variiert. Dabei blieb die Minderung der Permeationsrate im Rahmen der Messgenauigkeit konstant, d. h. eine zusätzliche Erniedrigung mit steigender Ethylbenzolmenge konnte im Bereich von 10 - 20 Mol-% nicht beobachtet werden.

Die Permeabilität der Membran verringert sich dagegen weiter, wenn zur Wasserstoff/Ethylbenzol-Mischung Styrol hinzudosiert wird. Dieser Fall ist in Abbildung 7.20 veranschaulicht. In dem Diagramm ist die transmembrane Wasserstoffflussdichte bei 550°C für eine Wasserstoffpartialdruckdifferenz von etwa 15 kPa für die Systeme Wasserstoff/Ethylbenzol, Wasserstoff/Ethylbenzol/Styrol und Wasserstoff/Styrol dargestellt. Der Anteil der organischen Komponenten am Retentateingang wurde bei diesen Experimenten bei jeweils 20 Mol-% konstant gehalten.

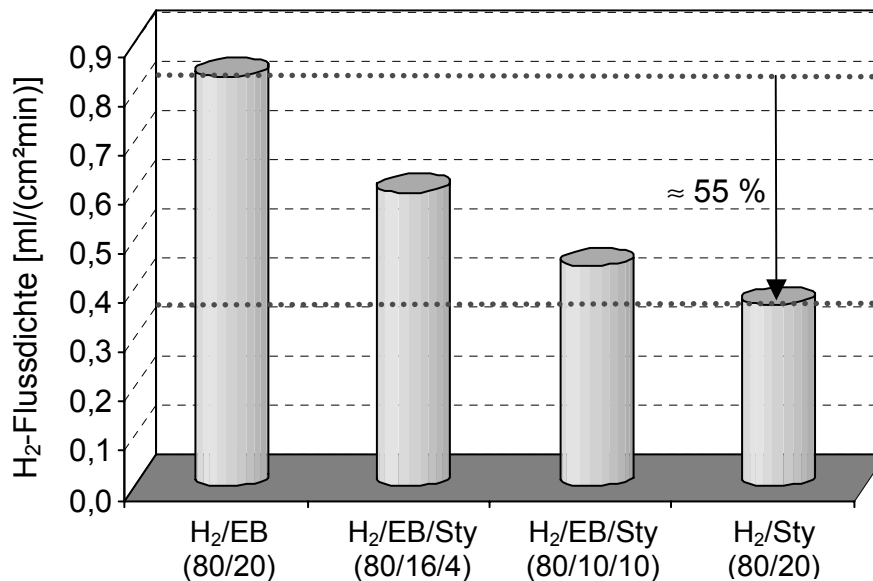


Abb. 7.20: *H₂-Flussdichte durch eine stromlos beschichtete Pd-Al₂O₃-Membran in Abhängigkeit der Gemischzusammensetzung auf der Retentatseite bei konstanter transmembraner Druckdifferenz ($T = 550^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Retentat}} = 150 \text{ kPa}$, $p_{\text{Permeat}} = 105 \text{ kPa}$, $d_{\text{Pd}} \approx 8 \mu\text{m}$, Organikanteil am Retentateingang: 20 Mol-%)*

Es wird deutlich, dass schon eine geringe Styrolmenge den Stoffstrom durch die Membran weiter verringert. Ab einem Styrolanteil in der Wasserstoff/Organik-Mischung von 20 Mol-% wird ein nahezu konstanter Wert erreicht. Dieser liegt nochmals um 55 % unterhalb des Niveaus bei Zugabe der entsprechenden Menge an Ethylbenzol.

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei Anwesenheit der Hauptkomponenten der Propan-Dehydrierung. In Abbildung 7.21 ist in Analogie zu Abbildung 7.19 der Einfluss von Propan und Propen auf die transmembrane Wasserstoffflussdichte zu sehen. Es kommt auch hier zu einer Minderung der Permeationsrate in Gegenwart des gesättigten Kohlenwasserstoffs und zu einer noch stärkeren Abnahme bei Zudosierung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs. Die Beeinträchtigung ist dabei nicht ganz so gravierend wie im Fall von Ethylbenzol und Styrol. Dennoch bleibt zusammenzufassen, dass im Membranreaktor für beide Reaktionssysteme mit merklich geringeren Werten der Wasserstoffstromdichte zu rechnen ist, als nach den Ergebnissen der Permeationsmessungen mit reinem Wasserstoff oder Wasserstoff/Stickstoff-Mischungen zu erwarten wäre.

Zwei Effekte sind wahrscheinlich für die Minderung der Wasserstoffflussdichte durch die Anwesenheit der Kohlenwasserstoffe verantwortlich. Zum einen wird die Palladiumoberfläche durch Adsorption der Kohlenwasserstoffe teilweise belegt. Infolgedessen stehen weniger Adsorptionsplätze für Wasserstoff zur Verfügung, die Permeabilität der Membran sinkt. Zum anderen könnte es auch zu Koksablagerungen kommen, die die Wasserstoffaufnahme in das Palladium behindern.

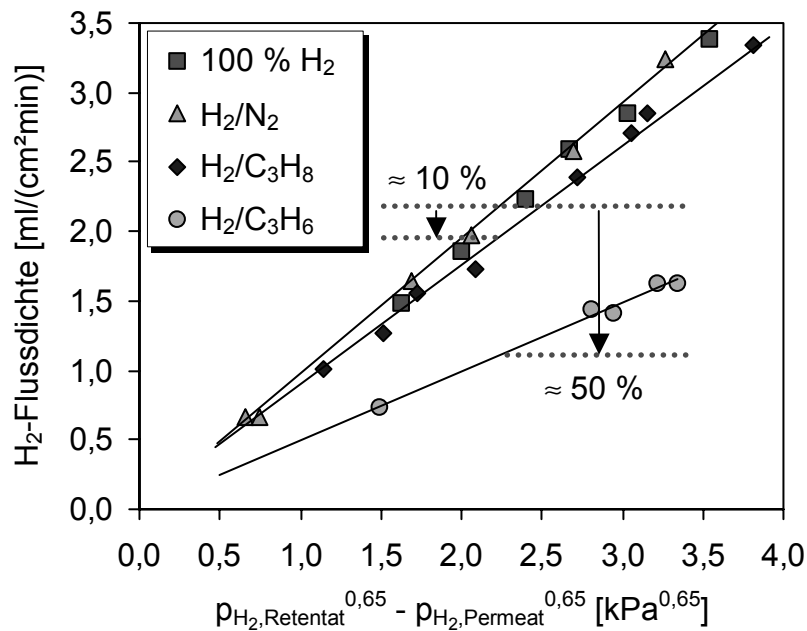


Abb. 7.21: H₂-Flussdichte durch eine stromlos beschichtete Pd-Al₂O₃-Membran als Funktion der Gemischzusammensetzung auf der Retentatseite und der transmembranen H₂-Partialdruckdifferenz ($T = 550^\circ\text{C}$, $p_{Retentat}$: variabel, $p_{Permeat} = 105\text{ kPa}$, $d_{Pd} \approx 8\ \mu\text{m}$)

Der in den Abbildungen 7.19 - 7.21 gezeigte stationäre Zustand stellt sich allerdings nicht direkt nach Beginn der Zudosierung der Kohlenwasserstoffe ein, wie in Abbildung 7.22 a dargestellt ist. In dem Diagramm ist exemplarisch für Propen² der zeitliche Verlauf der transmembranen Wasserstoffflussdichte nach dem Zuschalten des Kohlenwasserstoffs zu sehen. Es kommt hierbei zunächst zu einem starken Abfall, der mit zunehmender Dauer abflacht und letztendlich wird nach etwa 4 Stunden Betriebszeit ein stationärer Wert des Wasserstoffflusses durch die Membran erreicht.

Wie aus Abbildung 7.22 b ersichtlich ist, handelt es sich bei dieser Beeinträchtigung um einen reversiblen Vorgang. Nach Beendigung der Kohlenwasserstoffzufuhr erholt sich die Membran. Es ist zu erkennen, dass der Permeatfluss in einer reinen Wasserstoffatmosphäre stetig ansteigt. Ungefähr 20 Stunden nach Ende der Propenzugabe ist wieder das ursprüngliche Niveau erreicht, d. h. es kommt zu keiner dauerhaften Schädigung der Palladium-Kompositmembran. Damit wird auch deutlich, dass in den Permeationsexperimenten keine massive Verblockung der Membran durch Verkokung auftrat. Es ist vielmehr anzunehmen, dass es sich bei eventuell vorhandenen Koksablagerungen um Soft-Coke handelt, der relativ leicht über eine Hydrierung zu entfernen ist.

² Vergleichbare Kurvenverläufe wurden ebenso für Ethylbenzol, Propan und Styrol beobachtet.

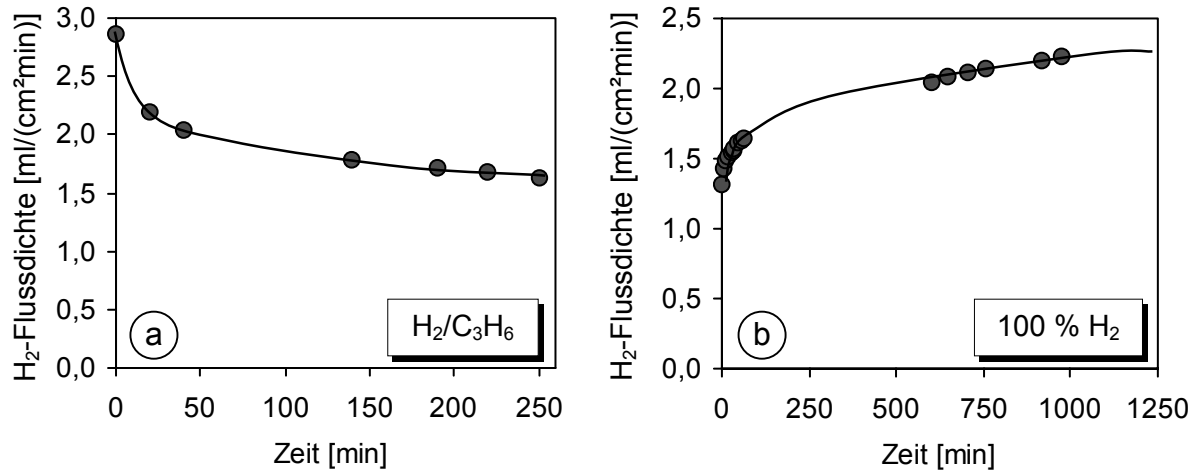


Abb. 7.22: Verlauf der H₂-Flussdichte durch eine stromlos beschichtete Pd-Al₂O₃-Membran als Funktion der Betriebszeit nach (a) Start der Zudosierung von Propen und (b) Ende der Zudosierung von Propen ($T = 550^{\circ}\text{C}$, (a) $p_{\text{H}_2, \text{Retentat}} \approx 130 \text{ kPa}$, (b) $p_{\text{H}_2, \text{Retentat}} = 120 \text{ kPa}$, $p_{\text{Permeat}} = 105 \text{ kPa}$, $d_{\text{Pd}} \approx 8 \mu\text{m}$)

7.4 Palladium/Silber-Membranen

Neben den bisher beschriebenen Palladium-Kompositmembranen wurden auch Membranen mit Palladium/Silber-Legierungen als wasserstoffselektive Metallschicht in Permeationsmessungen eingesetzt. Dabei wurde zu Vergleichszwecken außer stromlos beschichteten Palladium/Silber-Aluminiumoxidmembranen (siehe Kapitel 5.3) auch eine dichte Palladium/Silber-Folie untersucht, die durch wiederholtes Kaltwalzen hergestellt worden war (Fa. OMG). Die Folie hatte einen Silberanteil von 23 Gew.-% und besaß eine Stärke von 20 μm . Abbildung 7.23 zeigt REM-Aufnahmen der Folienoberfläche. In Abbildung 7.24 ist eine Rasterkraft-Aufnahme mit dem dazugehörigen Höhenprofil zu sehen.

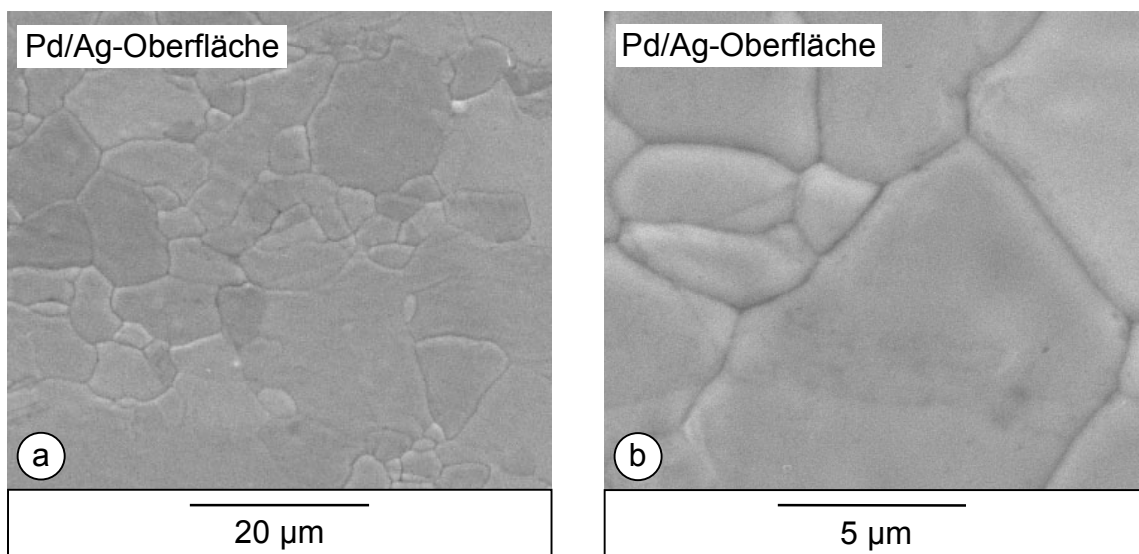


Abb. 7.23: REM-Aufnahmen der Oberfläche einer gewalzten Pd/Ag-Folie

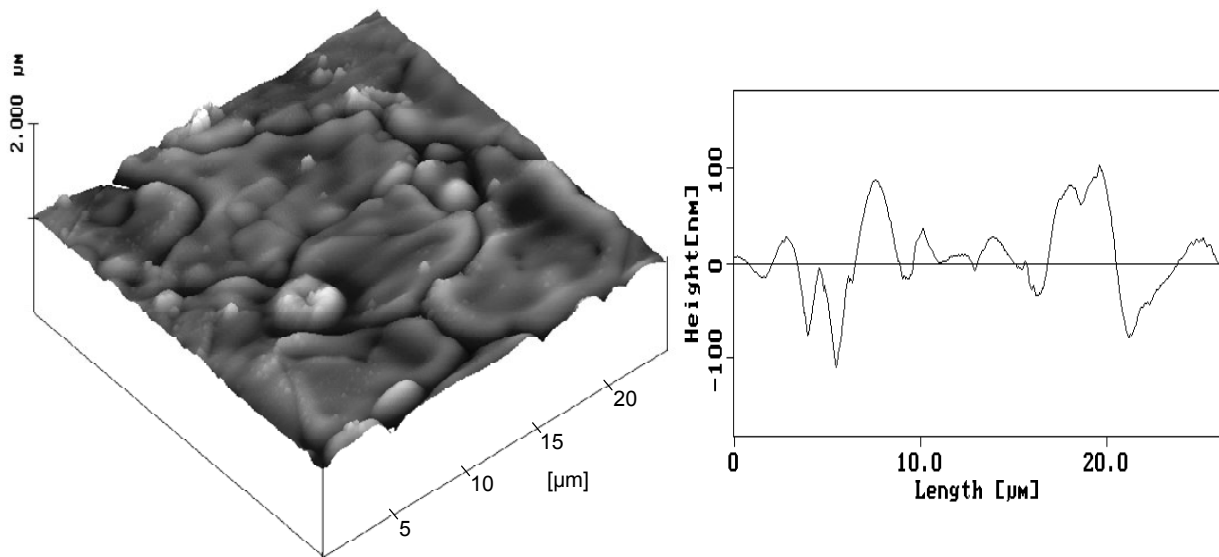


Abb. 7.24: Rasterkraft-Aufnahme einer gewalzten Pd/Ag-Folie mit dazugehörigem eindimensionalen Höhenprofil

Aus den Aufnahmen wird deutlich, dass die Folie aus einzelnen Segmenten aufgebaut ist. Diese sind gut ineinander verwachsen, Poren sind nicht sichtbar. Im Gegensatz zu stromlos präparierten Metallkompositmembranen ist ihre Struktur wesentlich gleichförmiger. Die Oberfläche ist planar mit Abweichungen im Höhenprofil der Rasterkraft-Aufnahme von ± 100 nm.

Die Permeationseigenschaften der Palladium/Silber-Folie wurden in einer separaten Apparatur für scheibenförmige Membranen (Membranfläche = 2 cm^2) im Temperaturbereich von $300 - 500^\circ\text{C}$ und bei transmembranen Druckdifferenzen bis 400 kPa untersucht. Eine Beschreibung der Anlage findet sich in [7.23]. Um der Folie die notwendige mechanische Stabilität zu geben, wurde sie in der Permeationszelle auf eine asymmetrische poröse Keramik-scheibe mit einem Porendurchmesser von 100 nm gepresst. Im Rahmen der Messgenauigkeit war die Membran zu Versuchsbeginn nur für Wasserstoff durchlässig.

In Abbildung 7.25 sind Permeationsergebnisse einer stromlos beschichteten Palladium/Silber-Aluminiumoxidmembran ($d_{\text{Pd/Ag}} \approx 15 \text{ }\mu\text{m}$, Silberanteil $\approx 20 \text{ Gew.-%}$) und der Palladium/Silber-Folie ($d_{\text{Pd/Ag}} \approx 20 \text{ }\mu\text{m}$, Silberanteil $\approx 23 \text{ Gew.-%}$) dargestellt. Es ist die transmembrane Wasserstoffflussdichte in Abhängigkeit der Wasserstoffpartialdruckdifferenz für Temperaturen von $350 - 500^\circ\text{C}$ aufgetragen. In Abbildung 7.26 ist die auf die Metallschichtdicke bezogene Wasserstoffflussdichte der beiden Palladium/Silber-Membranen bei 400°C mit Werten einer stromlos beschichteten Palladium-Aluminiumoxidmembran ($d_{\text{Pd}} \approx 14 \text{ }\mu\text{m}$) verglichen.

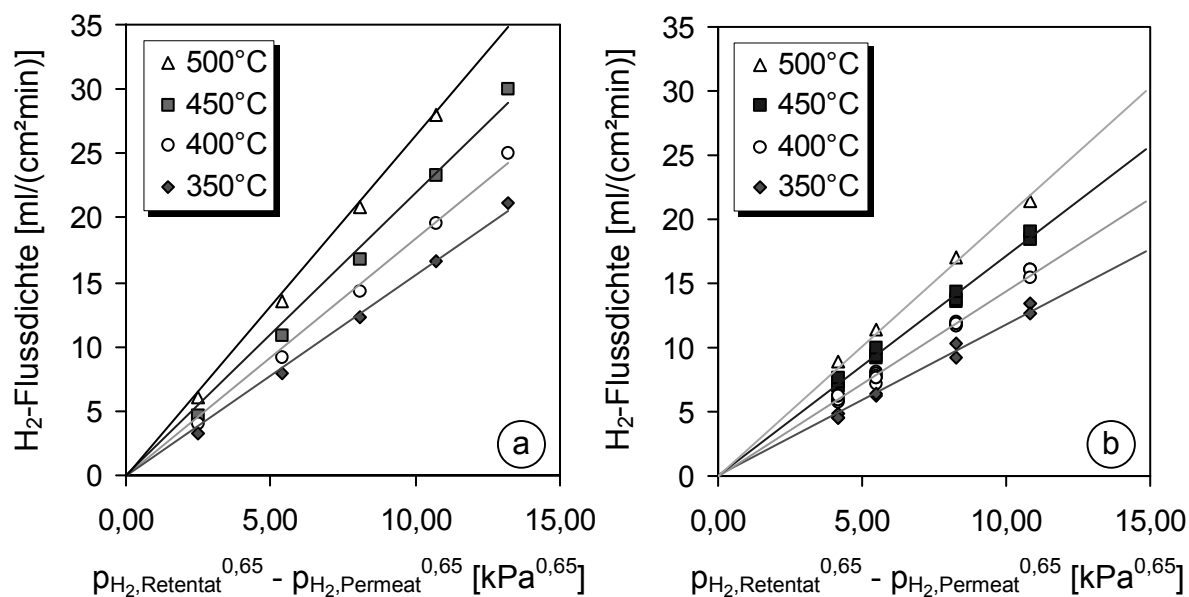


Abb. 7.25: H₂-Flussdichte durch (a) eine stromlos beschichtete Pd/Ag-Al₂O₃-Membran ($d_{Pd/Ag} \approx 15 \mu\text{m}$, Ag-Anteil ≈ 20 Gew.-%) und (b) eine dichte Pd/Ag-Folie ($d_{Pd/Ag} \approx 20 \mu\text{m}$, Ag-Anteil ≈ 23 Gew.-%) in Abhängigkeit der transmembranen H₂-Partialdruckdifferenz bei Temperaturen zwischen 350 und 500°C (Einzelgasmessungen, $p_{Retentat}$: variabel, $p_{Permeat} = 105 \text{ kPa}$)

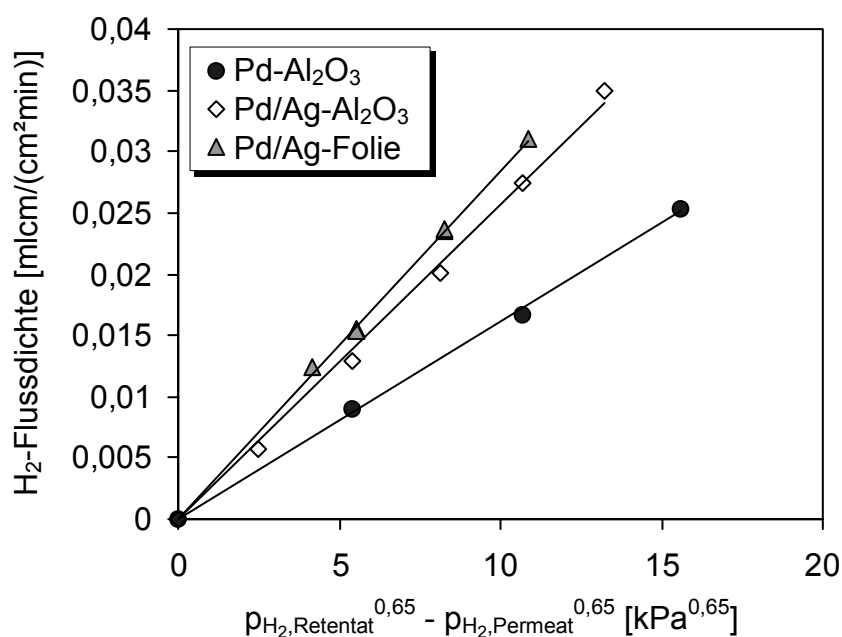


Abb. 7.26: Auf die Metallschichtdicke bezogene H₂-Flussdichte durch eine stromlos beschichtete Pd-Al₂O₃-Membran ($d_{Pd} \approx 14 \mu\text{m}$), eine stromlos beschichtete Pd/Ag-Al₂O₃-Membran ($d_{Pd/Ag} \approx 15 \mu\text{m}$, Ag-Anteil ≈ 20 Gew.-%) und eine dichte Pd/Ag-Folie ($d_{Pd/Ag} \approx 20 \mu\text{m}$, Ag-Anteil ≈ 23 Gew.-%) in Abhängigkeit der H₂-Partialdruckdifferenz (Einzelgasmessungen, $T = 400^\circ\text{C}$, $p_{Retentat}$: variabel, $p_{Permeat} = 105 \text{ kPa}$)

Wie den Diagrammen der Abbildung 7.25 und 7.26 zu entnehmen ist, lassen sich die experimentellen Daten durch einen Partialdruckexponenten von $n = 0,65$ gut beschreiben. Die

transmembrane Wasserstoffflussdichte steigt mit zunehmender Temperatur und zunehmender Wasserstoffpartialdruckdifferenz. Erwartungsgemäß tritt bei identischen Betriebsbedingungen mehr Wasserstoff durch die Palladium/Silber-Membranen als durch die Palladium-Aluminiumoxidmembran. Die Wasserstoffpermeationsrate liegt etwa 160 % (Palladium/Silber-Aluminiumoxidmembran) bzw. etwa 175 % (Palladium/Silber-Folie) über der Palladiummembran. Diese Werte stimmen gut mit bisher publizierten Ergebnissen ähnlicher Membranen anderer Forschungsgruppen überein. So berichtete Knapton [2.28] über selbsttragende Palladium/Silber-Membranen mit 20 - 23 Gew.-% Silber, die eine um etwa 170 % höhere Wasserstoffpermeabilität aufwiesen als entsprechende Membranen aus Palladium.

Analog den Ergebnissen der Palladium-Kompositmembranen (siehe Abbildung 7.7) kann auch im Fall der beiden Palladium/Silber-Membranen die Temperaturabhängigkeit des Wasserstoffpermeabilitätskoeffizienten über eine exponentielle Abhängigkeit beschrieben werden. Das dazugehörige Arrheniusdiagramm ist in Abbildung 7.27 zu sehen. Die Aktivierungsenergien erreichen mit 13 kJ/mol (Palladium/Silber-Aluminiumoxidmembran) bzw. 14 kJ/mol (Palladium/Silber-Folie) ähnliche Werte wie die Palladium-Kompositmembranen dieser Arbeit (10 - 13 kJ/mol, siehe Abbildung 7.7).

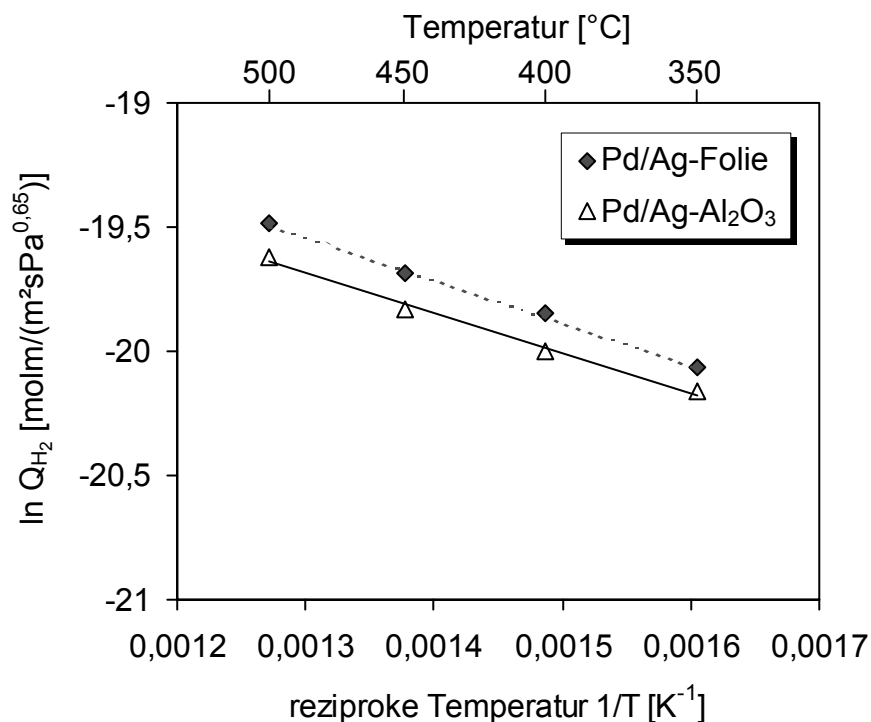


Abb. 7.27: Arrheniusdiagramm des H_2 -Permeabilitätskoeffizienten einer stromlos beschichteten Pd/Ag- Al_2O_3 -Membran ($d_{Pd/Ag} \approx 15 \mu m$, Ag-Anteil ≈ 20 Gew.-%) und einer Pd/Ag-Folie ($d_{Pd/Ag} \approx 20 \mu m$, Ag-Anteil ≈ 23 Gew.-%)

Allerdings besitzen die Palladium/Silber-Membranen eine begrenzte Temperaturstabilität. In den Experimenten konnte beobachtet werden, dass der Stickstofffluss mit zunehmender Betriebszeit bei Temperaturen über $450^{\circ}C$ durch beide Membrantypen merklich ansteigt. Abbil-

Abbildung 7.28 zeigt hierzu die Abhängigkeit der transmembranen Wasserstoff- und Stickstoffflussdichte sowie des idealen Wasserstoff/Stickstoff-Trennfaktors der stromlos beschichteten Palladium/Silber-Aluminiumoxidmembran von der Temperatur. Die Partialdruckdifferenz betrug etwa 100 kPa.

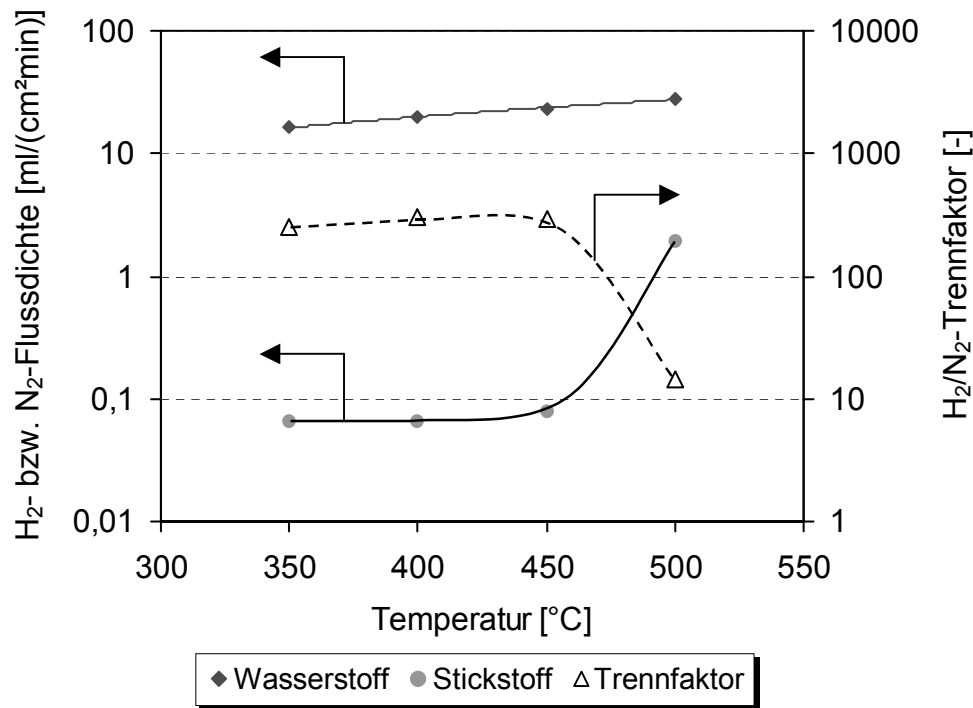


Abb. 7.28: Transmembrane H_2 - und N_2 -Flussdichte sowie idealer H_2/N_2 -Trennfaktor einer stromlos beschichteten Pd/Ag- Al_2O_3 -Membran als Funktion der Temperatur (Einzelgasmessungen, $p_{Retentat} = 200$ kPa, $p_{Permeat} = 105$ kPa, $d_{Pd/Ag} \approx 15$ μ m, Ag-Anteil ≈ 20 Gew.-%)

Der Wasserstofffluss steigt entsprechend Abbildung 7.25 a mit der Temperatur an. Die Stickstoffflussdichte bleibt bis etwa 450°C konstant. Bei 500°C erreicht sie allerdings etwa das 20-fache des ursprünglichen Werts. Infolgedessen fällt der Trennfaktor von 300 auf 15.

Der Anstieg des transmembranen Stickstoffflusses ist auf die Ausbildung von Poren bzw. Fehlstellen in der Palladium/Silber-Schicht zurückzuführen. In Abbildung 7.29 sind REM-Aufnahmen der Palladium/Silber-Folie nach einer Permeationsmessung bis 500°C dargestellt. Abbildung 7.30 zeigt eine Rasterkraft-Aufnahme mit Höhenprofil. Dabei wird deutlich, dass die Membran einem Alterungsprozess unterworfen war. Zwischen den einzelnen Segmenten der Folie sind Risse erkennbar. In der Rasterkraft-Aufnahme ist zu sehen, dass die Oberfläche verglichen mit der Schichtmorphologie vor der Permeationsmessung (siehe Abbildung 7.24) wesentlich rauer ist.

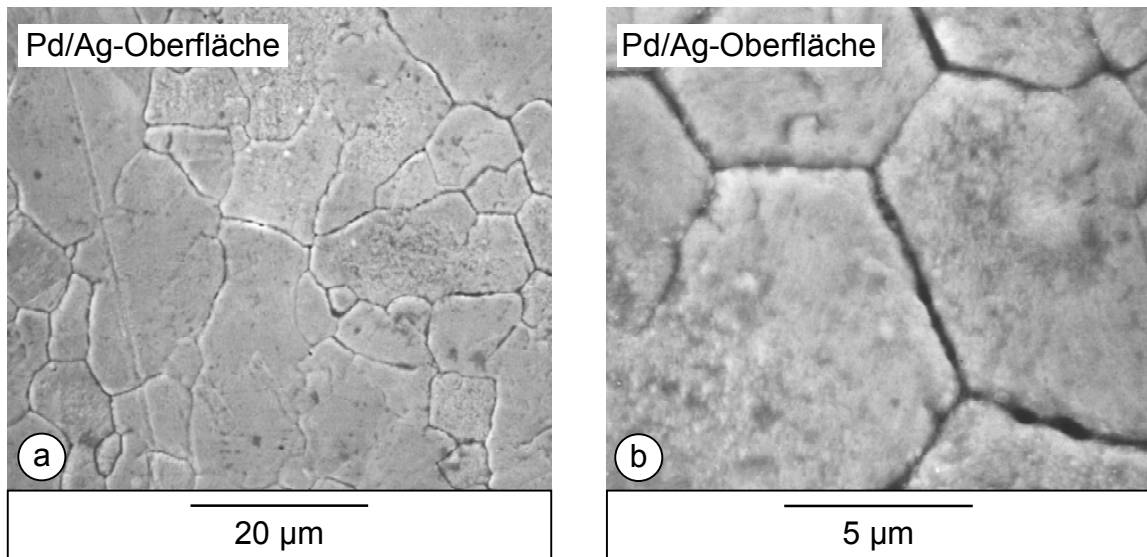


Abb. 7.29: REM-Aufnahmen der Oberfläche einer gewalzten Pd/Ag-Folie nach einer Permeationsmessung bis 500°C und wechselnden Gasatmosphären (Stickstoff bzw. Wasserstoff)

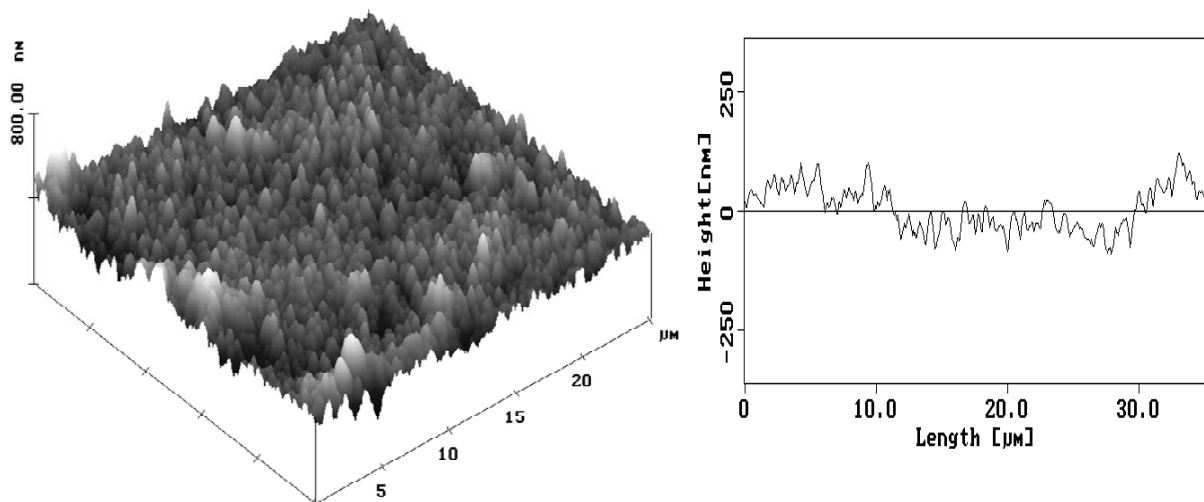


Abb. 7.30: Rasterkraft-Aufnahme einer gewalzten Pd/Ag-Folie mit dazugehörigem eindimensionalen Höhenprofil nach einer Permeationsmessung bis 500°C und wechselnden Gasatmosphären (Stickstoff bzw. Wasserstoff)

8 Aufkohlung und Metal Dusting der metallischen Membranträger

8.1 Grundlagen

In der chemischen Industrie treten immer wieder Schadensfälle an Bauteilen aus Stahl infolge von Hochtemperaturkorrosion auf. Neben der Hochtemperaturoxidation oder der Korrosion durch chlor- und schwefelhaltige Verbindungen können bei Anwesenheit von Kohlenstoff Aufkohlung und Metal Dusting auftreten. Aufkohlung ist eine innere Karbidbildung, die bei hohen Temperaturen und Kohlenstoffaktivitäten der Gasatmosphäre $a_c < 1$ (siehe Gleichung 8.2) abläuft und zu einer Versprödung und Rissbildung im Werkstoff führt. Liegt die Kohlenstoffaktivität $a_c > 1$ (d. h. fester Kohlenstoff kann aus der Gasatmosphäre ausgeschieden werden) kann es im Temperaturbereich von 400 - 800°C zum Metal Dusting kommen. Dabei zerfällt der metallische Werkstoff in feinen Staub aus Metallpartikeln und Graphit. Probleme bereitet diese Art der Korrosion beispielsweise bei der Herstellung von Synthesegas oder bei der Direktreduktion von Eisenerz zu Eisenschwamm [8.1 - 8.3]. Metal Dusting kann aber auch bei der Dehydrierung gesättigter Kohlenwasserstoffe auftreten. Für diesen Fall ist in Abbildung 8.1 der Korrosionsverlauf an einem ferritischen Stahl schematisch skizziert [8.4 - 8.6]:

- Zunächst wird Kohlenstoff an der Metalloberfläche freigesetzt. Dies geschieht bei Anwesenheit gesättigter Kohlenwasserstoffe z. B. über folgende Zerfallsreaktion:



Die Kohlenstoffaktivität a_c ergibt sich aus dem Massenwirkungsgesetz:

$$a_c = K_p \cdot \left(\frac{p_{C_nH_{2n+2}}}{p_{H_2}^{n+1}} \right)^{1/n} \quad [-] \quad (8.2)$$

wobei K_p die Gleichgewichtskonstante der Reaktion nach Gleichung 8.1 bezeichnet.

- Nach der Kohlenstoffbildung verursacht dessen Diffusion in den Werkstoff eine Übersättigung der Metallmatrix an gelöstem Kohlenstoff (Abbildung 8.1 a).
- Als Folge dieser Übersättigung bilden sich an der Metalloberfläche und an den Korngrenzflächen metastabile Eisenkarbide (Fe_3C : Zementit, Abbildung 8.1 b).
- Zementit wirkt als Diffusionsbarriere einer weiteren Kohlenstoffaufnahme entgegen, da die Diffusionsgeschwindigkeit von Kohlenstoff in dem Karbid um ein Vielfaches geringer ist als in Eisen. Es kommt zu einer Koksabscheidung auf der Zementitober-

fläche. Durch diese Ablagerungen verringert sich die Kohlenstoffaktivität an der Grenzfläche Zementit/Koks auf das Gleichgewichtsniveau ($a_c = 1$, Abbildung 8.1 c).

- Zementit ist jedoch nur stabil bei Kohlenstoffaktivitäten > 1 . Fällt die Aktivität auf den Gleichgewichtswert oder darunter, führt dies zum Zerfall des Eisenkarbids. Es bilden sich Koks und feine Eisenpartikel (Abbildung 8.1 d).
- Die Metallteilchen wirken zusätzlich katalytisch auf die weitere Kohlenstoffabscheidung, weshalb nach dem erstmaligen Auftreten von Metal Dusting der ganze Vorgang noch beschleunigt wird.
- Folgt wie bei der Propan-Dehydrierung nach der Reaktion eine Regeneration mit einem sauerstoffhaltigen Gemisch, wird der Koks verbrannt und es bleibt ein feiner Metallstaub auf dem Werkstück übrig.

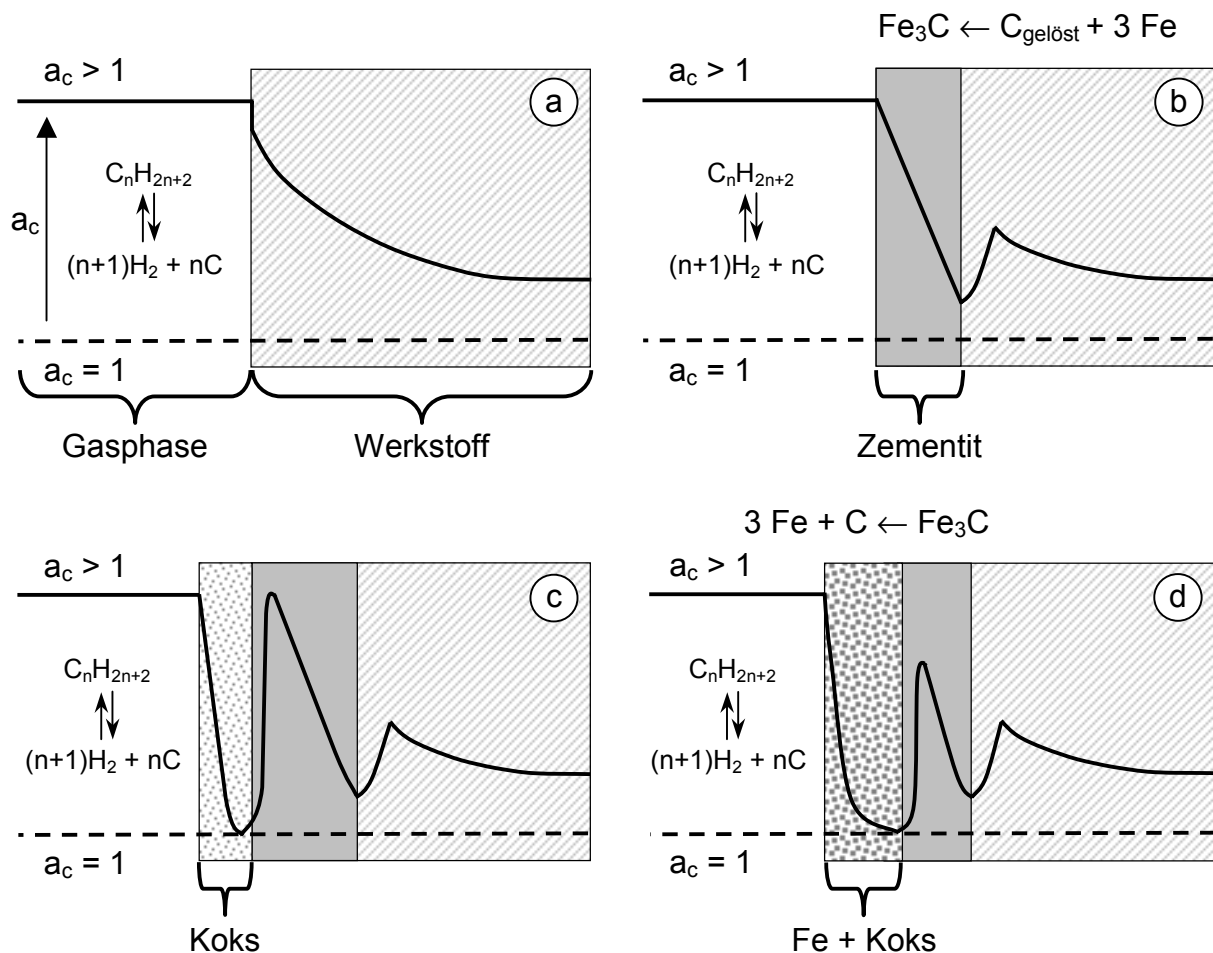


Abb. 8.1: Schematische Darstellung des Metal Dusting-Mechanismus für Eisen und niedriglegierte Stähle in einer kohlenwasserstoffhaltigen Atmosphäre

Konventionelle austenitische Chrom/Nickel-Stähle sind in der Regel anfällig für Metal Dusting. Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen, ist der Zusatz geringer Mengen schwefelhaltiger Komponenten wie Schwefelwasserstoff zum Prozessgas [8.6, 8.7]. Durch Adsorption des Schwefels auf der Metalloberfläche wird die Kohlenstoffübertragungsreaktion ins Metall

blockiert und somit das Metal Dusting gestoppt, da der Eintritt des Kohlenstoffs in den Werkstoff Grundvoraussetzung für den Korrosionsvorgang ist. Allerdings ist die Zugabe schwefelhaltiger Verbindungen in vielen Fällen problematisch. Schwefel wirkt meist auch als Katalysatorgift, so dass diese Verfahrensvariante für einen Großteil der heterogen katalysierten Reaktionen nicht in Frage kommt.

Für katalytische Prozesse bei Temperaturen über 500°C in aufkohlenden Atmosphären haben sich deshalb Legierungselemente bewährt, die zur Ausbildung schützender Deckschichten führen. Beispielsweise entstehen bei Chrom- und Nickelgehalten im Stahl größer 20 Gew.-% schon bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken schützende Chromoxide (Cr_2O_3) und chromreiche Spinelle $(\text{Fe,Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$. Diese Oxide sind thermodynamisch stabiler als Karbide und weisen eine vernachlässigbare Löslichkeit für Kohlenstoff auf. Folglich wird dessen Diffusion in den Werkstoff verhindert [8.4, 8.5].

Wie bereits erwähnt wurde im Rahmen dieser Arbeit die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol und die Dehydrierung von Propan zu Propen untersucht. Während im ersten Fall keine größeren Probleme mit Aufkohlung und Metal Dusting (auch bedingt durch den hohen Anteil an Wasserdampf in der Reaktionsmischung) bekannt sind, besagen Erfahrungen der Linde AG, dass niedriglegierte Stähle unter den Betriebsbedingungen der Propan-Dehydrierung anfällig für diese Korrosionsprozesse sind. Um Membranen auf Sintermetallbasis trotzdem zur Propan-Dehydrierung einsetzen zu können, wurden in der vorliegenden Arbeit neben Sintermetallträgern aus einem konventionellen austenitischen Stahl (Werkstoffnr.: 1.4404) auch metallische Mikrofiltrationsmembranen aus einem höherlegierten Stahl (Werkstoffnr.: 1.4841) mit Chrom- und Nickelgehalten größer 20 Gew.-% verwendet (siehe Kapitel 5.2). Die Beständigkeit der porösen Rohre aus dem Werkstoff 1.4841 in propanhaltiger Atmosphäre wurde in isothermen Korrosionstests untersucht. Im Anschluss an die Beschreibung der dazu eingesetzten Apparatur folgt die Vorstellung der Ergebnisse dieser Messungen.

8.2 Versuchsanlage und Versuchsdurchführung

Die Laboranlage für die Korrosionsexperimente ist in Abbildung 8.2 schematisch dargestellt. Die Versuche wurden zwischen 550 und 650°C bei Atmosphärendruck entweder mit reinem Propan oder einem Wasser/Propan-Gemisch durchgeführt. Neben den metallischen Mikrofiltrationsmembranen wurden als Referenz auch massive Rohre der gleichen Zusammensetzung (Werkstoffnr.: 1.4841) getestet.

Die Rohre (Länge ≈ 10 mm) sind in der Apparatur in einem Quarzrohr mittig auf einem Probenträger platziert. Sie werden von Propan oder der Wasser/Propan-Mischung sowohl auf der Innen- als auch auf der Außenseite umströmt. Zur Beheizung befindet sich das Quarzrohr in einem Rohrofen. Die Proben bleiben für etwa 8 Stunden der Prozessatmosphäre ausgesetzt. Dies entspricht in etwa der Dehydrierungszeit, die im konventionellen Prozess erreicht wird, bevor der eingesetzte Katalysator aufgrund von Koksablagerungen regeneriert werden muss.

Auch im Korrosionstest kommt es zu einer Abscheidung von Kohlenstoff auf und in den Rohren. Deshalb folgt der Kohlenwasserstoffatmosphäre ebenfalls eine Regeneration. Dazu wird der Kohlenstoff mit einem Stickstoff/Sauerstoff-Gemisch (Sauerstoffanteil: 2 Vol.-%) bei 600°C vollständig abgebrannt. Sobald bei der Regeneration keine Kohlenstoffoxide mehr detektiert werden, beginnt die nächste Kohlenwasserstoffphase.

Zur Dosierung der benötigten Gase Propan, Stickstoff und synthetische Luft stehen thermische Massendurchflussregler (Fa. Brooks) zur Verfügung. Wasser wird mit einer Schlauchpumpe (Fa. Ismatec) aus einem Vorlagebehälter in einen Verdampfer gefördert, dort verdampft und überhitzt. Der Verdampfer besteht aus einem 350 mm langen Edelstahlrohr mit einem Durchmesser von 30 mm. Eine Glaskugelschüttung dient zur Verbesserung der Wärme- und Stoffverteilung über die Verdampferbreite. Das Wasser wird von unten über eine Glasfritte zur besseren radialen Verteilung zugegeben. Der gesamte Verdampfer ist mit einem elektrischen Heizband umwickelt, dessen Temperatur 150°C beträgt. Die Rohrleitungen der Anlage sind aus Edelstahl und haben einen Außendurchmesser von 3 mm. Elektrische Widerstandsheizbänder heizen die Rohre nach dem Verdampfer auf 200°C. Zur Wasserabscheidung ist nach dem Ofen eine Kühlfalle eingebaut. Die Analyse der während des Abbrands entstehenden Kohlenstoffoxide erfolgt mit dem Gaschromatographen der Permeationsanlage (siehe Kapitel 7.1).

Es wurden bis zu 21 Kohlenwasserstoff/Regenerations-Zyklen durchgeführt. Zu Beginn befanden sich 6 Proben im Rohrofen. Zur Kontrolle des Versuchsablaufs wurde in regelmäßigen zeitlichen Abständen jeweils eine entnommen und analysiert.

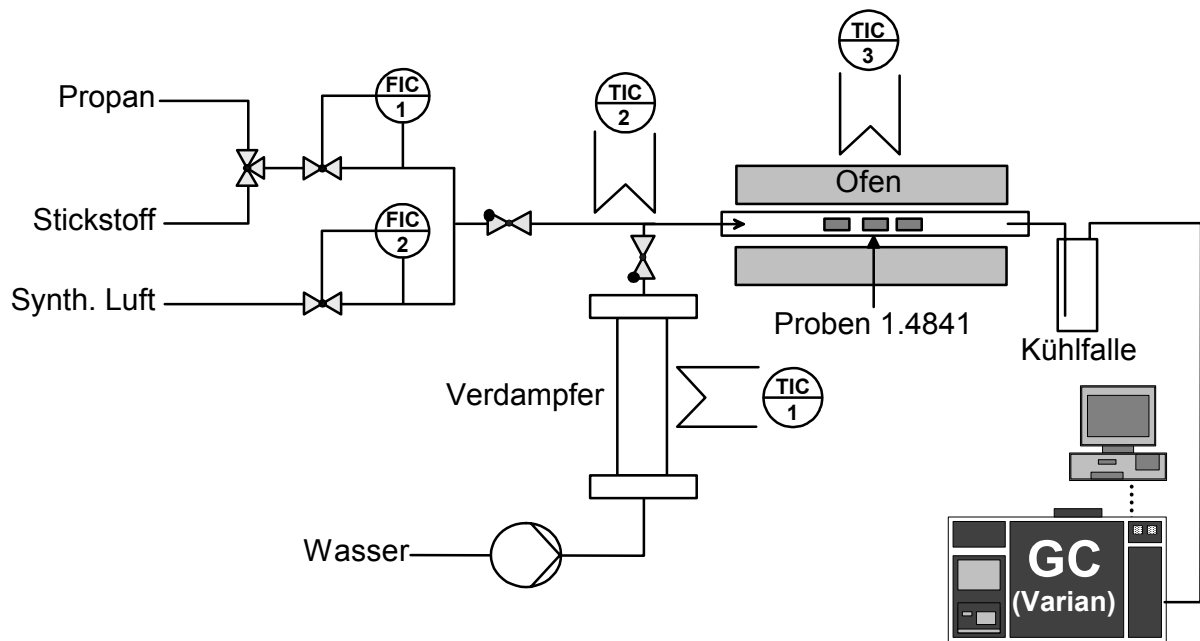


Abb. 8.2: *Verfahrensfließbild der Laboranlage zur Untersuchung des Korrosionsverhaltens der metallischen Träger (Werkstoffnr.: 1.4841) in propanhaltiger Atmosphäre*

8.3 Ergebnisse

Zunächst wurde die Beständigkeit der Proben in der Regenerationsatmosphäre untersucht. Dabei zeigten sowohl die Mikrofiltrationsmembranen als auch die massiven Rohre eine gute Oxidationsstabilität. Nach einer Versuchsdauer von 90 Stunden bei einer Temperatur von 600°C konnte bei beiden Arten keine Beschädigung festgestellt werden.

In den zyklischen Experimenten unter Propan und anschließendem Koksabbrand waren allerdings schon nach kurzer Zeit deutliche Anzeichen eines Angriffs durch Metal Dusting auf die porösen Trägerrohre zu verzeichnen. Der Korrosionsverlauf wird in den lichtmikroskopischen Aufnahmen der Abbildung 8.3 anhand verschiedener Stadien einer Messreihe bei 600°C veranschaulicht.

In Abbildung 8.3 a ist die Ausgangsprobe als Referenz zu sehen. Die darauf folgende Aufnahme (Abbildung 8.3 b) zeigt die Mikrofiltrationsmembran nach 8 Stunden unter Propan. Deutlich sind Koksablagerungen auf der Membranoberfläche zu erkennen. In Abbildung 8.3 c ist das Trägerrohr nach der anschließenden Regeneration abgebildet. Der Kohlenstoff wurde vollständig abgebrannt. Es sind noch keine makroskopischen Veränderungen der Metalloberfläche festzustellen. Nach 4 Zyklen werden lokal begrenzte Angriffe sichtbar (Abbildung 8.3 d). Das erstmalige Auftreten von Metal Dusting beschleunigt den Korrosionsprozess. Bereits nach 6 Zyklen ist die feinporige Sintermetalldeckschicht merklich zerstört (Abbildung 8.3 e). Weitere zwei Zyklen später überzieht eine Schicht aus losen Metallteilchen die Membran (Abbildung 8.3 f).

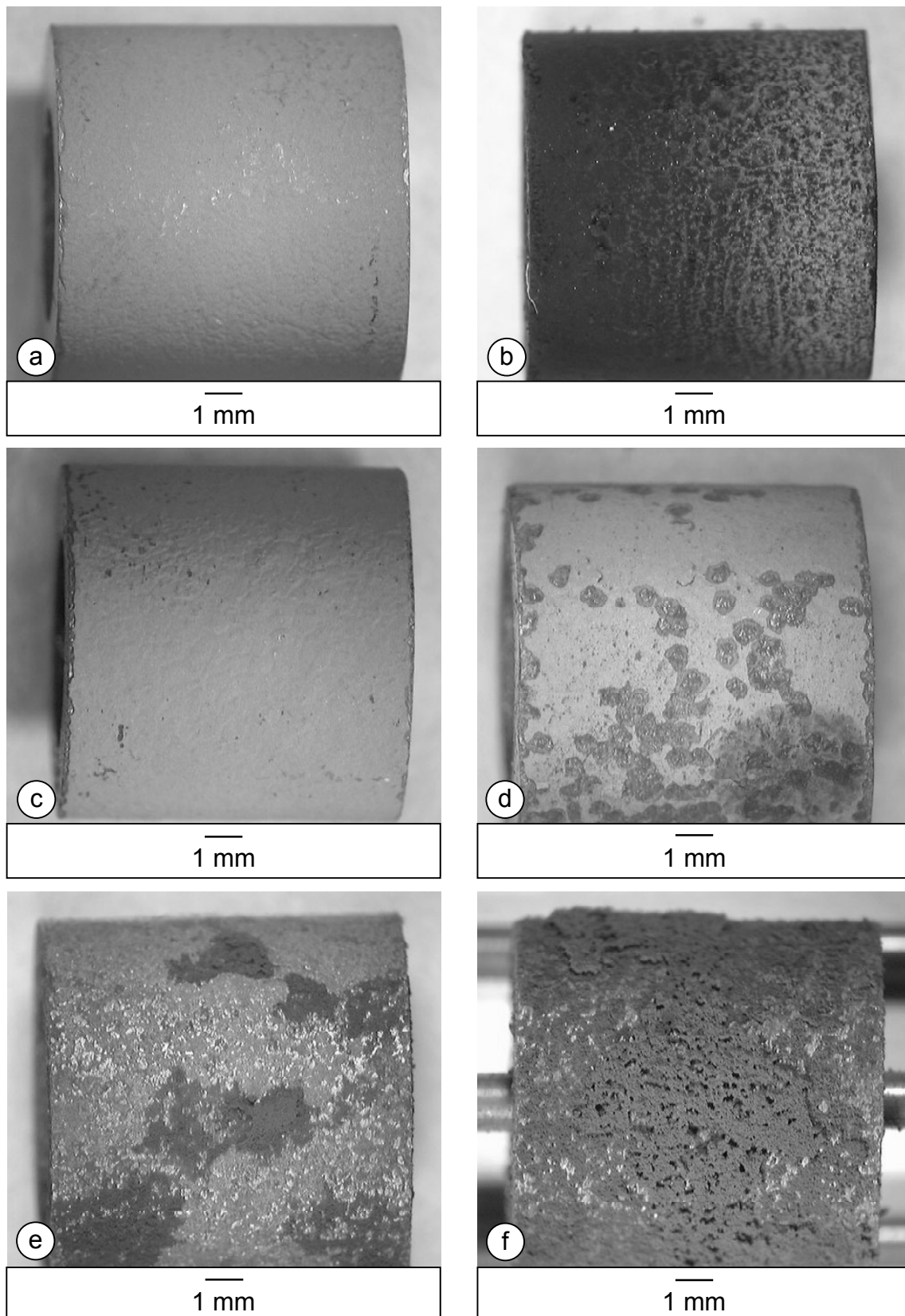


Abb. 8.3: Lichtmikroskopische Aufnahmen metallischer Mikrofiltrationsmembranen (Werkstoffnr.: 1.4841) im Korrosionstest unter den Prozessbedingungen der C_3H_8 -Dehydrierung (1 Zyklus: 8 Stunden bei $600^\circ C$ in einer C_3H_8 -Atmosphäre gefolgt vom Koksabbrand über Nacht): (a) Ausgangsprobe, (b) Probe vor der ersten Regeneration, (c) Probe nach einem Zyklus, (d) Probe nach 4 Zyklen, (e) Probe nach 6 Zyklen und (f) Probe nach 8 Zyklen

Die Bildung der Karbide löst eine Volumenzunahme und eine Versprödung des Metalls aus. Im Gegenzug verursacht der Karbidzerfall eine Volumenabnahme. Dieses Wechselspiel führt zu mechanischen Spannungen im Metallgitter. Letztendlich kommt es zu Rissen und zur Zerstörung des Werkstücks, wie in Abbildung 8.4 am Beispiel einer Membran nach 10 Zyklen dokumentiert ist.

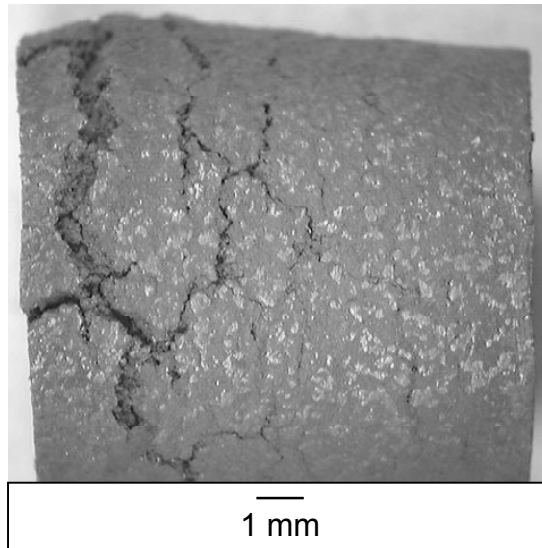


Abb. 8.4: *Lichtmikroskopische Aufnahme einer metallischen Mikrofiltrationsmembran (Werkstoffnr.: 1.4841) nach 10 Zyklen im Korrosionstest unter den Prozessbedingungen der C_3H_8 -Dehydrierung (1 Zyklus: 8 Stunden bei $600^\circ C$ in einer C_3H_8 -Atmosphäre gefolgt vom Koksabbrand über Nacht)*

Wie bereits in Kapitel 8.1 erwähnt wurde, sollte durch den hohen Chromgehalt des Werkstoffs eine flächendeckende Chromoxidschicht auf der Metalloberfläche das Eindringen des Kohlenstoffs in die Metallmatrix der Membran und somit das Metal Dusting verhindern. Dass dies prinzipiell mit diesem Werkstoff erreicht werden kann, bestätigen die Experimente mit den massiven Rohren. In Abbildung 8.5 sind eine Ausgangsprobe und eine Probe nach 10 Zyklen unter reinem Propan bei $600^\circ C$ und anschließendem Koksabbrand zu sehen.

Die Aufnahmen machen deutlich, dass auch nach 10 Zyklen keine Beschädigung durch Metal Dusting zu erkennen ist. Es ist lediglich eine leichte Braunfärbung festzustellen. Folglich liegt die Vermutung nahe, dass die poröse Struktur der Mikrofiltrationsmembran keine durchgehende Oxidschicht gewährleistet, da die hohe Porosität zu einer um ein Vielfaches größeren Oberfläche führt, als das bei dem massiven Rohr der Fall ist. Somit ist die Gefahr einzelner Defekte in der Schutzschicht sehr viel größer. An diesen Stellen kann Kohlenstoff ungehindert eindringen. Da Chrom eine höhere Kohlenstoffaffinität als Eisen besitzt, bilden sich chromreiche Karbide des Typs $M_{23}C_6$ (M: Cr, Fe, Ni) mit Chromgehalten von bis zu 80 %. Bei fortschreitender Kohlenstoffaufnahme erfolgt unter Metallausscheidung eine Umwandlung zu den kohlenstoffreichen Phasen M_7C_3 und M_3C . Auf diesen Karbiden kommt es analog Abbildung 8.1 zunächst zur Koksabscheidung und im Anschluss zum Zerfall des Werkstoffs in Metallpartikel und Graphit. Mit der Bildung chromreicher Karbide ist zudem eine Verar-

mung des Metalls an Chrom verbunden. Infolgedessen wird die Chromoxidschutzschicht weiter geschädigt. Die Zerstörung der Membran kann ungehindert und beschleunigt ihren Lauf nehmen [8.5].

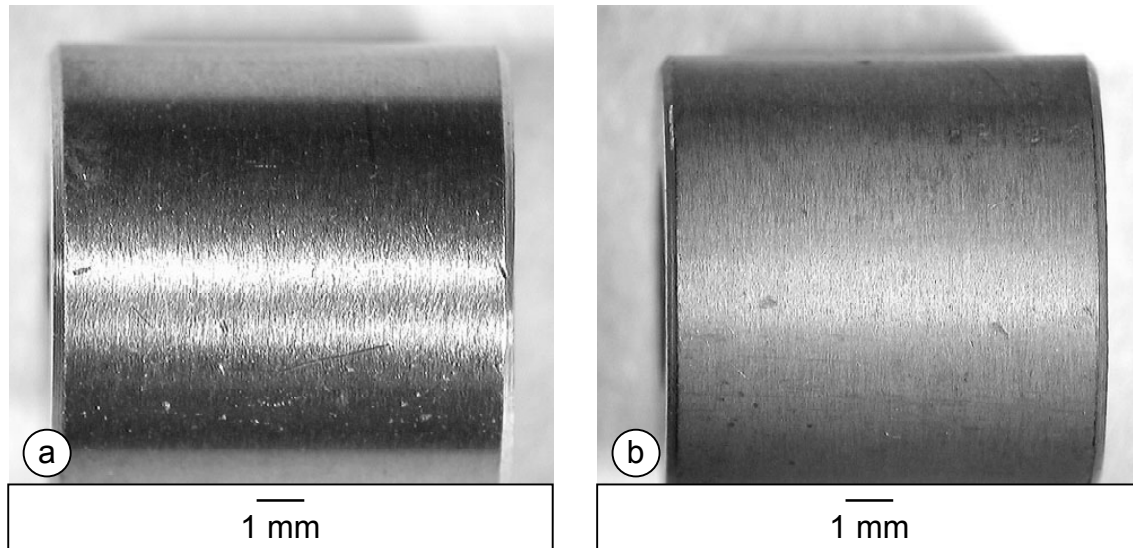


Abb. 8.5: Lichtmikroskopische Aufnahmen massiver Rohre (Werkstoffnr: 1.4841) im Korrosionstest unter den Prozessbedingungen der C_3H_8 -Dehydrierung: (a) Ausgangsprobe und (b) Probe nach 10 Zyklen (1 Zyklus: 8 Stunden bei $600^\circ C$ in einer C_3H_8 -Atmosphäre gefolgt vom Koksabbrand über Nacht)

Die gezogene Schlussfolgerung wird durch die Beobachtung verfestigt, dass der Korrosionsangriff in der feinporigen Schicht beginnt. In Abbildung 8.6 sind metallographische Querschliffe der metallischen Träger zu sehen, die den Korrosionsfortschritt bei Behandlung in einer reinen Propanatmosphäre bei $575^\circ C$ gefolgt vom Koksabbrand dokumentieren. In Abbildung 8.6 a ist wiederum eine Ausgangsprobe als Referenz zu sehen. Nach 4 Zyklen sind lokal begrenzte Schädigungen in der Sintermetalldeckschicht sichtbar (Abbildung 8.6 b). Nach 7 Zyklen ist diese nahezu zerstört (Abbildung 8.6 c). Zwei Zyklen später ist sie nicht mehr existent und auch der grobporige Träger zeigt deutliche Anzeichen einer Beschädigung (Abbildung 8.6 d).

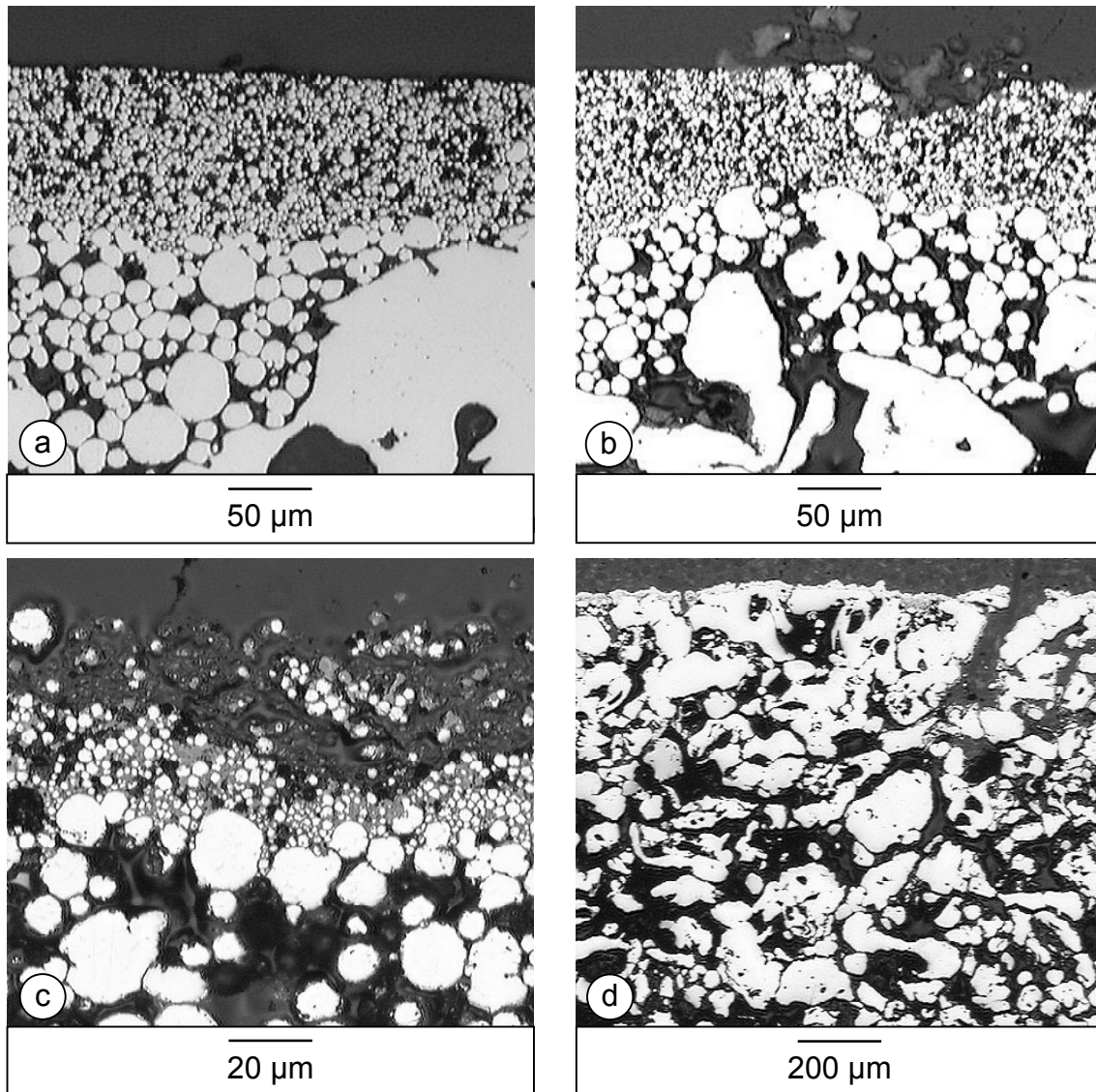


Abb. 8.6: *Querschliffe metallischer Mikrofiltrationsmembranen (Werkstoffnr.: 1.4841) im Korrosionstest unter den Prozessbedingungen der C₃H₈-Dehydrierung: (a) Ausgangsprobe, (b) Probe nach 4 Zyklen, (c) Probe nach 7 Zyklen und (d) Probe nach 9 Zyklen (1 Zyklus: 8 Stunden bei 575°C in einer C₃H₈-Atmosphäre gefolgt vom Koksabbrand über Nacht)*

Neben Versuchen mit reinem Propan wurden auch Experimente mit Wasser/Propan-Mischungen durchgeführt. Wasser wird bei einigen Varianten der Propan-Dehydrierung zur Verringerung der Koksbildung zugegeben. Typische molare Wasser/Propan-Verhältnisse liegen dabei im Bereich zwischen 2 und 10. Mit steigendem Wassergehalt nimmt die Kohlenstoffaktivität der Gasatmosphäre über die heterogene Wassergas-Reaktion ab:



Zudem steigt der Sauerstoffpartialdruck mit höherem Wassergehalt über das Teilgleichgewicht des Wasser/Wasserstoff-Zerfalls:



Folglich erhöht sich durch den Wasserdampfzusatz die Sauerstoffaktivität der Atmosphäre und es steht mehr Sauerstoff zur Bildung einer schützenden Chromoxidschicht zur Verfügung.

Zunächst wurden Experimente bei 600°C mit einer äquimolaren Wasser/Propan-Mischung durchgeführt. Die Aufnahme in Abbildung 8.7 a zeigt eine Mikrofiltrationsmembran nach 9 Zyklen dieser Messreihe. Hierbei kam es durch die Wasserzugabe zwar zu einer Verzögerung des Korrosionsangriffs, die Zerstörung der porösen Struktur konnte allerdings nicht verhindert werden. Bei einer weiteren Versuchsreihe wurde ein molares Wasser/Propan-Verhältnis von 5 gewählt. Unter diesen Bedingungen ist eine Kohlenstoffabscheidung weitgehend auszuschließen. Und so wurden im Rahmen der Versuchsdauer von 21 Zyklen keine Anzeichen von Metal Dusting gefunden, wie in Abbildung 8.7 b zu sehen ist. In der lichtmikroskopischen Aufnahme ist eine metallische Mikrofiltrationsmembran nach diesen 21 Zyklen dargestellt. Ein Unterschied zu der Ausgangsprobe ist nicht zu erkennen (siehe Abbildung 8.3 a).

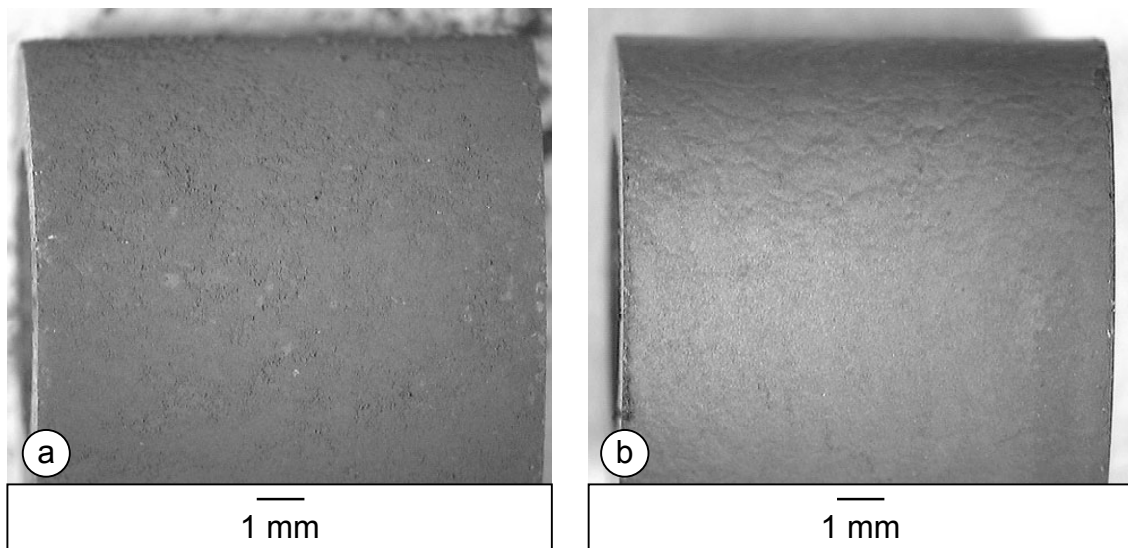


Abb. 8.7: Lichtmikroskopische Aufnahmen metallischer Mikrofiltrationsmembranen (Werkstoffnr.: 1.4841) im Korrosionstest unter den Prozessbedingungen der C_3H_8 -Dehydrierung: (a) Probe nach 9 Zyklen (1 Zyklus: 8 Stunden bei 600°C in einer H_2O/C_3H_8 -Atmosphäre (50/50 Mol-%) gefolgt vom Koksabbrand über Nacht), (b) Probe nach 21 Zyklen (1 Zyklus: 8 Stunden bei 600°C in einer H_2O/C_3H_8 -Atmosphäre (83/17 Mol-%) gefolgt vom Koksabbrand über Nacht)

Bei Werkstücken, die durch Sintern von Metallpulvern hergestellt wurden, wird eine katastrophale Schädigung dann beobachtet, wenn die Sinterhalse zwischen den einzelnen Metallpartikeln zerstört sind. Daher ist eine gute Versinterung (insbesondere der feinporigen Deckschicht) von ausschlaggebender Bedeutung für die Haltbarkeit der metallischen Mikrofiltrationsmembranen. Abbildung 8.8 zeigt hierzu REM-Aufnahmen verschiedener Chargen von Membranen aus dem Werkstoff 1.4841. Die Aufnahme in Abbildung 8.8 a stammt von einer Charge, die auch für die soeben beschriebenen Metal Dusting Experimente eingesetzt wurde. Abbildung 8.8 b zeigt eine Probe aus einer späteren Produktionsreihe, die unter sorgfältiger

Kontrolle des Sinterprozesses hergestellt worden war. Ganz offensichtlich waren hier die Metallpartikel wesentlich besser miteinander verbunden, was zu einer gesteigerten Stabilität der Membranen führte. So zeigten diese Proben bei 600°C und in Gegenwart einer äquimolaren Wasser/Propan-Mischung bis zu einer Zyklenzahl von 25 keine erkennbaren Korrosionserscheinungen.

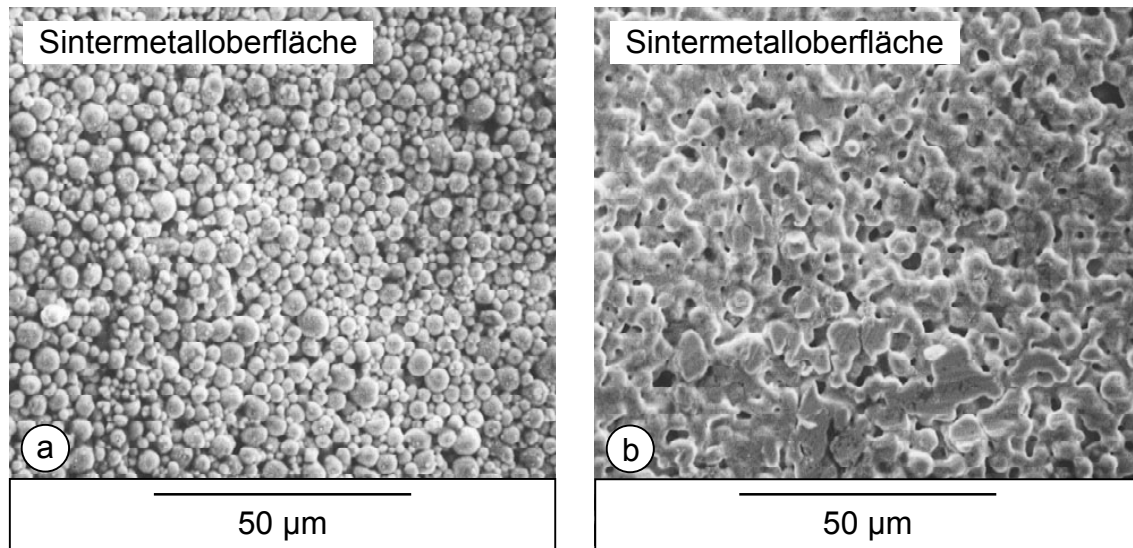


Abb. 8.8: REM-Aufnahmen metallischer Mikrofiltrationsmembranen (Werkstoffnr.: 1.4841): Oberfläche der feinporigen Sintermetallschicht (a) der ersten Generation und (b) nach der Weiterentwicklung des Herstellungsprozesses

Zusammenfassung

Als Fazit bleibt festzuhalten, dass die getesteten Mikrofiltrationsmembranen aus dem hochlegierten Werkstoff 1.4841 anfälliger gegen Metal Dusting sind als massive Rohre der gleichen Zusammensetzung. Auch bei guter Versinterung der feinporigen Deckschicht bleiben Bedenken gegen ihren Einsatz in stark aufkohlenden Dehydrierungsatmosphären bestehen. Eine Verringerung oder Verhinderung der Aufkohlung und damit eine Erhöhung der Lebensdauer der Membranen ist zwingend notwendig. Wie in den Experimenten gezeigt wurde, kann dies durch Zugabe von Wasserdampf erreicht werden. Eine weitere Möglichkeit ist der Schutz des Trägermaterials vor der aufkohlenden Atmosphäre durch die trennselektive Metallschicht. Dafür muss der Katalysator auf der Palladiumseite der Membran eingesetzt werden. Allerdings haben Membranreaktorexperimente zur Propan-Dehydrierung gezeigt, dass der direkte Kontakt der Katalysatorschüttung mit der Palladiumschicht zu einer raschen Beschädigung der Membran führen kann (siehe Kapitel 9.2.4). Um diesen Kontakt zu vermeiden, ist es denkbar, einen Abstandshalter in Gestalt eines grobporigen Keramikrohrs oder eines Netzes zwischen Membran und Katalysator anzuordnen. Für den Einsatz metallischer Träger in stark aufkohlender Atmosphäre ist eine Modifikation des Rohrwerkstoffs anzustreben. Vorstellbar wären Legierungen mit noch höheren Chrom- und Nickelgehalten oder Titan- und Nickelaluminide.

9 Dehydrierungsexperimente

Im Labor-Membranreaktor wurden stromlos präparierte Membranen zur heterogen katalysierten Ethylbenzol- und Propan-Dehydrierung unter industriell relevanten Reaktionsbedingungen eingesetzt. Dabei wurden Umsatzgrad, Ausbeuten und Selektivitäten sowie die durch die Membran transportierten Stoffströme in Abhängigkeit der Betriebsparameter ermittelt. Zur Bewertung der Messergebnisse wurden zusätzlich Vergleichsmessungen in herkömmlicher Festbettfahrweise durchgeführt. Quicker [4.33] untersuchte bereits die Kinetik der Ethylbenzol-Dehydrierung an dem auch in der vorliegenden Arbeit verwendeten kaliumdotierten Eisenoxiddkatalysator¹. Basierend auf diesen Ergebnissen fanden kinetische Messungen in der Labor-Membranreaktoranlage statt.

9.1 Ethylbenzol-Dehydrierung

9.1.1 Versuchsanlage

Die Labor-Membranreaktoranlage zur Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol ist schematisch in Abbildung 9.1 dargestellt. Sie befindet sich aus Gründen der Sicherheit und der Geruchsbelästigung in einer abgesaugten Plexiglaskabine. Das gesamte Rohrleitungssystem der Anlage besteht aus Edelstahlrohren mit 3 bzw. 6 mm Außendurchmesser. Um ein Auskondensieren von Reaktionskomponenten zu vermeiden, werden sie über elektrische Widerstandsheizbänder auf einer konstanten Temperatur von etwa 250°C gehalten.

Mit einer pulsationsarmen Schlauchpumpe (Fa. Gilson) wird deionisiertes Wasser aus einem Vorlagebehälter in einen Verdampfer gefördert, dort verdampft und überhitzt. Der Aufbau des Verdampfers ist identisch mit dem aus Abbildung 8.2 (siehe Kapitel 8.2). Seine Temperatur beträgt 250°C. Ethylbenzol wird (ebenfalls über eine Schlauchpumpe, Fa. Ismatec) am Ausgang des Verdampfers dem überhitzten Wasserdampf zugegeben und dabei in die Gasphase überführt. Die beiden Pumpen wurden vor den Versuchen kalibriert. Zur Kontrolle der Dosierung stehen die Vorlagebehälter für Ethylbenzol und Wasser zudem auf Waagen. Über thermische Massendurchflussregler (Fa. Brooks) kann Stickstoff auf der Permeatseite als Spülgas oder als Inertgas auf beiden Seiten der Membran zudosiert werden. Für kinetische Experimente besteht die Möglichkeit, Wasserstoff über einen thermischen Massendurchflussregler (Fa. Brooks) auf der Reaktionsseite zuzusetzen.

¹ Kommerzieller Styrolkatalysator der Süd-Chemie AG

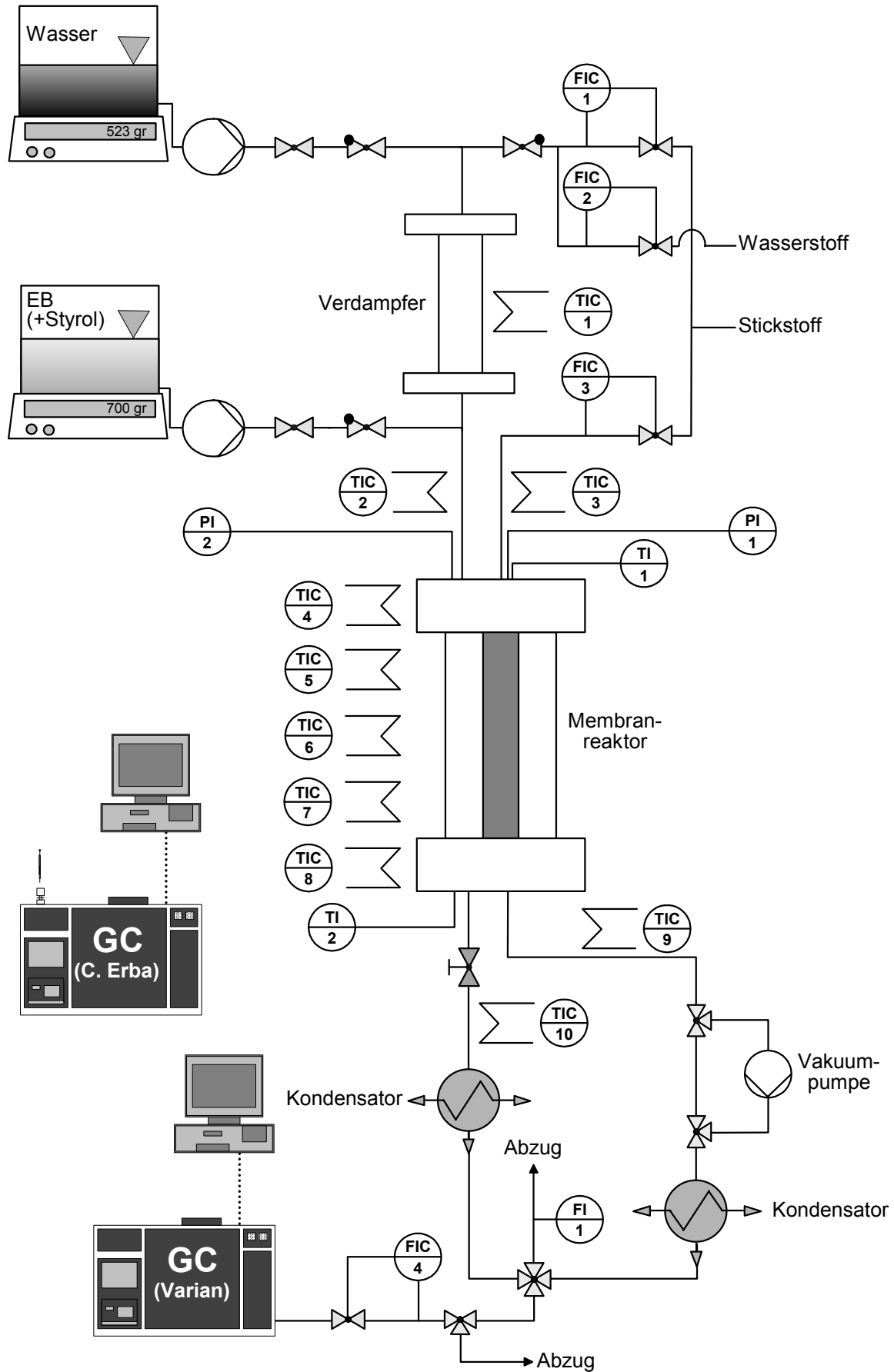


Abb. 9.1: Verfahrensfließbild der Labor-Membranreaktoranlage zur Ethylbenzol-Dehydrierung

Der Membranreaktor ist baugleich zur Permeationszelle (siehe Kapitel 7.1, Abbildung 7.1), wobei der Katalysator im Ringspalt zwischen der Membran und dem Mantelrohr angeordnet ist. Auf dem unteren Flansch liegt ein feinmaschiges Drahtnetz, auf dem die Reaktorschüttung ruht. Diese besteht aus 3 Zonen. Der Katalysator befindet sich dabei zwischen Inertschüttungen aus α -Aluminiumoxidkugeln. Die untere Schicht dient zur Positionierung des Katalysators und zur Verringerung des post-katalytischen Volumens. Die obere Schicht gewährleistet eine gleichmäßige und vollentwickelte Strömung. Ein Feinregulierventil am Reaktorausgang ermöglicht die Einstellung des Drucks auf der Reaktionsseite. Zur Erzeugung eines Unterdrucks ist auf der Permeatseite eine regelbare Vakuumpumpe (Fa. Vacuubrand) angeschlossen. Um die Drücke der Retentat- und der Permeatseite zu kontrollieren, sind zudem zwei beheizte Druckaufnehmer am Kopf des Membranreaktors installiert.

Die kondensierbaren Komponenten werden nach dem Reaktor durch Glaskühler in die Flüssigphase überführt. Um eventuell neben dem Wasserstoff übergetretene kondensierbare Produkte erfassen zu können, ist auch der Permeatseite ein Kondensator nachgeschaltet. Das Gas der Retentat- und der Permeatseite strömt nach den Kühlern weiter in den Gaschromatographen der Permeationsanlage (siehe Kapitel 7.1, Abbildung 7.2). Die Gasvolumenströme werden hierbei über Seifenblasenzähler erfasst.

Die Trennung der wässrigen von der organischen Phase erfolgt im Scheidetrichter. Unter der Annahme, dass die wässrige Phase frei von organischen Bestandteilen ist, wird die angefallene Menge an Wasser und Organik über Wägung ermittelt. Zur Bestimmung der Zusammensetzung der organischen Phase steht ein Gaschromatograph der Fa. Carlo Erba (Typ 4130) mit einer einzelnen Analysenstrecke zur Verfügung. Die Flüssigproben werden mit einer Mikroliterspritze manuell injiziert. Zur Stofftrennung ist eine gepackte Säule eingebaut, die mit Chromosorb W/Apiezon L befüllt wurde. Als Trägergas dient Stickstoff. Zur Detektion der einzelnen Spezies kommt ein Flammenionisationsdetektor zum Einsatz. Die Detektorsignale werden über eine A/D-Wandlerkarte durch einen Rechner erfasst und mit dem Programm Chromeleon, Version 4.20 der Fa. Gynkotek ausgewertet. Die quantitative Bestimmung erfolgt über die Methode des externen Standards. Durch Messungen mit Proben bekannter Zusammensetzung wurde vor den Analysen der Zusammenhang zwischen Massenanteil der Komponenten und Peakfläche ermittelt. Zur Kalibrierung wurden mehrere Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen der zu detektierenden Stoffe hergestellt.

9.1.2 Versuchsdurchführung

Die gewählten Reaktionsbedingungen zur katalytischen Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst. Zusätzlich zu den Membranreaktorversuchen wurden auch Experimente ohne Wasserstoffabtrennung als Vergleichsmessungen und als Grundlage für die kinetische Modellierung durchgeführt. Hierzu wurde die Membran im Reaktor durch ein dichtes Aluminiumoxidrohr gleicher Abmessungen ersetzt. Der Versuchsablauf war für beide Verfahrensvarianten identisch. Neben den in Tabelle 9.1 aufgeführten Ver-

suchsbedingungen wurden für die kinetischen Untersuchungen zudem Experimente unter Zugabe der Produkte Styrol und Wasserstoff zum Ausgangsgemisch durchgeführt (Anteil am Reaktoreingang: jeweils bis zu 20 Mol-% bezogen auf die Organik).

T	550 - 620°C
p_{Retentat}	105 - 130 kPa
p_{Permeat}	5 - 105 kPa
$m_{\text{Katalysator}}$	4, 10, 20 g
$d_{\text{Katalysator}}$	0,8 - 1 mm
$\dot{m}_{\text{Ethylbenzol}}$	3 - 60 g/h
\dot{m}_{Wasser}	5 - 120 g/h
S/O	0,5 - 2
$\dot{V}_{\text{N}_2, \text{Permeat}}$	0,2 - 2 l/min

Tab. 9.1: *Versuchsparameter der Ethylbenzol-Dehydrierung*

Im Labor-Membranreaktor kamen stromlos beschichtete Palladium-Aluminiumoxid-Kompositmembranen zum Einsatz. Die Wasserstoffentfernung auf der Permeatseite erfolgte durch Stickstoff als Spülgas, teilweise kombiniert mit erniedrigten Permeatdrücken ≤ 105 kPa. Spülgas und Reaktionsmischung befanden sich im Gleichstrom.

Bei dem eingesetzten industriellen Katalysatorsystem handelte es sich um einen Vollkontaktkatalysator der Süd-Chemie AG basierend auf kaliumdotiertem Eisenoxid mit unterschiedlichen Promotoren wie Chrom-, Vanadium- und Magnesiumoxid. Der Katalysator lag als zylinderförmige Pellets in einer Größe von etwa 5 mm vor. Durch Zermahlen und Sieben wurde die in den Experimenten verwendete Kornfraktion von 0,8 - 1 mm abgetrennt. Es wurden Katalysatormassen zwischen 4 und 20 g in den Membranreaktor eingebracht, die in einigen Fällen mit Inertmaterial (α -Aluminiumoxidkugeln) verdünnt wurden. Das Inertmaterial lag in derselben Korngrößenfraktion wie der Katalysator vor (0,8 - 1 mm). Die Katalysatorschüttung war je nach Einwaage und Verdünnung zwischen 30 und 100 mm lang.

Nach Einbau der Schüttung wurde der Membranreaktor verschlossen und die gesamte Anlage einer Druckprüfung unterzogen ($p = 200$ kPa). Anschließend wurden der Reaktor auf die Reaktionstemperatur, der Verdampfer und die Rohrleitungen auf 250°C geheizt. Dies geschah zunächst in einer Stickstoffatmosphäre. Ab einer Reaktortemperatur von 350°C wurde die Stickstoffspülung unterbrochen und die Dosierung des Wassers gestartet. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur begann die Förderung von Ethylbenzol. Eine halbe Stunde nach dem ersten Kondensieren einer organischen Phase wurden regelmäßig Flüssigkeitsproben entnommen. Die Analyse der Gasströme (Retentat und Permeat) erfolgte online alle 20 Minuten. Zur Beendigung des Experiments wurde die Ethylbenzolpumpe abgestellt und der Reaktor unter Wasserdampf auf 350°C abgekühlt. Bei Erreichen dieser Temperatur wurde die Wasserzufuhr gestoppt und die Anlage bis zur Umgebungstemperatur mit Stickstoff gespült. Um die

thermische Belastung der Membran so gering wie möglich zu halten, betrug sowohl die Abkühlrate als auch die Aufheizrate $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Die Dauer der Versuche lag zwischen einigen Tagen und mehreren Wochen. Während dieser Zeit wurden verschiedene Betriebsparameter wie Temperatur, Druck, Verweilzeit und S/O-Verhältnis variiert. Die Katalysatordeaktivierung spielte kaum eine Rolle. Der Katalysator behielt in der Regel seine anfängliche Aktivität bis zum Versuchsende.

9.1.3 Produktspektrum

Für die Darstellung der Versuchsergebnisse wurden der Umsatzgrad X_i , die Ausbeute $Y_{k,i}$ und die Selektivität $S_{k,i}$ wie folgt berechnet [9.1]:

$$X_i = \frac{\dot{n}_{0,i} - \dot{n}_i}{\dot{n}_{0,i}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (9.1)$$

$$Y_{k,i} = \frac{\dot{n}_k - \dot{n}_{0,k}}{\dot{n}_{0,i}} \cdot \frac{|v_i|}{|v_k|} \cdot 100 \quad [\%] \quad (9.2)$$

$$S_{k,i} = \frac{Y_{k,i}}{X_i} = \frac{\dot{n}_k - \dot{n}_{0,k}}{\dot{n}_{0,i} - \dot{n}_i} \cdot \frac{|v_i|}{|v_k|} \cdot 100 \quad [\%] \quad (9.3)$$

Abbildung 9.2 zeigt den zeitlichen Verlauf des Ethylbenzolumsatzgrads, der Styrolausbeute und der Styrolselektivität eines Experiments in Festbettfahrweise (d. h. im Membranreaktor wurde anstelle der Membran ein dichtes Rohr eingesetzt). Der Versuch wurde bei industriell relevanten Betriebsbedingungen durchgeführt. Die Reaktionstemperatur betrug 600°C bei einem Druck von 105 kPa, die Raumgeschwindigkeit lag bei 1 h^{-1} (WHSV) und das S/O-Verhältnis bei 2.

Wie anhand der in Abbildung 9.2 dargestellten Kurvenverläufe zu erkennen ist, durchläuft der Katalysator zu Beginn der Reaktion zunächst eine Formierung, die durch einen steigenden Ethylbenzolumsatz und eine steigende Styrolausbeute gekennzeichnet ist. In dieser Zeit bildet sich durch Wasserdampf die aktive Katalysatorphase (ein metastabiles Feststoffgemisch aus KFeO_2 , Fe_3O_4 und $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ [3.7, 9.2, 9.3]). Im Anschluss bleiben die Werte im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Dieser Aktivitätsverlauf gilt für den gesamten untersuchten Temperaturbereich zwischen 550 und 620°C . Je nach Versuchsbedingungen kann die Formierungsphase dabei bis zu 50 Stunden dauern.

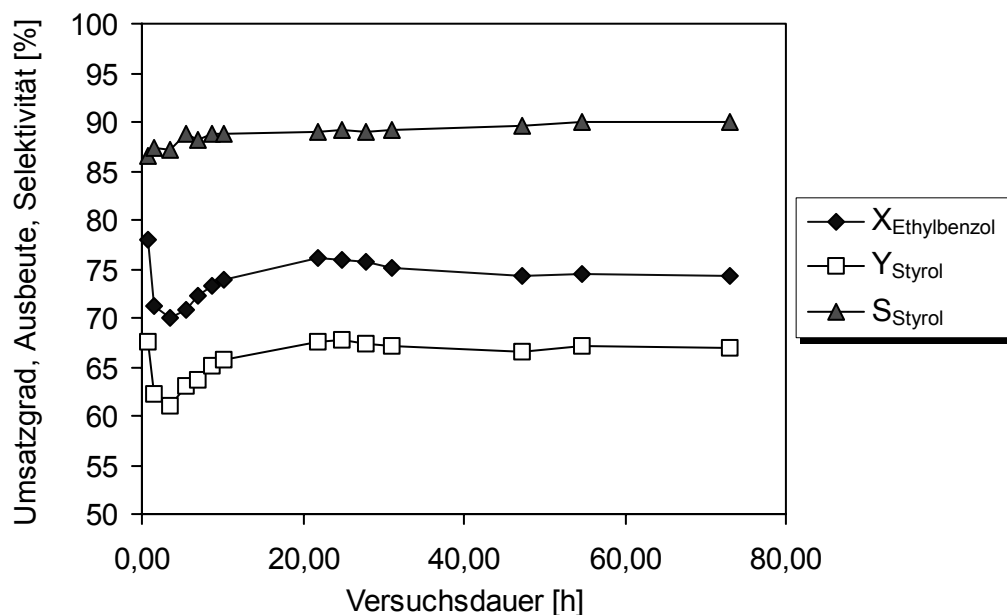


Abb. 9.2: Ethylbenzolumsatzgrad, Styrolausbeute und Styrolselektivität in Abhängigkeit der Versuchsdauer ($T = 600^\circ\text{C}$, $WHSV = 1 \text{ h}^{-1}$, $S/O = 2$, $p = 105 \text{ kPa}$, $m_{\text{Kat}} = 20 \text{ g}$)

Abbildung 9.3 zeigt das stationäre Produktspektrum nach der Aktivierungsphase des Katalysators. Hauptprodukte sind Styrol und Wasserstoff. Nebenreaktionen führen zur teilweisen oder vollständigen Dealkylierung von Ethylbenzol und Styrol zu den Aromaten Benzol und Toluol sowie den gasförmigen Komponenten Methan, Ethan und Ethen. Weiterhin werden die Kohlenwasserstoffe und Koksablagerungen mit Wasserdampf zu Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff reformiert.

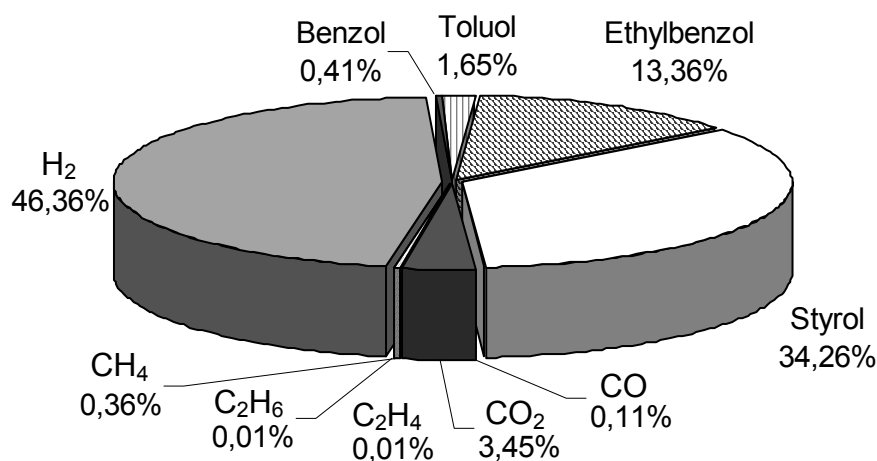
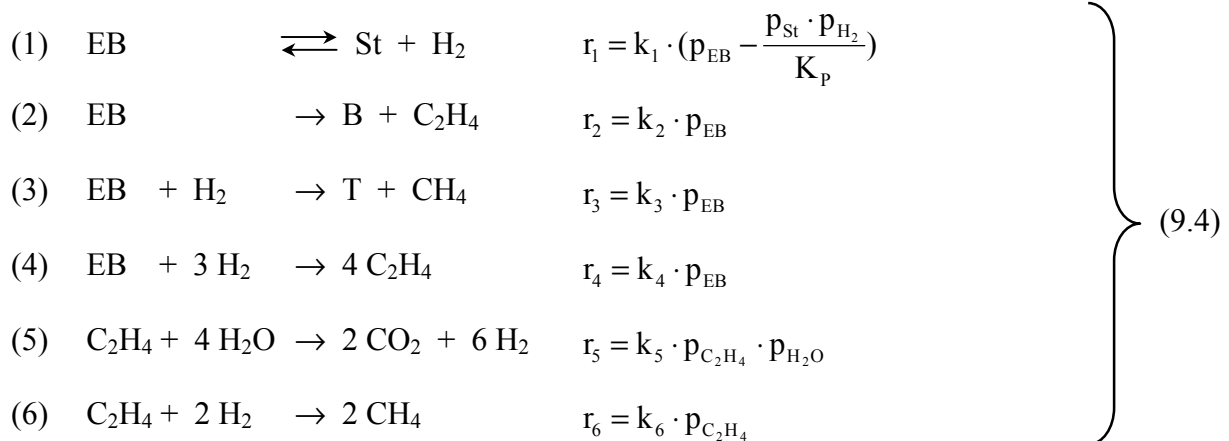


Abb. 9.3: Produktverteilung nach der Formierungsphase des Katalysators ($T = 600^\circ\text{C}$, $WHSV = 1 \text{ h}^{-1}$, $S/O = 2$, $p = 105 \text{ kPa}$, $m_{\text{Kat}} = 20 \text{ g}$, Angaben in Mol-%)

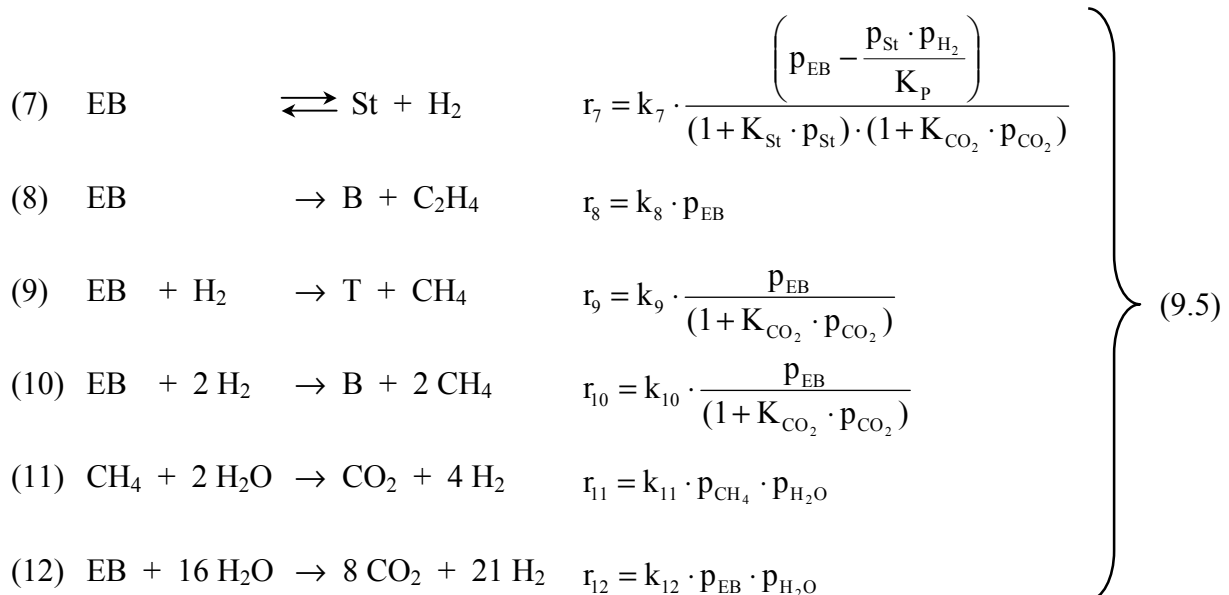
9.1.4 Reaktionstechnische Untersuchungen

Wie bereits erwähnt wurde, führte Quicker [4.33] kinetische Untersuchungen zur heterogen katalysierten Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol an einem konventionellen Katalysatorsystem der Süd-Chemie AG durch. Dieser Katalysator kam auch in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz. Die Experimente von Quicker fanden vornehmlich im gradientenfreien Kreislaufreaktor bei Atmosphärendruck und Temperaturen zwischen 550 und 640°C statt. Dabei zeigte sich, dass, bedingt durch ein relativ großes Leervolumen dieses Reaktortyps, thermische Reaktionen einen signifikanten Einfluss ausüben. Unter der Annahme, dass die Reaktionen in der Gasphase und am Katalysator unabhängig voneinander ablaufen, wurden zur Ermittlung des kinetischen Modells zunächst die thermischen, dann die katalytischen Reaktionen charakterisiert. Kohlenmonoxid und Ethan wurden aufgrund ihrer geringen Mengen nicht explizit in die Modellierung aufgenommen. Die beiden Kohlenoxide wurden zu Kohlendioxid gelumpt und Ethan zu Ethen addiert. Das vereinfachte kinetische Modell, das sowohl sechs homogene als auch sechs heterogene Reaktionsgleichungen umfasst, ist im Folgenden dargestellt:

Homogenes Reaktionssystem



Heterogenes Reaktionssystem



Im homogenen Modell erfolgt die Bildung der Flüssigprodukte sowie von Wasserstoff, Methan und Ethen durch Dehydrierung, Dealkylierung, Hydrodealkylierung oder Ringspaltung von Ethylbenzol (Reaktionen 1, 2, 3 und 4 in Gleichung 9.4). Weitere Reaktionen sind die Reformierung von Ethen mit Wasserdampf (Reaktion 5 in Gleichung 9.4) sowie die Bildung von Methan aus Ethen und Wasserstoff (Reaktion 6 in Gleichung 9.4). Die Ethylbenzol-Dehydrierung wird dabei über einen hyperbolischen Ansatz erfasst, die Nebenreaktionen werden durch einfache Potenzansätze beschrieben.

Die ersten drei Reaktionsgleichungen des heterogenen Schemas (Reaktionen 7, 8 und 9 in Gleichung 9.5) entsprechen den Reaktionen des Homogenmodells. Da bei Einsatz des Katalysators wesentlich mehr Benzol als Ethen entsteht, wurde als zusätzliche Benzolquelle die Hydrodealkylierung von Ethylbenzol in das Modell aufgenommen (Reaktion 10 in Gleichung 9.5). Kohlendioxid bildet sich schließlich durch die Reformierung von Methan bzw. Ethylbenzol (Reaktionen 11 und 12 in Gleichung 9.5). Die Hauptreaktion wird wiederum mit einem hyperbolischen Ansatz erfasst. Allerdings beeinflusst im heterogenen Modell noch die Adsorption von Styrol und Kohlendioxid die Reaktionsgeschwindigkeit. Von einer Limitierung durch Kohlendioxidadsorption wird auch bei der Hydrodealkylierung von Ethylbenzol zu Toluol (Reaktion 9 in Gleichung 9.5) bzw. zu Benzol (Reaktion 10 in Gleichung 9.5) ausgegangen. Die Beschreibung der restlichen Reaktionen erfolgt durch Potenzansätze.

Die Gleichgewichtskonstante der Hauptreaktion K_p wurde mit Hilfe des Programmpakets Aspen Plus berechnet:

$$K_p = \exp\left(-\frac{122725 - 126,27 \cdot T - 2,194 \cdot 10^{-3} \cdot T^2}{R \cdot T}\right) \cdot 10^5 \quad [\text{Pa}] \quad (9.6)$$

Die Adsorptionsgleichgewichtskonstante des Kohlendioxids am Katalysator K_{CO_2} wurde aus separaten Sorptionsexperimenten (ASAP 2010, Fa. Micromeritics) bestimmt:

$$K_{\text{CO}_2} = 3,45 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{15,93}{R \cdot T}\right) \quad [1/\text{Pa}] \quad (9.7)$$

Die restlichen Parameter wurden durch Regression ermittelt. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_i wurde wie üblich durch einen Arrheniusansatz erfasst. Weitere Details zu den reaktionstechnischen Untersuchungen von Quicker finden sich in [4.33].

Mit dem soeben vorgestellten Modell war es möglich, die von Quicker durchgeführten Experimente gut zu beschreiben. Jedoch konnte aufgrund des hohen Anteils an thermischen Reaktionen im Kreislaufreaktor nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden, ob eine Hemmung der Toluol- und Benzolbildung durch Adsorption von Kohlendioxid am Katalysator zwingend zu berücksichtigen ist. Anhand der Messdaten konnte zudem nicht geklärt werden, ob und wie stark die Styroladsorption die Reaktionsgeschwindigkeit der Hauptreaktion beeinflusst. Um

diese offenen Fragen zu beantworten und um das bestehende Modell auch für die Beschreibung eines Festbett- und Membranreaktors abzusichern, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit ebenfalls einige kinetische Experimente durchgeführt.

Zur Überprüfung des Einflusses von Blindreaktionen im verwendeten Reaktor wurde dieser zunächst ausschließlich mit Aluminiumoxidkugeln gefüllt und die Reaktion bei Temperaturen zwischen 550 und 620°C untersucht. In Abbildung 9.4 sind der Ethylbenzolumsatzgrad und die Styrolausbeute dieser Versuche in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Quicker im Kreislaufreaktor ist im Festbettreaktor bei Abwesenheit des Katalysators nur ein geringer Umsatz an Ethylbenzol zu beobachten. Verglichen mit katalysierten Experimenten (siehe Abbildung 9.5) fällt die Selektivität zu Styrol im Homogenversuch niedriger aus.

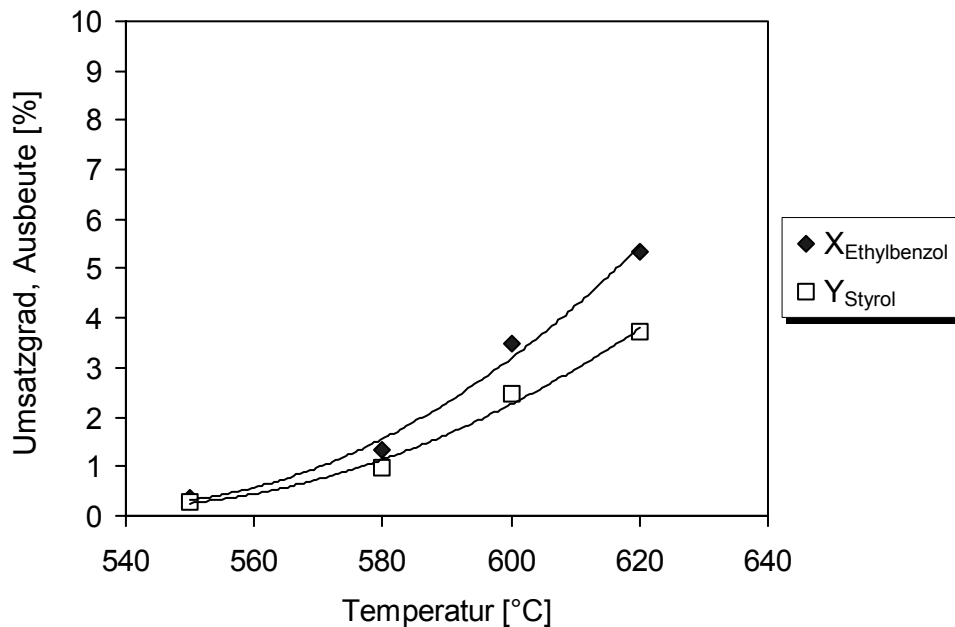


Abb. 9.4: Ethylbenzolumsatzgrad und Styrolausbeute in Abhängigkeit der Temperatur ($\dot{m}_{EB} = 10 \text{ g/h}$, $S/O = 2$, $p = 105 \text{ kPa}$, $m_{Kat} = 0 \text{ g}$)

Aufgrund des geringen Anteils an Homogenreaktionen wurde in der kinetischen Modellierung nur das heterogene Reaktionsschema gemäß Gleichung 9.5 berücksichtigt. Im Folgenden werden die Abhängigkeiten des Reaktionssystems von der Temperatur, der Verweilzeit und einer Produktzudosierung in Anwesenheit des Katalysators kurz vorgestellt. Diese Ergebnisse sind ein Teil der Messdaten, auf denen die Parameterschätzung des Kapitels 9.1.5 beruht.

Einfluss der Temperatur

In Abbildung 9.5 ist der Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Ethylbenzolumsatzgrad, die Ausbeuten von Styrol und Wasserstoff sowie die Styrolselektivität dargestellt. Abbildung 9.6 zeigt die Molanteile der Nebenkomponenten als Funktion der Temperatur. Erwartungsgemäß nimmt der Umsatzgrad an Ethylbenzol mit steigender Temperatur kontinuierlich zu. Es

kommt jedoch ebenfalls zu einer verstärkten Nebenproduktbildung, was zu einem Selektivitätsverlust für Styrol führt. Vor allem Toluol und Kohlendioxid treten bei höheren Temperaturen vermehrt auf. Der Anteil von Ethan und Ethen ist dagegen im gesamten Temperaturbereich sehr gering.

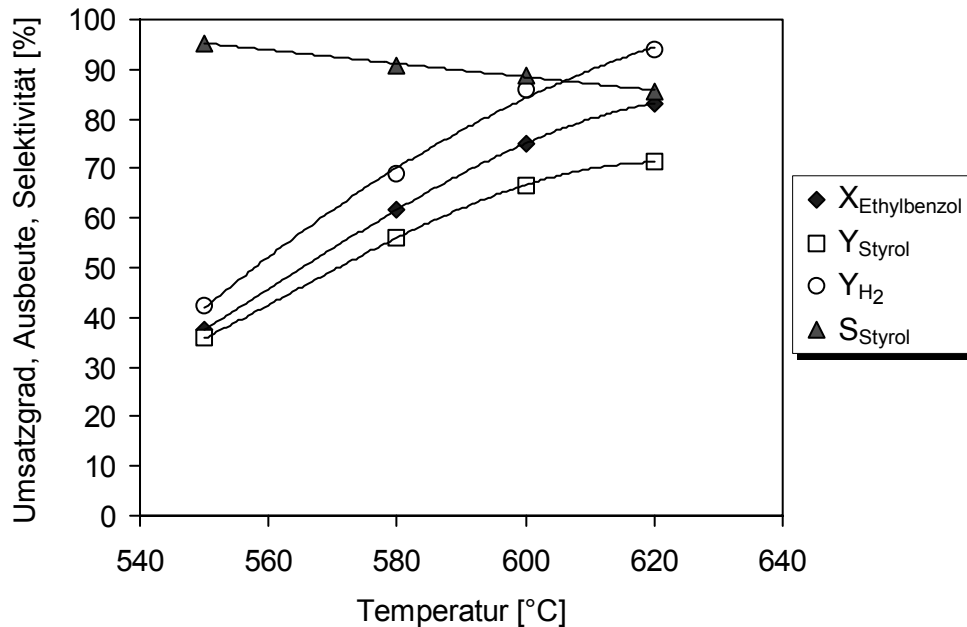


Abb. 9.5: Einfluss der Temperatur auf den Ethylbenzolumsatzgrad, die Ausbeuten von Styrol und Wasserstoff sowie die Styrolselektivität ($WHSV = 1 \text{ h}^{-1}$, $S/O = 2$, $p = 105 \text{ kPa}$, $m_{\text{Kat}} = 20 \text{ g}$)

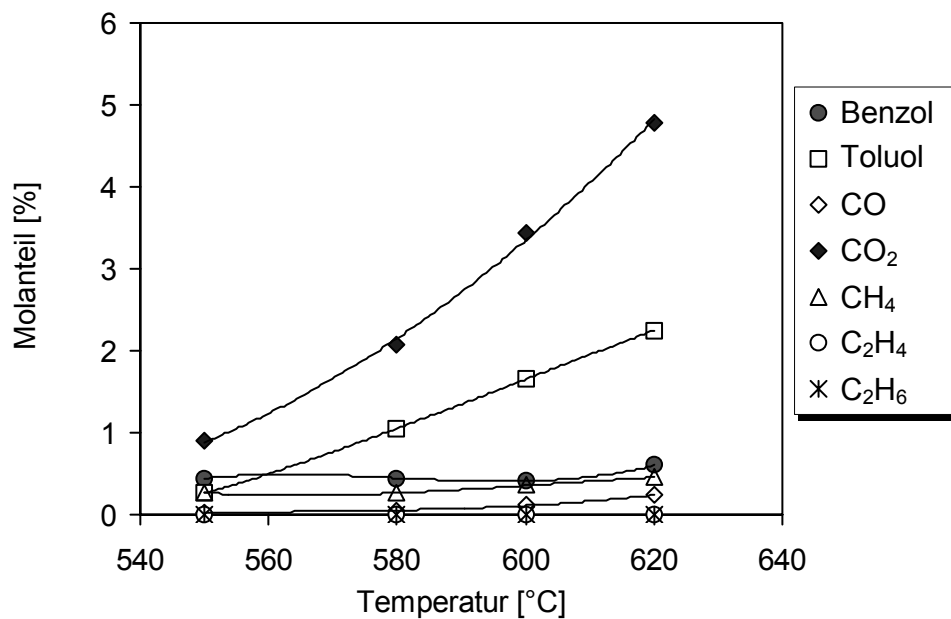


Abb. 9.6: Einfluss der Temperatur auf die Molanteile der Nebenkomponten ($WHSV = 1 \text{ h}^{-1}$, $S/O = 2$, $p = 105 \text{ kPa}$, $m_{\text{Kat}} = 20 \text{ g}$)

Einfluss der Katalysatorbelastung

In Abbildung 9.7 sind Ethylbenzolumsatzgrad, Styrolausbeute und Styrolselektivität in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit im Bereich zwischen 0,5 und 2,5 h⁻¹ dargestellt. Der Umsatzgrad steigt mit abnehmender WHSV (d.h. zunehmender Verweilzeit) stetig an. Die Styrolausbeute durchläuft allerdings bei einer Raumgeschwindigkeit von etwa 1 h⁻¹ ein Maximum. Die Umsatzgradsteigerung bei geringer Katalysatorbelastung ist somit hauptsächlich auf eine verstärkte Nebenproduktbildung zurückzuführen.

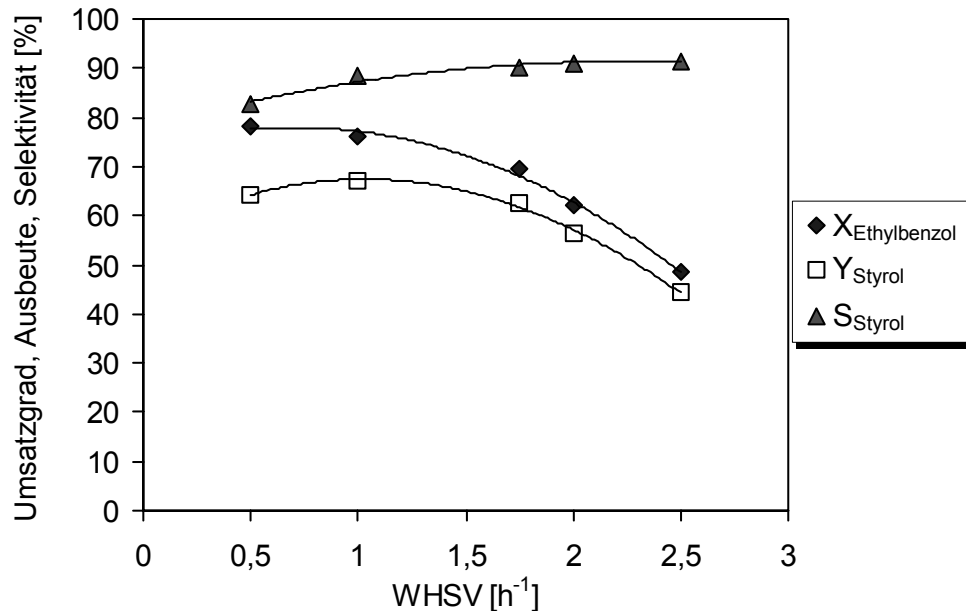


Abb. 9.7: Einfluss der WHSV auf den Ethylbenzolumsatzgrad, die Styrolausbeute und die Styrolselektivität ($T = 600^\circ\text{C}$, $S/O = 2$, $p = 105 \text{ kPa}$, $m_{\text{Kat}} = 20 \text{ g}$)

Einfluss von Styrol und Wasserstoff

Abbildung 9.8 zeigt die Auswirkungen einer Zudosierung von (a) Styrol und (b) Wasserstoff auf den Ethylbenzolumsatzgrad und die Styrolausbeute. Wie für eine gleichgewichtslimitierte Reaktion zu erwarten ist, verlangsamt sich durch Zugabe der Reaktionsprodukte die Dehydrierung von Ethylbenzol. Folglich sinken Umsatzgrad und Styrolausbeute. Der Effekt ist etwas ausgeprägter bei Zugabe des ungesättigten Kohlenwasserstoffs, was auf eine Hemmung der Hauptreaktion durch Styroladsorption am Katalysator hindeutet. In den Versuchen konnte zudem beobachtet werden, dass sich bei höherem Styrolanteil verstärkt Kohlenstoffoxide bilden. Die Styrolselektivität fällt daher von etwa 90 % ohne Styrolzugabe auf ca. 87 % bei Zudosierung von 20 Mol-% Styrol.

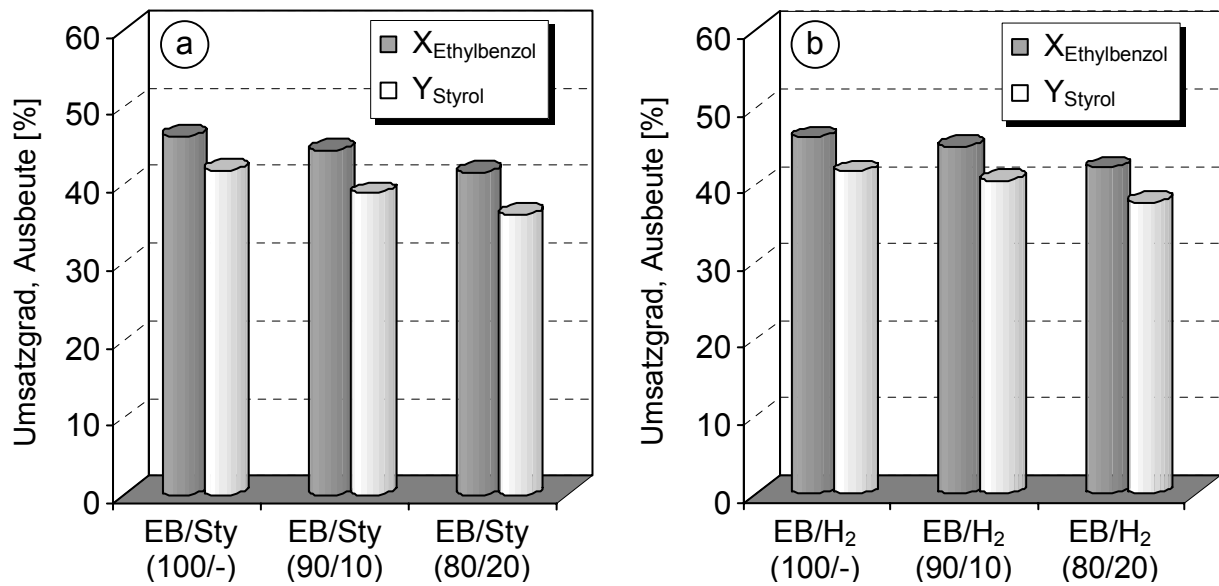


Abb. 9.8: Ethylbenzolumsatzgrad und Styrolausbeute in Abhängigkeit des (a) Styrol- und (b) Wasserstoffanteils (Mol-%) am Reaktoreingang ($T = 580^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 2 \text{ h}^{-1}$, $S/O = 2$, $p = 105 \text{ kPa}$, $m_{\text{Kat}} = 10 \text{ g}$)

9.1.5 Kinetische Modellierung

9.1.5.1 Grundlagen der Parameterschätzung

Als Ausgangspunkt für die Modellentwicklung diente das in Gleichung 9.5 dargestellte heterogene Reaktionsschema (siehe Kapitel 9.1.4). Die Werte der kinetischen Parameter (Stoßfaktoren, Aktivierungsenergien, Reaktionsordnungen) wurden mit Hilfe des Programms SiAMoD 1.0 bestimmt. Dieses Programm wurde im Rahmen einer Kooperation zwischen der Siemens AG in München und dem Lehrstuhl für Technische Chemie I in Erlangen zur Parameterschätzung in Differentialgleichungssystemen entwickelt. Es folgt eine kurze Beschreibung der wichtigsten Grundlagen zur kinetischen Modellierung. Weitere Einzelheiten zum eingesetzten Programm und zur Parameteranpassung finden sich in [9.4, 9.5].

Zur Auswertung integraler Messdaten ist ein System aus gekoppelten nichtlinearen Differentialgleichungen zu lösen. Die Anpassung der Modellparameter erfolgt in der Regel durch Minimierung einer geeigneten Zielfunktion. Im vorliegenden Fall wurde, wie in Kapitel 7.3.4 (siehe Gleichung 7.10), die gewichtete Fehlerquadratsumme (QS) als Maß für die Übereinstimmung zwischen Modell und den zugrunde liegenden Messwerten verwendet:

$$\text{QS} = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^p \left(\frac{y_{i,k}^{\text{exp}} - y_{i,k}^{\text{sim}}}{\Delta y_{i,k}^{\text{exp}}} \right)^2 \xrightarrow[\underline{b}]{!} \text{Minimum} \quad [-] \quad (9.8)$$

In Gleichung 9.8 steht n für die Anzahl der Messpunkte, p für die Anzahl der Komponenten. $\Delta y_{i,k}^{\text{exp}}$ bezeichnet den Messfehler. Der relative Fehler lag, Ethan und Ethen ausgenommen, bei 10 %. Aufgrund der sehr kleinen Konzentrationen wurde den C_2 -Spezies mit 20 % eine größere Abweichung zugerechnet.

Zur Formulierung des Differentialgleichungssystems muss der Reaktor durch ein geeignetes Modell beschrieben werden. Hier wurde ein pseudohomogenes eindimensionales Modell eines idealen Strömungsrohrs gewählt. Unter Vernachlässigung der axialen Dispersion lässt sich die Stoffbilanz des isotherm und isobar betriebenen Reaktors im stationären Zustand durch Gleichung 9.9 ausdrücken:

$$\frac{\partial c_i}{\partial z} = -c_i \cdot \frac{\partial u}{u \partial z} + \frac{1}{u} \cdot \sum_j v_{i,j} \cdot r_j \quad [\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{m})] \quad (9.9)$$

Durch Einführen der Stoffmengenänderung, der Reaktionsgeschwindigkeit und des idealen Gasgesetzes kann Gleichung 9.9 wie folgt formuliert werden:

$$\frac{\partial c_i}{\partial z} = -c_i \cdot \frac{R \cdot T}{p \cdot u} \cdot \sum_j \sum_k v_{k,j} \cdot r_j + \frac{1}{u} \cdot \sum_j v_{i,j} \cdot r_j \quad [\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{m})] \quad (9.10)$$

Ersetzt man die Konzentration durch den Partialdruck gilt:

$$\frac{\partial p_i}{\partial z} = -p_i \cdot \frac{R \cdot T}{p \cdot u} \cdot \sum_j \sum_k v_{k,j} \cdot r_j + \frac{R \cdot T}{u} \cdot \sum_j v_{i,j} \cdot r_j \quad [\text{Pa}/(\text{m}^3 \cdot \text{m})] \quad (9.11)$$

Wegen der nicht volumenbeständigen Reaktion ändert sich die Strömungsgeschwindigkeit $u(z)$ über die Reaktorlänge. Sie ergibt sich aus der Molzahländerung und kann folgendermaßen berechnet werden:

$$u = u(z) = u_0 \cdot \frac{M_0}{M(z)} = u_0 \cdot \frac{\sum_i x_{0,i} \cdot M_i}{\sum_i x_i(z) \cdot M_i} \quad [\text{m/s}] \quad (9.12)$$

Nach Einsetzen von Gleichung 9.12 und der Reaktionsgeschwindigkeitsansätze in Gleichung 9.11 kann das Differentialgleichungssystem gelöst werden. Die Optimierung gemäß Gleichung 9.8 erfolgte numerisch mit Hilfe eines Gradientenverfahrens (BFGS-Verfahren). Bei dieser Methode wird zur Suche des globalen Minimums der Zielfunktion die Suchrichtung und Schrittweite, außer aus der Modellantwort, auch aus deren lokaler Ableitung nach den Parametern errechnet [9.6].

An die Parameterschätzung schloss sich eine Bewertung der Anpassungsqualität an. Hier wurde zunächst der Betrag der gewichteten Fehlerquadratsumme herangezogen. Eine detail-

lierte Beurteilung der Regressionsergebnisse erfolgte über Paritätsdiagramme und die Darstellung der Residuen. Eine weitere Charakterisierung der Anpassung war durch die individuellen linearisierten Vertrauensbereiche gegeben. Diese geben an, mit welcher Genauigkeit die Modellparameter bestimmt sind und klären somit die Frage nach deren Signifikanz. Es gilt:

$$\beta_j = b_j \pm \Delta b_j \quad [\text{var.}] \quad (9.13)$$

Gleichung 9.13 besagt, dass der wahre Parameterwert β_j mit einer Wahrscheinlichkeit γ (in diesem Fall 95 %) im Intervall $b_j \pm \Delta b_j$ liegt (b_j : Parameterschätzwert). Schließt der Vertrauensbereich den Wert Null ein, ist der betreffende Parameter nicht signifikant und kann aus dem Modell ausgeschlossen werden.

Die Temperaturabhängigkeit aller Geschwindigkeitskonstanten wurde über einen Arrheniusansatz beschrieben:

$$k_i = k_{0,i} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,i}}{R \cdot T}\right) \quad [\text{var.}] \quad (9.14)$$

Aufgrund dieses stark nichtlinearen Zusammenhangs führt eine gemeinsame Schätzung des Stoßfaktors $k_{0,i}$ und der Aktivierungsenergie $E_{A,i}$ erfahrungsgemäß zu einer starken scheinbaren Korrelation zwischen den beiden Parametern und damit zu ungünstigen Vertrauensbereichen. Schließt der Vertrauensbereich den Wert Null ein, würde der entsprechende Parameter fälschlicherweise als nicht signifikant bewertet. Dieses Problem kann durch folgende Parametertransformation umgangen werden [9.7]:

$$k_i^* = \ln k_{0,i} - \frac{E_{A,i}}{R \cdot T_R} \quad [\text{var.}] \quad (9.15)$$

$$E_i^* = \frac{E_{A,i}}{R \cdot T_R} \quad [-] \quad (9.16)$$

Für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_i gilt somit:

$$k_i = \exp\left[k_i^* - E_i^* \cdot \left(\frac{T_R}{T} - 1\right)\right] \quad [\text{var.}] \quad (9.17)$$

T_R bezeichnet hierbei eine Referenztemperatur, die üblicherweise in der Mitte des betrachteten Temperaturbereichs liegen sollte. Im vorliegenden Fall betrug sie 585°C. Nach der Anpassung können die kinetischen Parameter aus k_i^* und E_i^* wie folgt berechnet werden:

$$E_{A,i} = E_i^* \cdot R \cdot T_R \quad [\text{kJ/mol}] \quad (9.18)$$

$$k_{0,i} = \exp(k_i^* + E_i^*) \quad [\text{var.}] \quad (9.19)$$

9.1.5.2 Ergebnisse der Parameterschätzung

Im Rahmen der Parameterregression war zunächst die Frage zu klären, wie stark die Produktadsorption von Styrol auf dem Katalysator die Geschwindigkeit der Hauptreaktion beeinflusst. Hierzu wurden Berechnungen mit unterschiedlichen Exponenten des Styroladsorptionsterms ($n = 0, 1, 2$) der Hauptreaktion (Reaktion 7 in Gleichung 9.5) durchgeführt. Die Werte der Gleichgewichtskonstanten (siehe Gleichung 9.6) sowie der Adsorptionskonstanten für Styrol ($K_{\text{Sty}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$) und Kohlendioxid (siehe Gleichung 9.7) wurden von Quicker übernommen. Eine Temperaturabhängigkeit der Styroladsorption wurde vernachlässigt.

Die Parameterschätzung ergab für einen Exponenten 2 die kleinste Fehlerquadratsumme ($n = 0 \Rightarrow \text{QS} = 490$, $n = 1 \Rightarrow \text{QS} = 453$, $n = 2 \Rightarrow \text{QS} = 431$). Die verbesserte Anpassung tritt dabei besonders deutlich hervor, wenn die Versuche mit Styrolzugabe gesondert betrachtet werden, wie Abbildung 9.9 zeigt. Im Diagramm sind die Residuen² für Ethylbenzol, Styrol und Wasserstoff der Experimente unter Styrol dosierung in Abhängigkeit der Ordnung des Styroladsorptionsterms dargestellt.

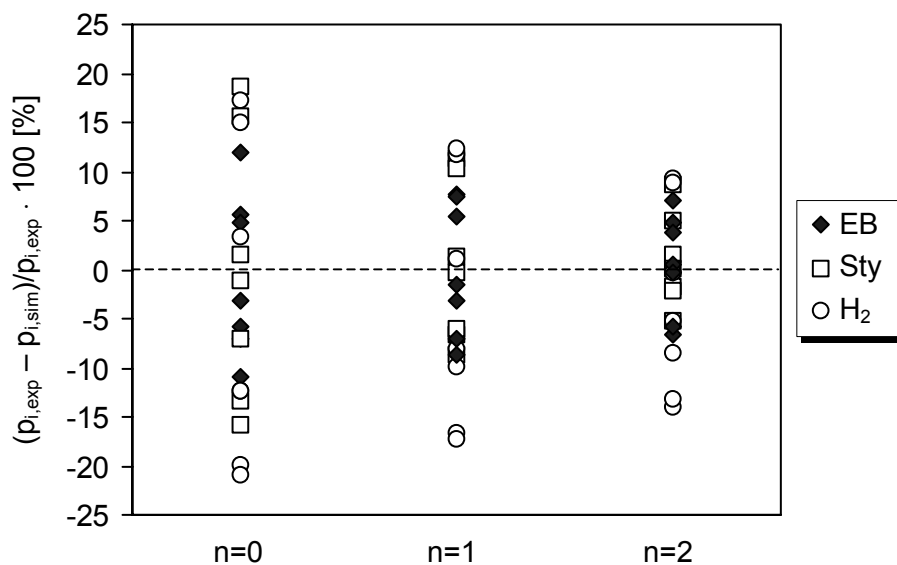


Abb. 9.9: Residuen von Ethylbenzol, Styrol und Wasserstoff - Einfluss der Styroladsorption

Die Residuen streuen für alle 3 Fälle zufällig um die Abszisse. Ein Trend ist nicht zu identifizieren. Die mittlere Abweichung der experimentell ermittelten Partialdrücke von den berechneten halbiert sich von etwa $\pm 11\%$ ($n = 0$) auf $\pm 5\%$ ($n = 2$). Aufgrund dieser verbesserten

² Residuen: Die auf den jeweiligen Messwert bezogene relative Abweichung zwischen dem experimentellen Wert und der Modellantwort.

Beschreibung der Messdaten wird im Folgenden immer von einem quadratischen Term der Styroladsorption ausgegangen.

Der nächste Aspekt, den es in der Modellierung zu klären galt, war die Berücksichtigung der Kohlendioxidadsorption für die Hydrodealkylierung von Ethylbenzol zu Toluol bzw. zu Benzol laut Reaktion 9 bzw. 10 in Gleichung 9.5. Dementsprechend wurde die Regression mit und ohne Hemmterm der Kohlendioxidadsorption durchgeführt. In Abbildung 9.10 ist das Ergebnis in Form der Residuen für (a) Toluol und (b) Benzol, in diesem Fall für alle in der Parameterschätzung berücksichtigten Experimente, zu sehen.

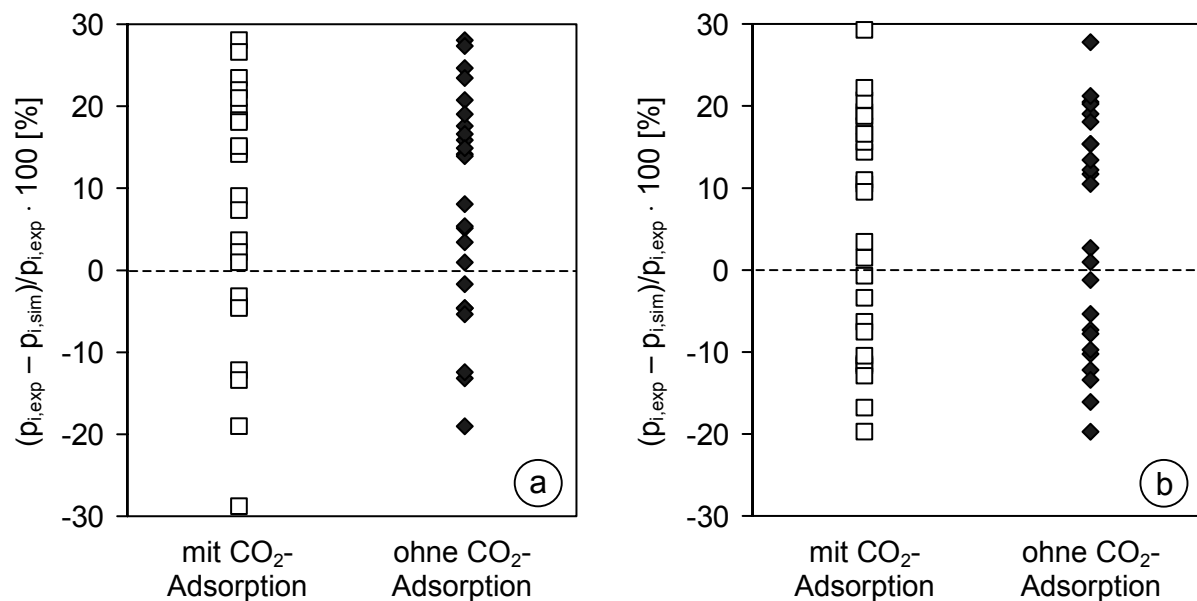
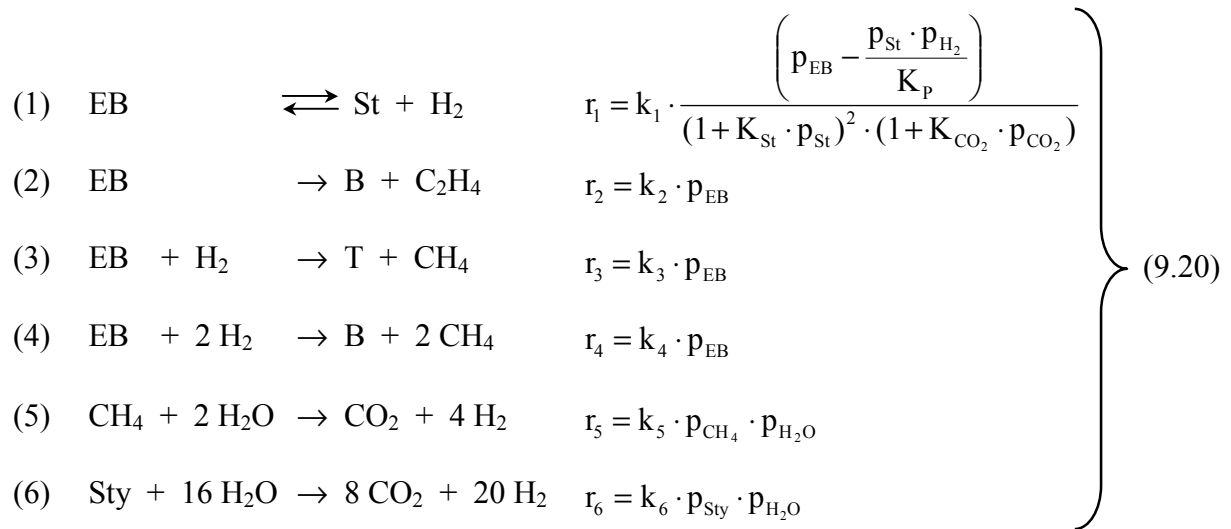


Abb. 9.10: Residuen von (a) Toluol und (b) Benzol - Einfluss der Kohlendioxidadsorption

Wie aus den Diagrammen ersichtlich wird, verschlechtert sich die Qualität des kinetischen Modells nicht durch Verwendung einfacher Potenzansätze. Es kommt im Gegenteil sogar zu einer leicht verbesserten Anpassung bei Vernachlässigung der Kohlendioxidadsorption. Die Fehlerquadratsumme erniedrigt sich von 431 auf 417. Die relative Abweichung für Toluol verringert sich von $\pm 17\%$ auf $\pm 15\%$, die für Benzol liegt in beiden Fällen bei $\pm 17\%$.

Im Rahmen der kinetischen Modellierung wurden im Anschluss noch verschiedene weitere Modellmodifikationen untersucht. Bis auf eine Ausnahme führten diese Veränderungen allerdings allenfalls zu einem gleichwertigen Ergebnis. Nur die Beschreibung der Kohlendioxidbildung über die Reformierung von Styrol anstelle von Ethylbenzol brachte eine signifikante Modellverbesserung. Zum einen verringerte sich die Fehlerquadratsumme von 417 auf 410, zum anderen fiel die Konfidenzschätzung besser aus, die relative Breite der Vertrauensbereiche war deutlich kleiner. Dieses Ergebnis stimmt mit der Beobachtung überein, dass sich bei Zudosierung von Styrol zur Reaktionsmischung verstärkt Kohlenstoffoxide bilden.

Als Fazit dieser Betrachtungen ergibt sich als Endmodell folgendes Reaktionsschema mit den dazugehörigen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen:



Die Ergebnisse der Parameterschätzung sind in Tabelle 9.2 wiedergegeben. Es sind die transformierten Parameter mit ihren Vertrauensbereichen sowie die rücktransformierten Werte aufgelistet. Die Zahlenwerte der Stoßfaktoren unterliegen allerdings einer Geheimhaltungsvereinbarung und sind daher auf eine Referenztemperatur bezogen. Abbildung 9.11 zeigt die Übereinstimmung zwischen Messwerten und Modell für alle Komponenten in Form von Paritätsdiagrammen. Hierbei sind die mit Hilfe der Modellparameter berechneten Partialdrücke am Rektorausgang gegen die experimentell ermittelten aufgetragen. Im Idealfall liegen diese Punkte auf der Winkelhalbierenden.

$k_1^* = -6,22$	$\Delta k_1^* = \pm 2,8 \%$	$k_{0,1}^\# = 3,26 \cdot 10^{07} [\text{mol}/(\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$
$E_1^* = 29,4$	$\Delta E_1^* = \pm 1,5 \%$	$E_{A,1} = 213,23 [\text{kJ}/\text{mol}]$
$k_2^* = -15,09$	$\Delta k_2^* = \pm 1,0 \%$	$k_{0,2}^\# = 2,94 \cdot 10^{07} [\text{mol}/(\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$
$E_2^* = 38,15$	$\Delta E_2^* = \pm 0,3 \%$	$E_{A,2} = 276,92 [\text{kJ}/\text{mol}]$
$k_3^* = -10,64$	$\Delta k_3^* = \pm 0,2 \%$	$k_{0,3}^\# = 1,98 \cdot 10^{08} [\text{mol}/(\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$
$E_3^* = 35,60$	$\Delta E_3^* = \pm 0,3 \%$	$E_{A,3} = 258,44 [\text{kJ}/\text{mol}]$
$k_4^* = -17,08$	$\Delta k_4^* = \pm 1,5 \%$	$k_{0,4}^\# = 2,71 \cdot 10^{-08} [\text{mol}/(\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$
$E_4^* = 5,51$	$\Delta E_4^* = \pm 2,5 \%$	$E_{A,4} = 40,02 [\text{kJ}/\text{mol}]$
$k_5^* = -25,05$	$\Delta k_5^* = \pm 0,8 \%$	$k_{0,5}^\# = 3,71 \cdot 10^{-03} [\text{mol}/(\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^2)]$
$E_5^* = 25,32$	$\Delta E_5^* = \pm 1,2 \%$	$E_{A,5} = 183,79 [\text{kJ}/\text{mol}]$
$k_6^* = -11,70$	$\Delta k_6^* = \pm 7,8 \%$	$k_{0,6}^\# = 1,22 \cdot 10^{00} [\text{mol}/(\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^2)]$
$E_6^* = 17,76$	$\Delta E_6^* = \pm 0,4 \%$	$E_{A,6} = 128,94 [\text{kJ}/\text{mol}]$

Tab. 9.2: Parameterschätzwerte des Reaktionsschemas laut Gleichung 9.20 mit den dazugehörigen Konfidenzbereichen sowie den rücktransformierten Werten ($^\#$: $k_{0,i}$ bei T_R)

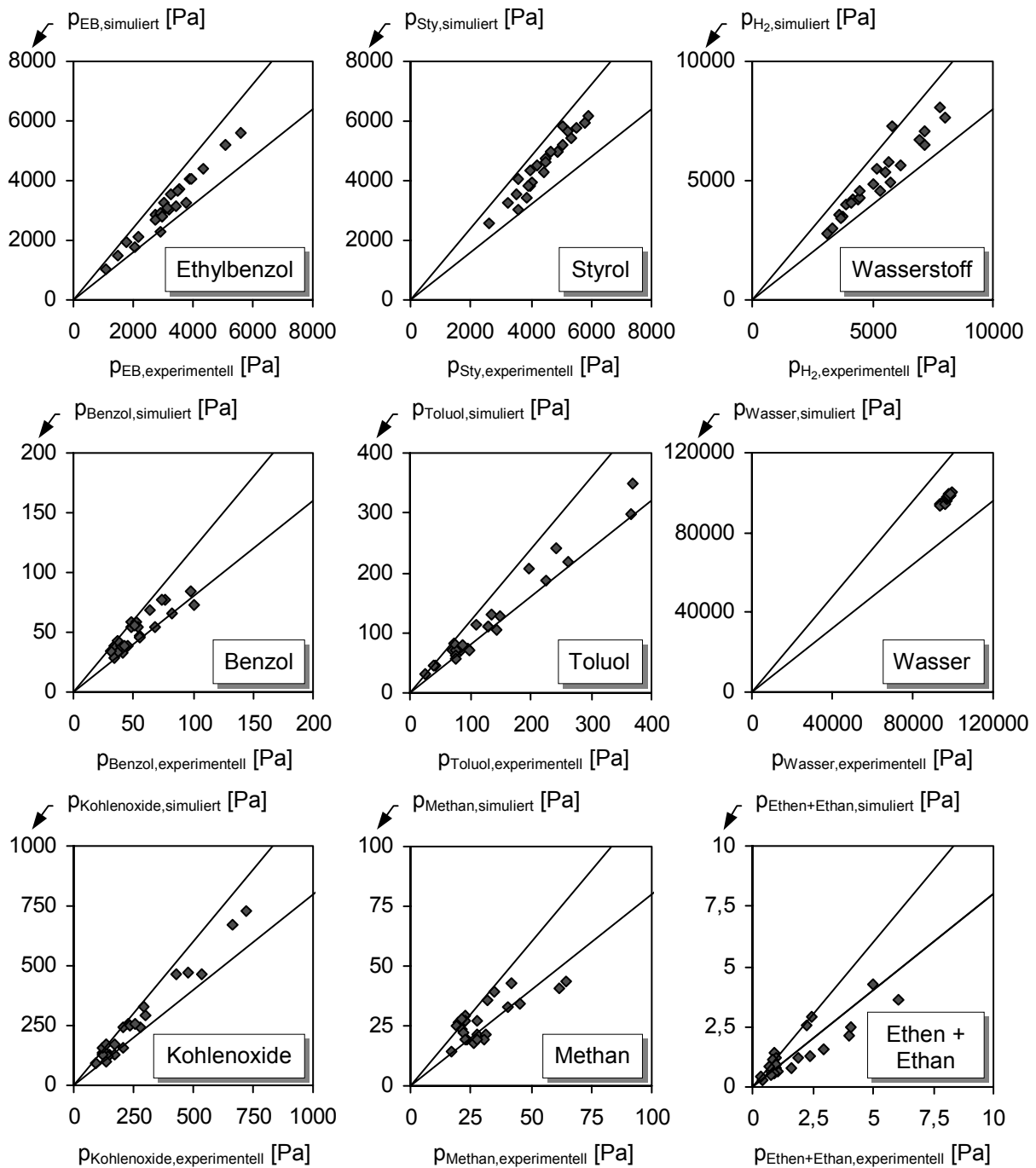


Abb. 9.11: Paritätsdiagramme für die Anpassung der katalytischen Ethylbenzol-Dehydrierung laut Gleichung 9.20 (Die Geraden in den Diagrammen geben eine Fehlergrenze von $\pm 20\%$ wieder)

Die Paritätsdiagramme zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen dem Modell und den Messwerten. Die Anpassung ist weitgehend frei von systematischen Abweichungen. Die Werte liegen überwiegend zwischen den eingezeichneten Fehlergrenzen von $\pm 20\%$. Lediglich die C_2 -Komponenten besitzen aufgrund der sehr geringen Konzentration eine größere Streuung. Dabei wird tendenziell die entstehende Menge von der Simulation unterschätzt. Die Parameter erscheinen physikalisch sinnvoll und sind signifikant. Günstig fallen auch die Ver-

trauensbereiche aus. Im schlechtesten Fall liegt die Abweichung des wahren vom geschätzten Parameterwert mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % im Bereich von $\pm 8 \%$.

9.1.6 Membranreaktorexperimente

Das Ziel bei Einsatz eines Membranreaktors zur Ethylbenzol-Dehydrierung ist die Steigerung von Umsatzgrad und Styrolausbeute verglichen mit dem Niveau des konventionellen Festbettreaktors unter technisch interessanten Reaktionsbedingungen. Entscheidend für die Effizienz des Membranverfahrens sind dabei zunächst die Permeationseigenschaften der Membran. Nur wenn der transmembrane Wasserstofftransport schnell genug erfolgt, ist mit einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit zu rechnen.

Um in den Membranreaktorexperimenten möglichst viel Wasserstoff aus dem Reaktionsraum zu entfernen, wurde auf der Permeatseite Stickstoff als inertes Spülgas bei Drücken \leq Atmosphärendruck eingesetzt. Die Diagramme der Abbildung 9.12 dokumentieren die Abhängigkeit der Wasserstoffpermeation von diesen Größen. In Abbildung 9.12 a ist der prozentuale Anteil des auf die Permeatseite übergetretenen Wasserstoffs als Funktion des Spülgasvolumenstroms bei einem konstanten Permeatdruck dargestellt. Abbildung 9.12 b zeigt die Abhängigkeit vom Permeatdruck bei einem konstanten Spülgasstrom. Die Messdaten stammen aus einem Dehydrierungsexperiment, dass mit einer etwa $8,5 \mu\text{m}$ dicken Palladium-Aluminiumoxidmembran durchgeführt wurde. Die Reaktion fand bei einer Temperatur von 580°C , einem Druck von 110 kPa und einem S/O-Verhältnis von 2 statt.

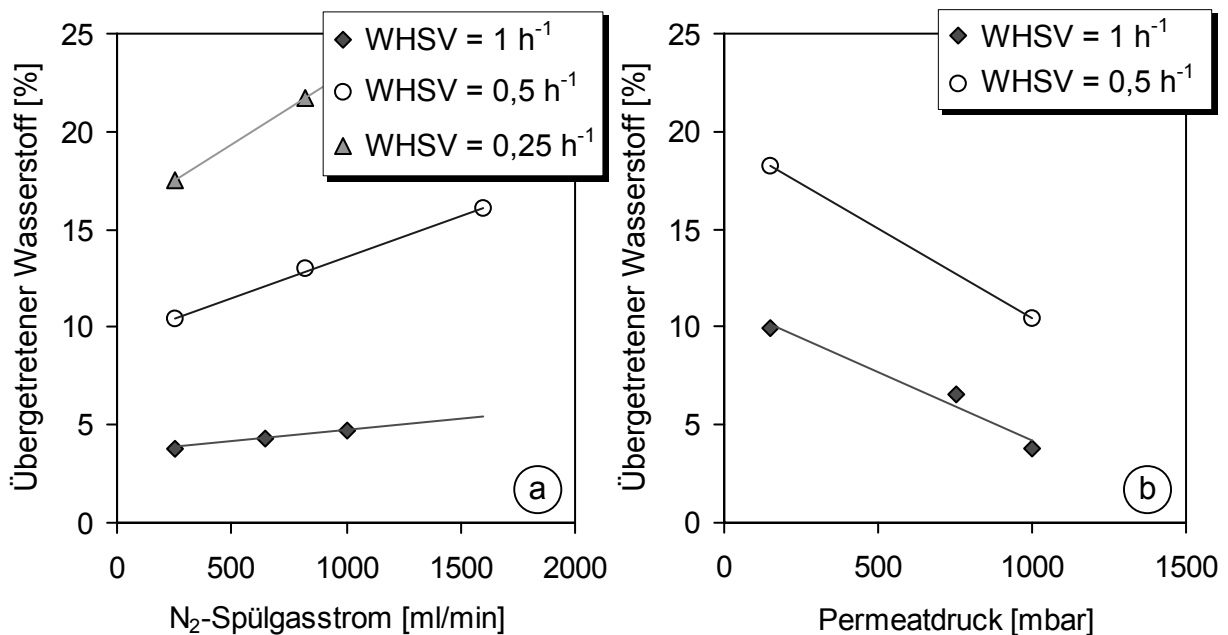


Abb. 9.12: Prozentualer Anteil des auf die Permeatseite übergetretenen Wasserstoffs als Funktion des (a) Spülgasstroms an Stickstoff ($p_{\text{Permeat}} = 105 \text{ kPa}$) und des (b) Permeatdrucks ($\dot{V}_{\text{N}_2, \text{Permeat}} = 250 \text{ ml/min}$) bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten ($T = 580^\circ\text{C}$, $p_{\text{Retentat}} = 110 \text{ kPa}$, $S/O = 2$, $m_{\text{Kat}} = 20 \text{ g}$, $d_{\text{Pd}} \approx 8,5 \mu\text{m}$)

Erwartungsgemäß nimmt der Wasserstoffanteil auf der Permeatseite mit ansteigendem Spülgasstrom und fallendem Permeatdruck stetig zu. Wie in den Permeationsexperimenten, erhöht sich der transmembrane Wasserstofffluss aufgrund der ansteigenden Wasserstoffpartialdruckdifferenz zwischen den beiden Seiten der Membran. Negativ auf die Effizienz des Membranreaktors wirkt sich allerdings aus, dass bei industriell relevanten Raumgeschwindigkeiten oberhalb von $0,5 \text{ h}^{-1}$ nur ein geringer Bruchteil des produzierten Wasserstoffs aus dem Reaktionsraum entfernt wird. Abbildung 9.13 zeigt hierzu den Ethylbenzolumsatzgrad, die Styrolausbeute und die Styrolselektivität in Abhängigkeit der Versuchsdauer bei 580°C und einer WHSV von 1 h^{-1} . Es sind Ergebnisse des Membranreaktors mit Werten eines Experiments in konventioneller Festbettfahrweise verglichen. Die Reaktionsbedingungen waren für beide Varianten identisch. Im Membranreaktor wurde der Spülgasstrom an Stickstoff zwischen 250 und 1600 ml/min variiert. Der Permeatdruck lag im Bereich von 15 - 105 kPa.

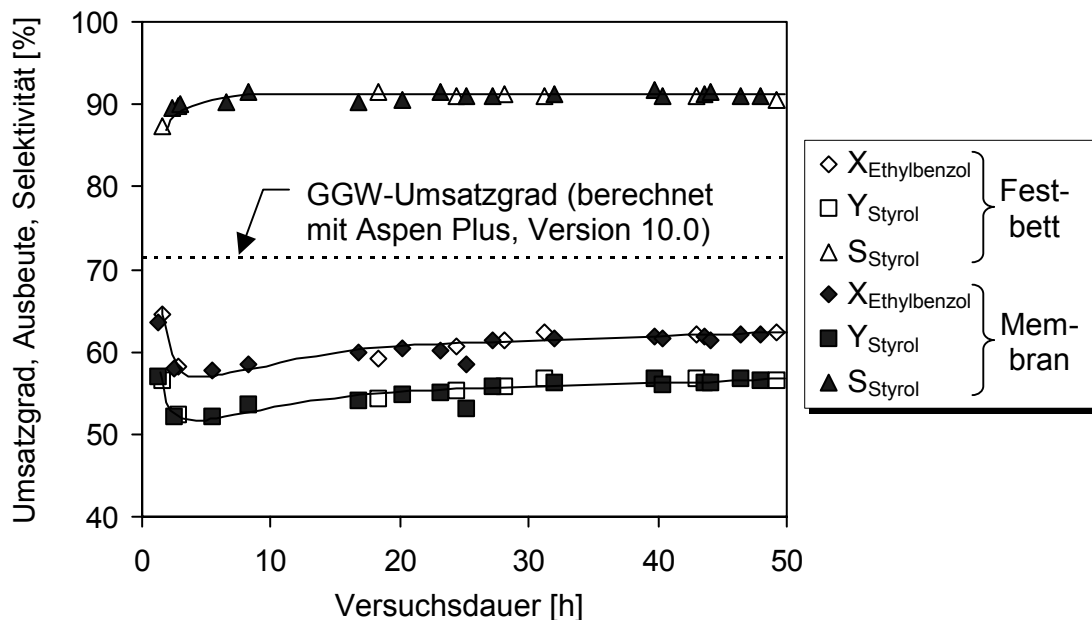


Abb. 9.13: Ethylbenzolumsatzgrad, Styrolausbeute und Styrolselektivität in Abhängigkeit der Versuchsdauer; Vergleich zwischen konventionellem Festbett und Membranreaktor ($T = 580^\circ\text{C}$, $p_{\text{Retentat}} = 110 \text{ kPa}$, $\text{WHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$, $S/O = 2$, $m_{\text{Kat}} = 20 \text{ g}$, $p_{\text{Permeat}} = 15 - 105 \text{ kPa}$, $\dot{V}_{N_2, \text{Permeat}} = 250 - 1600 \text{ ml/min}$, $d_{Pd} \approx 8,5 \mu\text{m}$)

Das Diagramm macht deutlich, dass, entgegen den Erwartungen, die Kurvenverläufe des Umsatzgrads und der Styrolausbeute für beide Betriebsweisen identisch sind. Auch im Membranreaktor liegt der Umsatzgrad mit etwa 62 % nach der Aktivierungsphase merklich unter dem Wert im thermodynamischen Gleichgewicht. Es hat den Anschein, dass die bei diesen Betriebsbedingungen erzielte Wasserstoffabtrennung aus dem Reaktionsraum von bis zu 15 % nicht ausreicht, um die Reaktionsgeschwindigkeit im Membranreaktor entscheidend zu beeinflussen. Die Reaktorleistung wird durch die Wasserstoffpermeationsrate kontrolliert. Dies gilt bei Raumgeschwindigkeiten oberhalb von $0,5 \text{ h}^{-1}$ für den gesamten untersuchten Temperaturbereich von $550 - 600^\circ\text{C}$.

Man erkennt in Abbildung 9.12, dass aufgrund einer niedrigeren Wasserstoffherzeugungsgeschwindigkeit die prozentuale Menge an abgetrenntem Wasserstoff mit abnehmender Raumgeschwindigkeit steigt. Der Einfluss dieser verstärkten Wasserstoffentfernung auf den Ethylbenzolumsatzgrad, die Styrolausbeute und die Styrolselektivität ist in Abbildung 9.14 in Abhängigkeit der WHSV bei 580°C dargestellt. Analog zu Abbildung 9.13 sind Ergebnisse des Membranreaktors mit Werten des Festbettreaktors ohne Wasserstoffabtrennung verglichen.

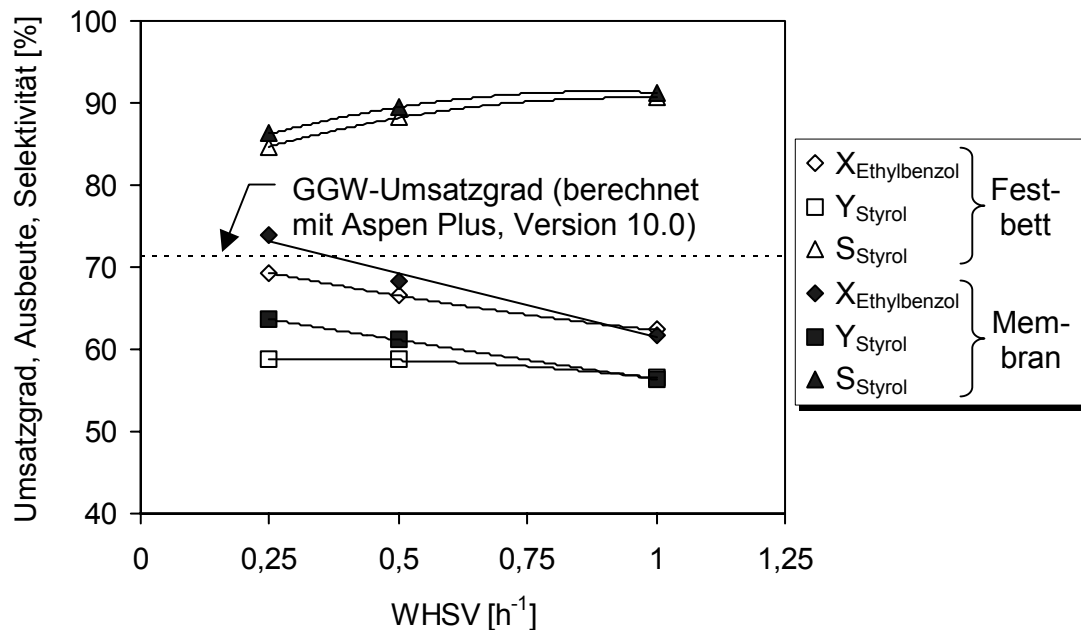


Abb. 9.14: Ethylbenzolumsatzgrad, Styrolausbeute und Styrolselektivität in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit; Vergleich zwischen konventionellem Festbett und Membranreaktor ($T = 580^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Retentat}} = 110 \text{ kPa}$, $S/O = 2$, $m_{\text{Kat}} = 20 \text{ g}$, $p_{\text{Permeat}} = 15 \text{ kPa}$, $\dot{V}_{N_2, \text{Permeat}} = 900 \text{ ml/min}$, $d_{Pd} \approx 8,5 \mu\text{m}$)

Es zeigt sich, dass der Wasserstofffluss durch die eingesetzte Membran bei Raumgeschwindigkeiten unterhalb von $0,5 \text{ h}^{-1}$ ausreichend hoch ist, um Umsatzgrad und Styrolausbeute verglichen mit dem konventionellen Festbett zu steigern. Beispielsweise treten bei einer WHSV von $0,25 \text{ h}^{-1}$, einem Permeatdruck von 15 kPa und einer Spülgasmenge von 900 ml/min etwa 35 % des während der Reaktion entstandenen Wasserstoffs auf die Permeatseite über. Der Umsatzgrad liegt unter diesen Bedingungen im Membranreaktor etwas über dem Wert im thermodynamischen Gleichgewicht, die Styrolausbeute nimmt von ca. 59 % im Festbettreaktor auf etwa 64 % im Membranreaktor zu. Allerdings steigt als Folge der hohen Verweilzeit sowohl im Festbett als auch im Membranreaktor der Anteil an Nebenreaktionen. Es kommt somit zu einer unerwünscht geringen Styrolselektivität. Darüber hinaus bedeuten hohe Verweilzeiten geringe Raum-Zeit-Ausbeuten, so dass die Wirtschaftlichkeit des katalytischen Prozesses mit abnehmender Raumgeschwindigkeit sinkt.

In Abbildung 9.15 ist der zeitliche Verlauf der Wasserstoffpermeation durch zwei in den Dehydrierungsexperimenten eingesetzte Palladium-Aluminiumoxidmembranen mit annähernd

gleicher Palladiumschichtdicke dargestellt. Die Messdaten stammen aus Membranreaktorversuchen bei 580°C, 110 kPa und einem S/O-Verhältnis von 2. Die Triebkraft für die Wasserstoffentfernung wurde durch Spülgasvolumenströme im Bereich von 250 - 1600 ml/min und Permeatdrücke ≤ 105 kPa realisiert.

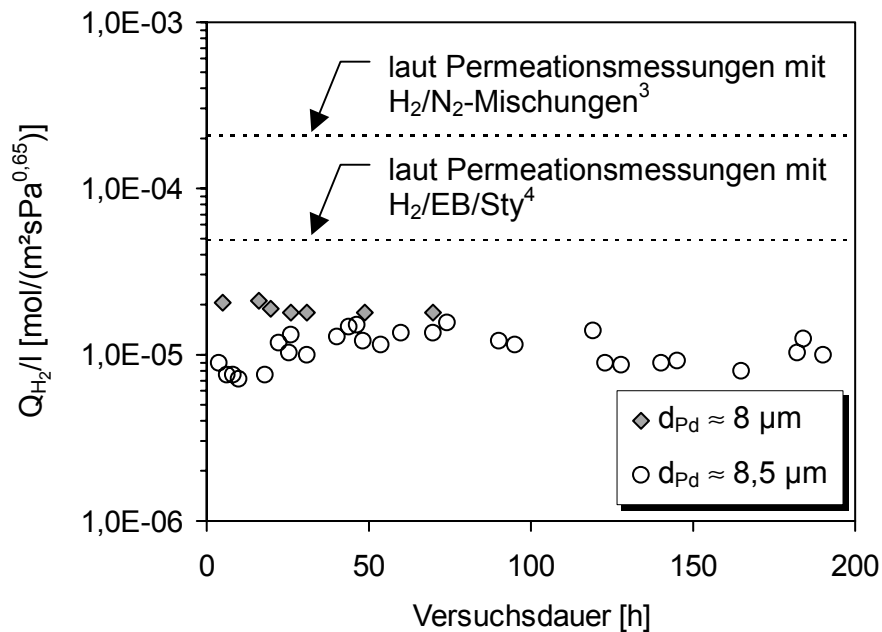


Abb. 9.15: Wasserstoffpermeation durch Palladium-Aluminiumoxidmembranen in Abhängigkeit der Versuchsdauer ($T = 580^\circ\text{C}$, $p_{\text{Retentat}} = 110$ kPa, $WHSV = 0,25 - 1$ h⁻¹, $S/O = 2$, $m_{\text{Kat}} = 20$ g, $p_{\text{Permeat}} = 15 - 105$ kPa, $\dot{V}_{N_2, \text{Permeat}} = 250 - 1600$ ml/min)

Die ermittelten Werte zeigen während der gesamten Versuchsdauer ein relativ konstantes Verhalten. Die auftretenden Schwankungen bewegen sich im Bereich der Messgenauigkeit. Im Rahmen der Dehydrierungsexperimente liegt die Wasserstoffpermeation nicht nur erwartungsgemäß unter den Werten aus separaten Permeationsuntersuchungen mit Wasserstoff/Stickstoff-Mischungen, sondern auch unter dem Niveau der Versuche in denen ein Ethylbenzol/Styrol-Gemisch zudosiert wurde. Ähnlich den Ergebnissen der Permeationsexperimente mit Stickstoff als Spülgas auf der Trägerseite der Membran (siehe Kapitel 7.3.3, Abbildung 7.15), könnte für die erniedrigte Wasserstoffpermeation eine Diffusionshemmung des Wasserstoffs durch Mehrkomponentendiffusion in den Poren des Trägers verantwortlich sein. Im vorliegenden Fall allerdings verursacht durch die Reaktionskomponenten, da sich die Katalysatorschüttung auf der Seite des Membranträgers befand.

Die in den Dehydrierungsversuchen eingesetzten Membranen waren unter den Betriebsbedingungen über den gesamten untersuchten Zeitraum von bis zu 19 Tagen stabil. Im Rahmen der Messgenauigkeit wurde nur Wasserstoff im Permeat detektiert. Eine signifikante Verschlech-

³ $\approx 2,1 \cdot 10^{-4}$ mol/(m²·s·Pa^{0,65}) für eine Palladiumschichtdicke von etwa 8 μm, siehe Kapitel 7.3.1

⁴ $\approx 5,0 \cdot 10^{-5}$ mol/(m²·s·Pa^{0,65}) für eine Palladiumschichtdicke von etwa 8 μm, siehe Kapitel 7.3.5

terung der Trennselektivität, beispielsweise durch Bildung von Defekten in der Palladiumschicht, konnte nicht festgestellt werden. Abbildung 9.16 zeigt die Oberfläche einer Palladium-Aluminiumoxidmembran, die 2 Wochen zur Ethylbenzol-Dehydrierung bei Temperaturen von 550 - 600°C verwendet worden war. Verglichen mit einer Palladium-Kompositmembran unmittelbar nach der Präparation (siehe Kapitel 5.3.2, Abbildung 5.7) ist zwar eine Alterung der Metalloberfläche festzustellen, offensichtliche Poren oder Fehlstellen in der Palladiumschicht sind allerdings nicht zu erkennen.

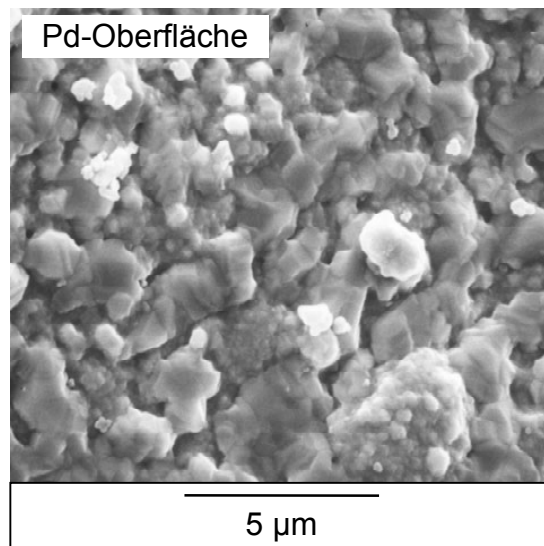


Abb. 9.16: REM-Aufnahme der Pd-Oberfläche einer stromlos beschichteten Pd-Al₂O₃-Membran nach dem Einsatz bei der Ethylbenzol-Dehydrierung

Ein entscheidender Aspekt der heterogen katalysierten Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol ist die hohe Verdünnung des Ethylbenzol-Feeds mit Wasserdampf⁵. Im Membranreaktor ist diese Verdünnung verantwortlich für einen niedrigen Wasserstoffpartialdruck auf der Retentatseite und somit für eine geringe Triebkraft für den Wasserstofftransport durch die Membran. Um den transmembranen Wasserstofffluss zu erhöhen, wurden deshalb Experimente mit verringerter Wassermenge durchgeführt. In Abbildung 9.17 ist der prozentuale Anteil des auf die Permeatseite übergetretenen Wasserstoffs eines Dehydrierungsexperiments in Abhängigkeit des S/O-Verhältnisses dargestellt. Reaktionsbedingungen waren eine Temperatur von 580°C, ein Druck von 110 kPa und eine Raumgeschwindigkeit von 0,5 h⁻¹. Die Palladiumdicke der Membran betrug etwa 8 µm.

Wie dem Diagramm zu entnehmen ist, steigt der Anteil an Wasserstoff auf der Permeatseite mit Reduzierung des Wasseranteils in der Reaktionsmischung, also mit Erhöhung der transmembranen Wasserstoffpartialdruckdifferenz. Allerdings stellte sich in den Experimenten heraus, dass das S/O-Verhältnis nur begrenzt verringert werden kann, um Umsatzgrad- bzw. Ausbeuteverluste zu vermeiden. Dies wird in Abbildung 9.18 am Beispiel der Styrolausbeute als Funktion der Versuchsdauer (nach der Aktivierungsphase) dokumentiert. Im Laufe des

⁵ zu den Aufgaben des Wasserdampfs siehe Kapitel 3.2

Experiments wurde das S/O-Verhältnis durch Verringerung der Wasserdosisierung halbiert. Die Reaktionsbedingungen entsprachen denen des in Abbildung 9.17 dargestellten Versuchs.

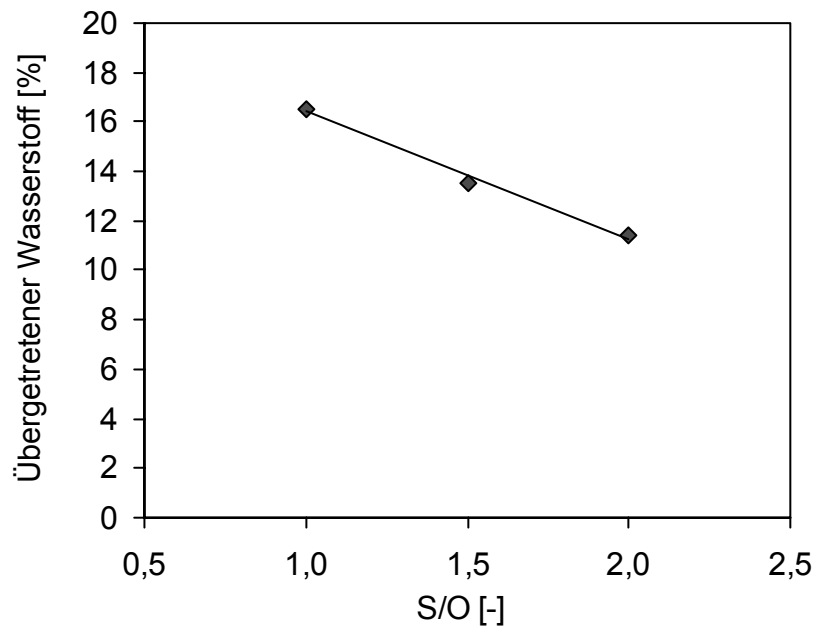


Abb. 9.17: *Prozentualer Anteil des auf die Permeatseite übergetretenen Wasserstoffs als Funktion des S/O-Verhältnisses ($T = 580^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Retentat}} = 110 \text{ kPa}$, $\text{WHSV} = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 20 \text{ g}$, $p_{\text{Permeat}} = 105 \text{ kPa}$, $\dot{V}_{\text{N}_2, \text{Permeat}} = 250 \text{ ml/min}$, $d_{\text{Pd}} \approx 8 \mu\text{m}$)*

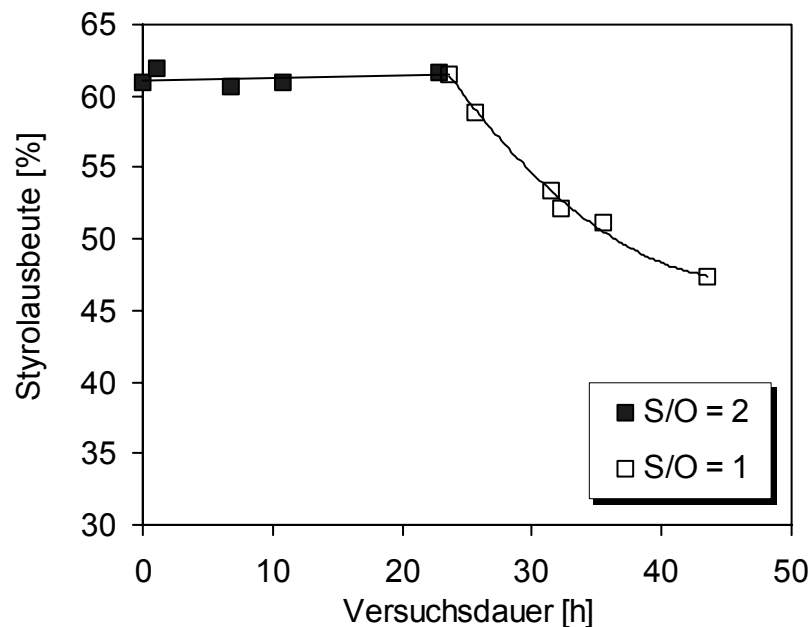


Abb. 9.18: *Styrolausbeute im Membranreaktor als Funktion der Versuchsdauer bei unterschiedlichen S/O-Verhältnissen ($T = 580^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Retentat}} = 110 \text{ kPa}$, $\text{WHSV} = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 20 \text{ g}$, $p_{\text{Permeat}} = 105 \text{ kPa}$, $\dot{V}_{\text{N}_2, \text{Permeat}} = 250 \text{ ml/min}$, $d_{\text{Pd}} \approx 8 \mu\text{m}$)*

Der Kurvenverlauf macht deutlich, dass eine Reduzierung des S/O-Verhältnisses von 2 auf 1 eine erhebliche Abnahme der Styrolausbeute auslöst. Verursacht wird dieser Aktivitätsverlust des Katalysators durch verstärkte Koksablagerungen aufgrund des begrenzten Wasseranteils in der Reaktionsmischung. Infolgedessen war es nicht möglich, den Umsatzgrad oder die Styrolausbeute am eingesetzten Katalysatorsystem durch Senkung der zugesetzten Menge an Wasser signifikant zu steigern.

Eine weitere Möglichkeit, um eine Limitierung des Reaktionssystems durch die Wasserstoffpermeation zu überwinden, ist eine Erhöhung der Membranfläche pro Katalysatorvolumen. Da die Reaktorgeometrie gegeben war, wurde dazu die Katalysatorschüttung mit Inertmaterial vermischt. In Abbildung 9.19 ist der zeitliche Verlauf des Ethylbenzolumsatzgrads, der Styrolausbeute und der Styrolselektivität eines Experiments mit verdünnter Katalysatorschüttung zu sehen. Die Temperatur betrug 580°C bei einem Druck von 110 kPa und einer WHSV von 1 h^{-1} . Das S/O-Verhältnis lag bei 2. Die Palladiumschicht der eingesetzten Kompositmembran war etwa $7\text{ }\mu\text{m}$ dick.

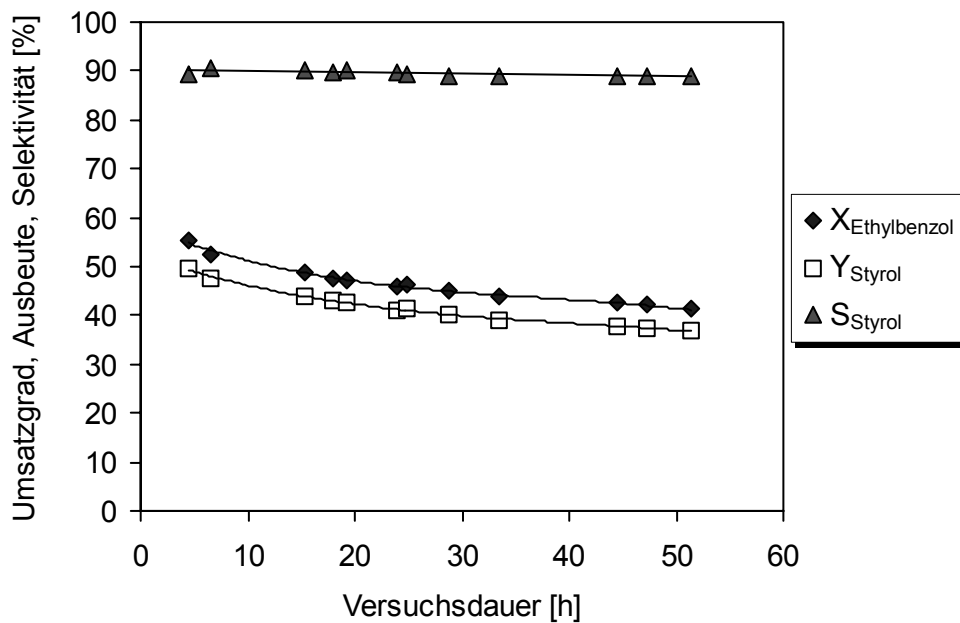


Abb. 9.19: Ethylbenzolumsatzgrad, Styrolausbeute und Styrolselektivität im Membranreaktor in Abhängigkeit der Versuchsdauer ($T = 580^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Retentat}} = 110\text{ kPa}$, $\text{WHSV} = 1\text{ h}^{-1}$, $S/O = 2$, $m_{\text{Kat}} = 4\text{ g}$, Katalysatoranteil der Schüttung: 20 Vol.-%, $p_{\text{Permeat}} = 105\text{ kPa}$, $\dot{V}_{\text{N}_2, \text{Permeat}} = 900\text{ ml/min}$, $d_{\text{Pd}} \approx 7\text{ }\mu\text{m}$)

Im Gegensatz zu den bisherigen Erkenntnissen zeigt sich trotz einer ausreichenden Menge an Wasser in der Reaktionsmischung eine stetige Abnahme des Umsatzgrads und der Styrolausbeute mit zunehmender Betriebszeit. Dieses auf den ersten Blick etwas überraschende Ergebnis ist vermutlich auf den Verlust von Kalium aus der Eisenoxidmatrix des Katalysators zurückzuführen. Der Vorgang beeinträchtigt vor allem bei hoher Inertverdünnung die Katalysatorstabilität. Ausgetragenes Kalium kann sich bei Einsatz einer Katalysatorvollsättung auf

benachbarte Katalysatorpartikel ablagern und steht der Reaktion wieder zur Verfügung. Der tatsächliche Kaliumverlust ist begrenzt, eine Desaktivierung somit nicht messbar. Besteht die Schüttung allerdings vornehmlich aus Inertmaterial, lagert sich das Kalium bevorzugt auf dem Aluminiumoxid ab. Kalium wird so der Katalysatorschüttung entzogen und es kommt zu einem merklichen Abfall der Katalysatoraktivität.

Unterstützt wird diese Vermutung durch die Arbeiten von Quicker [4.33]. In den kinetischen Untersuchungen im Kreislaufreaktor stellte sich heraus, dass der Katalysator nach der Dehydrierung einen geringeren Kaliumgehalt aufwies als vor der Reaktion. Dieser Kaliumverlust war umso ausgeprägter, je mehr Inertmaterial in der Katalysatorschüttung vorhanden war.

Das Ziel, die Wasserstoffpermeation durch Verdünnung des Katalysators mit Inertmaterial zu erhöhen, wurde allerdings in den Experimenten erreicht. Der Anteil des auf die Permeatseite übergetretenen Wasserstoffs betrug bis zu 50 %. Aufgrund der kontinuierlichen Katalysator-desaktivierung war die Membranreaktoreffizienz durch diese Maßnahme jedoch nicht zu steigern.

Als Fazit der Membranreaktorexperimente zur Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol lässt sich ziehen, dass die Effektivität des Membranverfahrens sich erhöhen könnte, wenn bessere Membranen mit einer höheren Wasserstoffpermeation zur Verfügung stünden. Zur Abschätzung des Potenzials eines Membranreaktors, der nicht durch den transmembranen Wasserstofftransport eingeschränkt wird, wurden Simulationsrechnungen durchgeführt. Die Beschreibung des Laborreaktors in der Simulation beruhte dabei auf dem Modell eines einfachen pseudohomogenen Strömungsrohrs bei konstanter Temperatur und konstantem Druck. Basis der Berechnungen war das kinetische Reaktionssystem nach Gleichung 9.20. Zur Vereinfachung wurden radiale Veränderungen vernachlässigt. Die postulierte Membran sollte nur für Wasserstoff durchlässig sein.

In Abbildung 9.20 sind Ergebnisse der Reaktorsimulation dargestellt. In den Diagrammen sind der Umsatzgrad, die Styrolausbeute und die Styrolselektivität in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit für verschiedene Reaktorkonfigurationen aufgetragen. In Anlehnung an die Experimente und die Betriebsparameter des konventionellen Prozesses zur Herstellung von Styrol wurden als Reaktionsbedingungen eine Temperatur von 580°C, ein Druck von 110 kPa und ein S/O-Verhältnis von 2 angenommen. Die Abmessungen des Reaktors in der Simulation entsprachen dem verwendeten Labormembranreaktor.

In Abbildung 9.20 a ist zunächst der Fall eines Festbettreaktors ohne Wasserstoffentfernung als Referenz dargestellt. Dieser Reaktortyp ist geprägt durch ein Maximum der Styrolausbeute im Bereich des Gleichgewichtsumsatzgrads. Industriell relevante Durchsätze bei einer WHSV von 1 - 2 h⁻¹ liefern Styrolselektivitäten über 90 %. Sehr geringe Raumgeschwindigkeiten (d. h. hohe Verweilzeiten) führen zu einer starken Zunahme der Nebenproduktbildung und damit zu sehr niedrigen Styrolselektivitäten.

Abbildung 9.20 b zeigt Ergebnisse für einen Membranreaktor. Die angenommene Permeationsrate der Membran entsprach dem Niveau, das in den Permeationsexperimenten bei Zudosierung von Ethylbenzol und Styrol erreicht wurde (siehe Kapitel 7.3.5). Die Palladiumdicke der postulierten Membran betrug $8,5 \mu\text{m}$. Auf der Permeatseite wurden 5000 ml/min Stickstoff als Spülgas bei Atmosphärendruck eingesetzt. Zusätzlich zum Umsatzgrad, zur Styrolausbeute und zur Styrolselektivität ist im Diagramm noch der Anteil an Wasserstoff aufgetragen, der auf die Permeatseite übertritt.

Wie in den Experimenten führen industriell relevante Durchsätze zu keiner signifikanten Steigerung von Umsatzgrad und Styrolausbeute. Bei einer WHSV von 1 h^{-1} beträgt die berechnete Ausbeute im konventionellen Festbett $59,7 \%$ (Experiment $\approx 56,5 \%$) und im Membranreaktor $59,9 \%$ (Experiment $\approx 56,4 \%$). Dabei werden $5,7 \%$ des entstehenden Wasserstoffs aus dem Reaktionsraum entfernt. Der Abstand zum Festbettreaktor steigt mit zunehmender Wasserstoffabtrennung bei abnehmender Raumgeschwindigkeit. Unter den gewählten Betriebsbedingungen tritt auch im Membranreaktor ein Maximum der Styrolausbeute auf. Dieses liegt mit $66,7 \%$ bei einer WHSV von $0,3 \text{ h}^{-1}$ und einer Wasserstoffabtrennung von 18% geringfügig höher als die maximal zu erreichende Ausbeute im konventionellen Festbett ($Y_{\text{Styrol}} = 64,9 \%$ bei einer WHSV von $0,4 \text{ h}^{-1}$).

Abbildung 9.20 c steht für den Fall eines Membranreaktors, bei dem der produzierte Wasserstoff unmittelbar auf die Permeatseite übertritt ($p_{\text{H}_2, \text{Retentat}} = 0$). Bei hohen Raumgeschwindigkeiten sind auch hier Festbett- und Membranreaktor nahezu identisch. Der Umsatzgrad liegt noch zu weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt, die Effizienz des Membranreaktors ist kinetisch limitiert. Allerdings steigt selbst bei einer WHSV von 1 h^{-1} die Styrolausbeute nur mäßig von $59,7 \%$ im Festbett auf $65,4 \%$ im Membranreaktor. Dies bedeutet, dass die Aktivität des Katalysators bei industriell üblichen Durchsätzen nicht ausreicht, um den Vorteil der vollständigen Unterdrückung der Rückreaktion im idealisierten Membranreaktor auch nutzen zu können. Als weiteres Hemmnis wirkt sich zudem die quadratische Abhängigkeit der Styroladsorption in der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung der Hauptreaktion nach Gleichung 9.20 aus. Durch den höheren Styrolpartialdruck bei vollständiger Wasserstoffentfernung und der damit verstärkten Inhibierung der Reaktionsgeschwindigkeit wird die Effektivität des Membranreaktors zusätzlich reduziert. Aus diesen Gründen führt erst eine weitere Verringerung der Raumgeschwindigkeit zu Umsatzgraden und Styrolausbeuten, die deutlich über den Werten im Festbett liegen. Bei einer WHSV von $0,03 \text{ h}^{-1}$ wird der vollständige Umsatz von Ethylbenzol erreicht. Durch die Abwesenheit von Wasserstoff im Reaktionsraum kommt es dabei nur zu einer geringen Zunahme an Nebenprodukten, die Styrolausbeute steigt deshalb auf 93% . Wie bereits erwähnt wurde, sind geringe Raumgeschwindigkeiten allerdings unerwünscht, da diese mit niedrigen Raum-Zeit-Ausbeuten, d.h. mit einer sinkenden Wirtschaftlichkeit des Verfahrens verbunden sind.

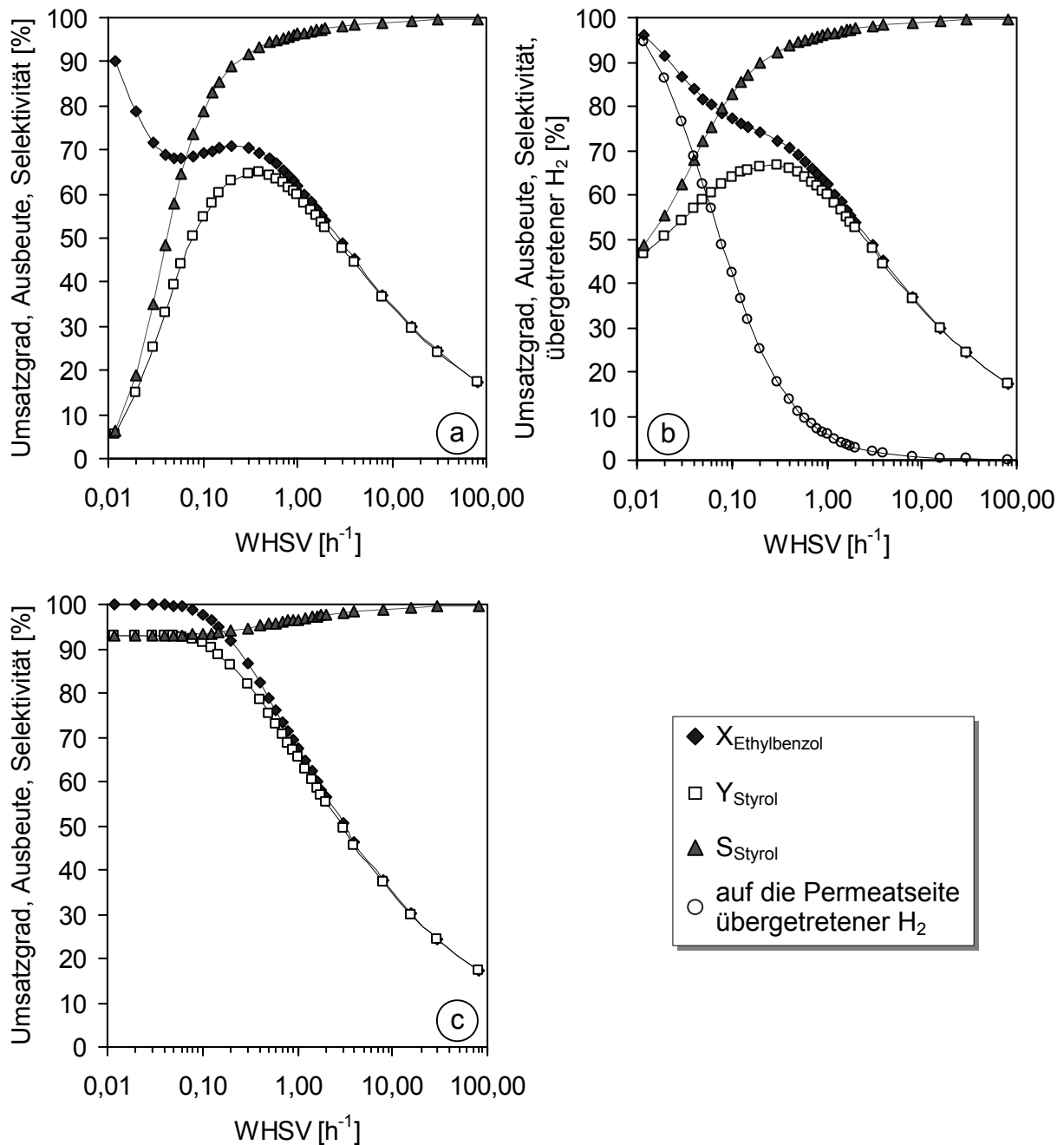


Abb. 9.20: Simulation der Ethylbenzol-Dehydrierung im Labormembranreaktor; Ethylbenzolumsatzgrad, Styrolausbeute, Styrolselektivität und prozentualer Anteil des auf die Permeatseite übergetretenen Wasserstoffs als Funktion der WHSV: a) im konventionellen Festbettreaktor ohne Wasserstoffabtrennung, b) im Membranreaktor bei einer Permeationsrate von $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{0,65})$, c) im idealisierten Membranreaktor bei 100 %-iger Wasserstoffentfernung ($T = 580^\circ\text{C}$, $p_{\text{Retentat}} = 110 \text{ kPa}$, $S/O = 2$, für Fall b) $p_{\text{Permeat}} = 105 \text{ kPa}$, $\dot{V}_{N_2, \text{Permeat}} = 5000 \text{ ml}/\text{min}$, $d_{Pd} \approx 8,5 \mu\text{m}$)

Die Ergebnisse der Simulation machen deutlich, dass selbst ein idealer Membranreaktor, d. h. die totale Wasserstoffentfernung aus dem Reaktionsraum, noch nicht ausreicht, um den Erfolg des Membranreaktorverfahrens zu garantieren. Ebenso spielt das Katalysatorsystem eine entscheidende Rolle. Die Aktivität des Katalysators sollte so groß sein, dass die Geschwindigkeit der Wasserstoffherzeugung äquivalent zur Permeationsgeschwindigkeit ist. Nur so kann sicher-

gestellt werden, dass zu jeder Zeit immer genügend Wasserstoff zur Abtrennung vorhanden ist.

Im vorliegenden Fall tragen beide Aspekte, eine begrenzte Wasserstoffpermeabilität der Membranen und eine mäßige Aktivität des Katalysators, zu den geringen Umsatzgrad- und Ausbeutegewinnen im Membranreaktor bei. Um von den Vorteilen eines Membranreaktorverfahrens deutlich besser profitieren zu können, wären folgende Veränderungen von Vorteil:

- Membranen, die auch unter den Reaktionsbedingungen eine hohe Wasserstoffpermeation aufweisen.
- Ein aktiverer und selektiverer Katalysator, um beispielsweise auch bei Raumgeschwindigkeiten $\leq 0,5 \text{ h}^{-1}$ zufrieden stellende Selektivitäten zu gewährleisten.
- Ein Katalysator, der mit geringerem Wasseranteil auskommt, um die Triebkraft für den transmembranen Wasserstofftransport zu erhöhen.
- Ein modifiziertes Reaktordesign, um die Membranfläche optimal auf das Katalysatorvolumen abzustimmen und um möglichst kurze Wärme- und Stofftransportwege sicherzustellen (z.B. durch Einbringen des Katalysators in den porösen Träger oder Aufbringen einer, der Palladiumschicht gegenüberliegenden, Katalysatorschicht auf der Membran).

9.2 Propan-Dehydrierung

9.2.1 Versuchsanlage

Die Untersuchungen zur heterogen katalysierten Dehydrierung von Propan zu Propen wurden in der in Abbildung 7.2 dargestellten Permeationsanlage durchgeführt (siehe Kapitel 7.1). Dabei diente der Massendurchflussregler für Wasserstoff zur Dosierung von Propan. Wie bei der Ethylbenzol-Dehydrierung befand sich der Katalysator, soweit nicht anders vermerkt, im Ringspalt zwischen der Membran und dem Mantelrohr.

9.2.2 Versuchsdurchführung

In den Membranreaktorexperimenten zur Propan-Dehydrierung kamen stromlos beschichtete Palladium-Aluminiumoxid-Kompositmembranen zum Einsatz. Die Abtrennung des auf die Permeatseite übergetretenen Wasserstoffs erfolgte mit Stickstoff als Spülgas bei einem Druck von 105 kPa im Gleichstrom zur Reaktionsmischung. Zusätzlich wurden Referenzmessungen mit einem dichten Rohr anstelle der Membran durchgeführt. Die Betriebsbedingungen der Versuche sind in Tabelle 9.3 zusammengefasst.

T	550°C
p _{Retentat}	130 kPa
p _{Permeat}	105 kPa
m _{Katalysator}	3, 5, 20 g
d _{Katalysator}	0,8 - 1 mm
$\dot{V}_{\text{C}_3\text{H}_8}$	11, 19, 75 ml/min
$\dot{V}_{\text{N}_2, \text{Permeat}}$	650 ml/min

Tab. 9.3: *Versuchsparameter der Propan-Dehydrierung*

Das Befüllen des Reaktors war identisch mit der Vorgehensweise bei der Ethylbenzol-Dehydrierung (siehe Kapitel 9.1.1). Es kam ein Vollkontaktkatalysator der Linde AG zum Einsatz. Dieser Mischoxidkatalysator bestand im Wesentlichen aus Chromoxid mit verschiedenen Promotoren und α -Aluminiumoxid als Träger. Die Größe des zylindrischen Katalysatorextrudats betrug 5 mm. Durch Zerkleinern und Sieben der Pellets wurde die für die Messungen verwendete Korngrößenfraktion von 0,8 - 1 mm isoliert. Die Katalysatorschüttung wurde teilweise mit Inertmaterial verdünnt (α -Aluminiumoxidkugeln mit einem Durchmesser von 0,8 - 1 mm).

Vor jedem Versuch erfolgte eine Druckprüfung bis 300 kPa, um die Dichtheit der Anlage und der Membran zu kontrollieren. Während der gesamten Aufheizphase wurde die Anlage mit Stickstoff gespült. Die Heizrate betrug 1°C/min. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Stickstoffzufuhr gestoppt und die Dehydrierung mit der Dosierung von Propan gestartet. Retentat und Permeat wurden daraufhin im 15 Minutentakt gaschromatographisch analysiert. Aufgrund von Kohlenstoffablagerungen, die sich während der Reaktion bilden und die eine Desaktivierung des Katalysators verursachen, war die Dauer einer Dehydrierungsphase auf maximal 9 Stunden begrenzt. Im Anschluss an die Dehydrierung wurde der Katalysator mit einem Gemisch aus Stickstoff und synthetischer Luft (Sauerstoffanteil: 2 Vol.-%) bei 500°C über Nacht regeneriert. Dadurch erhielt er seine ursprüngliche Aktivität zurück und stand erneut zur Reaktion bereit. Analog zu den Permeationsmessungen und zur Ethylbenzol-Dehydrierung wurde die Anlage nach Beendigung des Versuchs unter Stickstoff mit 1°C/min auf Umgebungstemperatur abgekühlt.

9.2.3 Produktspektrum

Den Propanumsatzgrad, die Ausbeuten an Propen und Wasserstoff sowie die Propenselektivität eines Experiments in Festbettfahrweise als Funktion der Versuchsdauer zeigt Abbildung 9.21. In Abbildung 9.22 sind entsprechend die gasförmigen Nebenkomponenten dargestellt. Die Berechnung der Ausbeuten von Methan und der C₂-Spezies erfolgte bezüglich Kohlenstoff, d.h. aus einem Mol Propan entstehen 3 Mol Methan oder 2/3 Mol Ethan bzw. Ethen. Die Reaktion fand bei einer Temperatur von 550°C und einem Reaktionsdruck von 130 kPa an einer unverdünnten Katalysatorschüttung statt. Die Raumgeschwindigkeit betrug 0,4 h⁻¹.

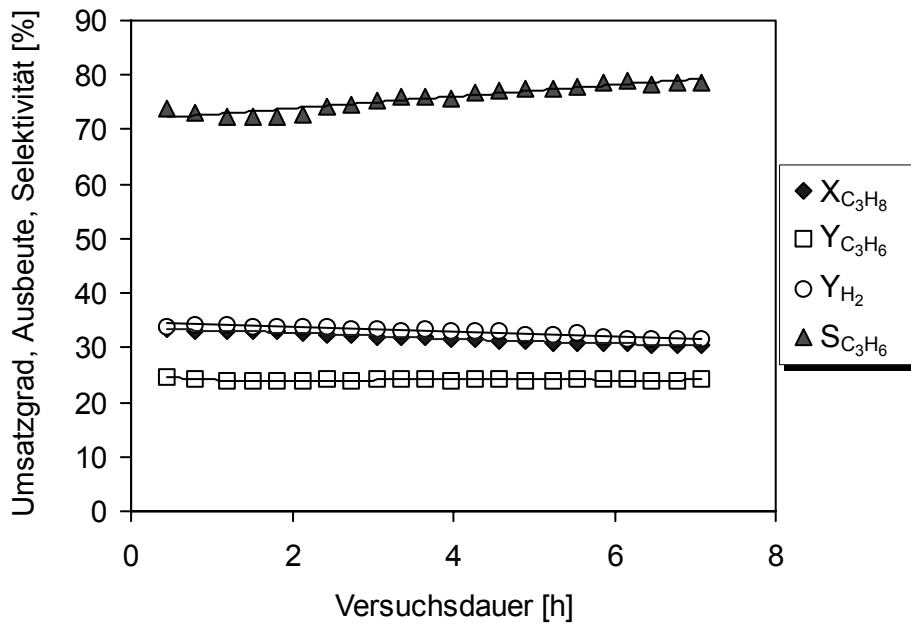


Abb. 9.21: Propanumsatzgrad, Ausbeuten von Propen und Wasserstoff sowie Propenselektivität in Abhängigkeit der Versuchsdauer ($T = 550^\circ\text{C}$, $p = 130 \text{ kPa}$, $WHSV = 0,4 \text{ h}^{-1}$, $m_{Kat} = 20 \text{ g}$)

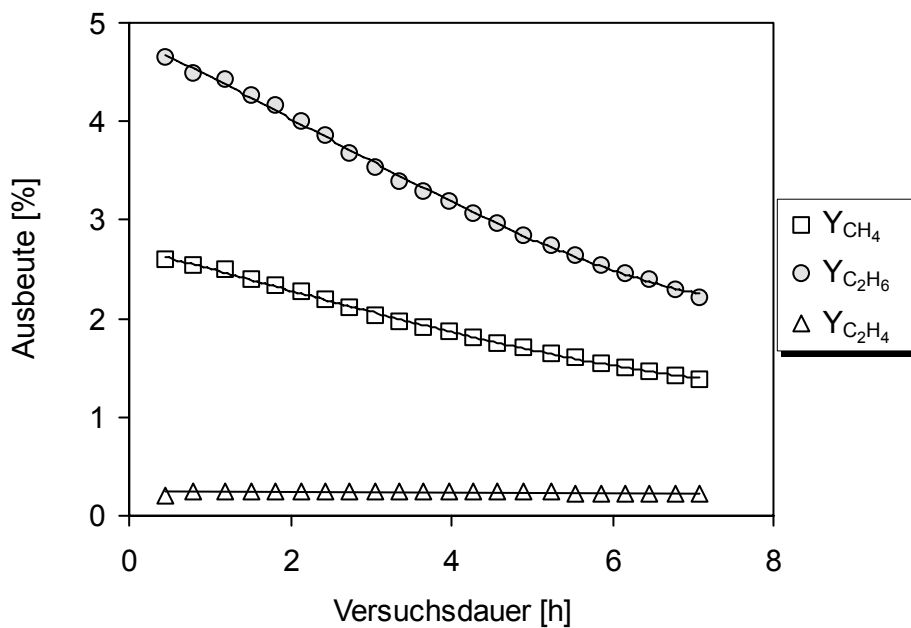


Abb. 9.22: Ausbeuten von Methan, Ethan und Ethen in Abhängigkeit der Versuchsdauer ($T = 550^\circ\text{C}$, $p = 130 \text{ kPa}$, $WHSV = 0,4 \text{ h}^{-1}$, $m_{Kat} = 20 \text{ g}$)

Als gasförmige Produkte entstehen neben Propen und Wasserstoff vor allem Methan und Ethan sowie in geringeren Mengen Ethen. Als fester Rückstand lagert sich Kohlenstoff auf dem Katalysator ab, was zur kontinuierlichen Abnahme der Katalysatoraktivität mit zuneh-

mender Betriebszeit führt. Aufgrund der Koksbildung⁶ ist ein signifikanter Überschuss von Wasserstoff gegenüber Propen zu beobachten.

Bei Betrachtung der Kurvenverläufe in Abbildung 9.21 und 9.22 lässt sich ein gegenüber den Hauptreaktionsprodukten stärker ausgeprägter Rückgang der Nebenproduktbildung feststellen, weshalb die Propenselektivität zunimmt. Einzige Ausnahme ist Ethen, dessen Ausbeute während des Versuchs annähernd konstant bleibt.

Nach Beendigung der Dehydrierung wurde durch Abbrand des abgeschiedenen Kokes und gaschromatographische Analyse der dabei entstehenden Kohlenstoffoxide die integrale Masse an Kohlenstoff, die sich während der Reaktion gebildet hat, ermittelt. In 7 Stunden entstanden 1,8 g Koks. Dies entspricht 1,0 Gew.-% des durchgesetzten Edukts Propan.

9.2.4 Membranreaktorexperimente

Im Gegensatz zur Ethylbenzol-Dehydrierung wird bei der Propan-Dehydrierung kein Wasserdampf zur Stabilisierung des eingesetzten Chromoxidkatalysators benötigt. Dies führt zu einer erheblich größeren Triebkraft für die Wasserstoffpermeation und zu einem niedrigeren Gleichgewichtsumsatzgrad. Beide Aspekte verstärken den potentiellen Vorteil eines Membranverfahrens im Vergleich zur Ethylbenzol-Dehydrierung, weshalb es in den Membranreaktorexperimenten gelang, die Ausbeute des Wunschprodukts Propen über das thermodynamische Gleichgewicht zu steigern. Abbildung 9.23 zeigt hierzu den Propanumsatzgrad, die Ausbeuten an Propen und Wasserstoff sowie die Propenselektivität in Abhängigkeit der Versuchsdauer. In Abbildung 9.24 sind die dazugehörigen Ausbeuten der Nebenkomponenten zu sehen. Die Palladiumschichtdicke der Membran betrug 8 μm . Die Reaktionsbedingungen entsprachen denen des in Abbildung 9.21 und 9.22 dargestellten Versuchs in Festbettfahrweise. Die Triebkraft zur Abtrennung des entstehenden Wasserstoffs wurde durch Stickstoff als Spülgas bei einem Permeatdruck von 105 kPa erzeugt.

Der Vergleich zwischen Membranreaktor und Festbettreaktor macht deutlich, dass der Umsatzgrad und die Ausbeuten von Propen und Wasserstoff im Membranreaktor steigen. Zu Beginn der Reaktion wird mit etwa 32 % eine Propenausbeute erreicht, die sowohl über dem Wert im thermodynamischen Gleichgewicht von 27 % als auch über der Propenausbeute von 24,8 % des Festbettreaktors liegt. Während die Ausbeute an Ethen annäherungsweise unverändert bleibt, sinken die Ausbeuten an Methan und Ethan. Da im Membranreaktor aufgrund der Wasserstoffentfernung ein niedrigerer Wasserstoffpartialdruck herrscht, deutet diese Beobachtung auf eine verlangsamte Hydrogenolyse von Propan hin:



⁶z. B. $\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow 3 \text{C} + 3 \text{H}_2$

Als Folge des geringeren Anteils an Methan und Ethan steigt die Propenselektivität zu Beginn der Reaktion von etwa 74 % im Festbett auf ca. 79 % im Membranreaktor. Eine schneller sinkende Propenausbeute verursacht im Membranreaktor eine kontinuierlich abnehmende Propenselektivität mit zunehmender Betriebszeit. Nach etwa 8 Stunden fallen Umsatzgrad und Propenausbeute nahezu auf das Niveau des konventionellen Festbetts. Dieser Rückgang ist einerseits auf eine erhöhte Verkokung⁷ und damit auf eine beschleunigte Katalysatordeaktivierung, ausgelöst durch die Wasserstoffentfernung, zurückzuführen. Andererseits sinkt mit zunehmender Betriebszeit der Wasserstofffluss durch die Membran. Infolgedessen steigt der Wasserstoffpartialdruck in der Reaktionsmischung und es kommt zu einer verstärkten Rückreaktion. In Abbildung 9.25 und 9.26 ist der Rückgang des transmembranen Wasserstoffflusses dokumentiert. Abbildung 9.25 zeigt die Wasserstoffmolenströme auf der Retentat- und der Permeatseite des Membranreaktors in Abhängigkeit der Versuchsdauer. Als Referenz ist zudem der Wasserstoffmolenstrom des vergleichbaren Festbettversuchs im Diagramm eingetragen. In Abbildung 9.26 ist der zeitliche Verlauf der Wasserstoffpermeation zu sehen.

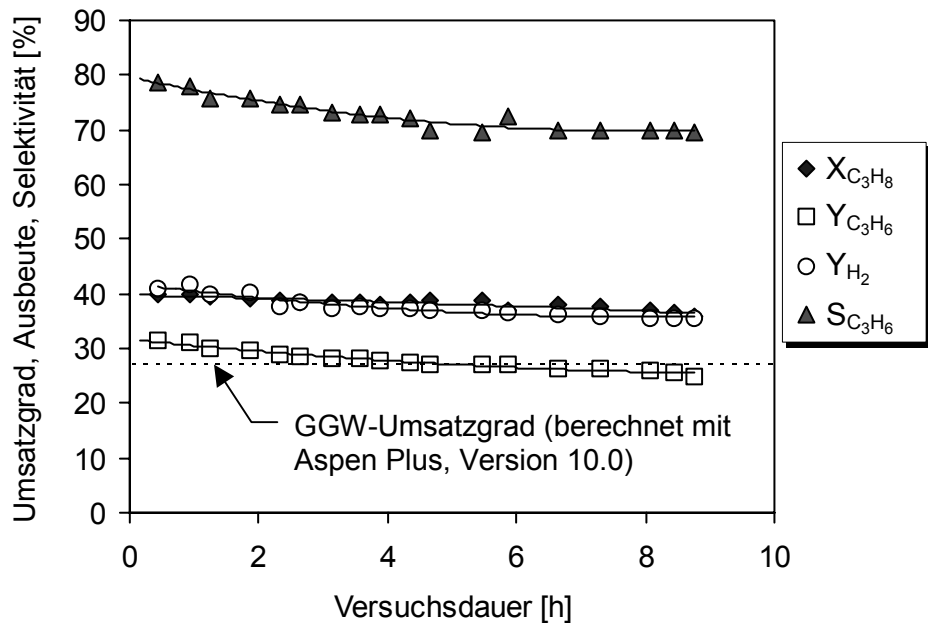


Abb. 9.23: Propanumsatzgrad, Ausbeuten von Propen und Wasserstoff sowie Propenselektivität in Abhängigkeit der Versuchsdauer ($T = 550^\circ\text{C}$, $p_{\text{Retentat}} = 130 \text{ kPa}$, $WHSV = 0,4 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 20 \text{ g}$, $p_{\text{Permeat}} = 105 \text{ kPa}$, $\dot{V}_{N_2, \text{Permeat}} = 650 \text{ ml/min}$, $d_{Pd} \approx 8 \mu\text{m}$)

⁷ 2,2 Gew.-% an durchgesetztem Propan verglichen mit 1,0 Gew.-% im Festbett

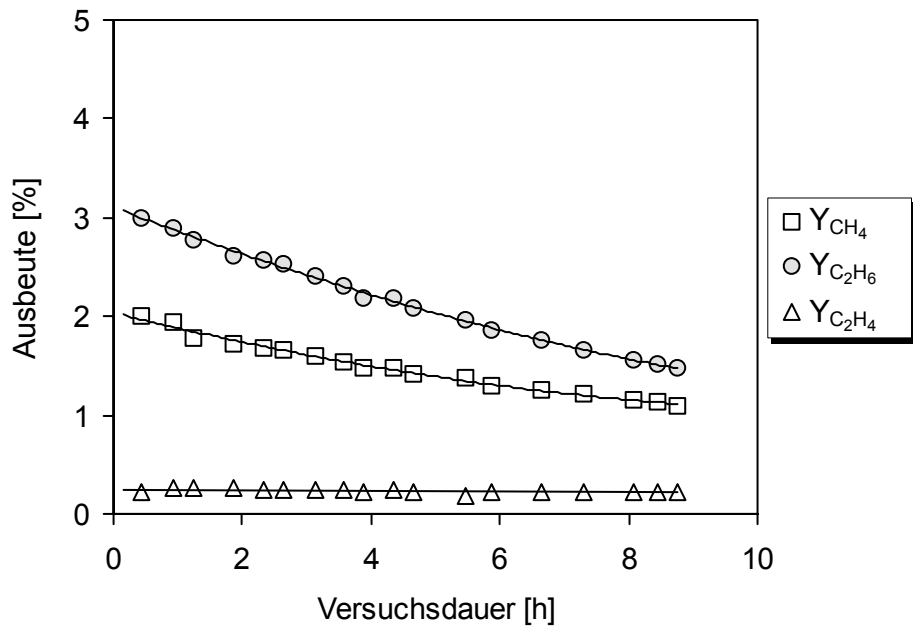


Abb. 9.24: Ausbeuten von Methan, Ethan und Ethen in Abhängigkeit der Versuchsdauer ($T = 550^\circ\text{C}$, $p_{\text{Retentat}} = 130 \text{ kPa}$, $WHSV = 0,4 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 20 \text{ g}$, $p_{\text{Permeat}} = 105 \text{ kPa}$, $\dot{V}_{N_2, \text{Permeat}} = 650 \text{ ml/min}$, $d_{\text{Pd}} \approx 8 \mu\text{m}$)

Abbildung 9.25 macht zunächst nochmals ersichtlich, dass nach Reaktionsstart im Membranreaktor deutlich mehr Wasserstoff entsteht als im Festbettreaktor. Mit zunehmender Betriebszeit verringert sich der Abstand, bis schließlich nach 8 Stunden beide Reaktoren annähernd identische Werte liefern. Zu Beginn der Reaktion finden sich über 50 % des produzierten Wasserstoffs im Permeat wieder. Dieser Anteil nimmt im weiteren Reaktionsverlauf ebenfalls kontinuierlich ab, so dass nach 8 Stunden nur noch 18 % auf die Permeatseite übertreten. Während der gesamten Versuchsdauer konnte außer Wasserstoff keine andere Reaktionskomponente im Permeat detektiert werden, d.h. die Palladiumschicht war unter den gegebenen Betriebsbedingungen stabil.

Die Beeinträchtigung des Wasserstofftransports durch die Membran hat vermutlich zwei Gründe, die beide auf die Entstehung von Koks zurückzuführen sind. Zum Ersten steht unmittelbar nach dem Start der Dehydrierung im gesamten, voll aktiven Katalysatorbett genügend Wasserstoff zur Verfügung, um das Potenzial der Membran zur Wasserstoffabtrennung nahezu auszuschöpfen. Durch die fortschreitende Desaktivierung mit zunehmender Reaktionsdauer verlangsamt sich allerdings die Wasserstoffherzeugungsgeschwindigkeit, so dass vor allem am Anfang der Katalysatorschüttung die Menge an Wasserstoff nicht mehr ausreicht, um die Membranfläche im Eingangsbereich des Reaktors optimal zu nutzen. Darüber hinaus kommen für die abnehmende Wasserstoffpermeation Kohlenstoffabscheidungen auf und in der Membran in Frage, die den Wasserstofffluss zusätzlich behindern.

Dessen ungeachtet wird zu Beginn des Experiments mit $7,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{0,65})$ nicht die nach den Permeationsuntersuchungen mit Propen zu erwartende Wasserstoffpermeation von $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{0,65})$ erreicht. Wie bei der Ethylbenzol-Dehydrierung könnte auch im vor-

liegenden Fall der Wasserstofftransport in den Poren des Membranträgers durch andere Gase verlangsamt worden sein.

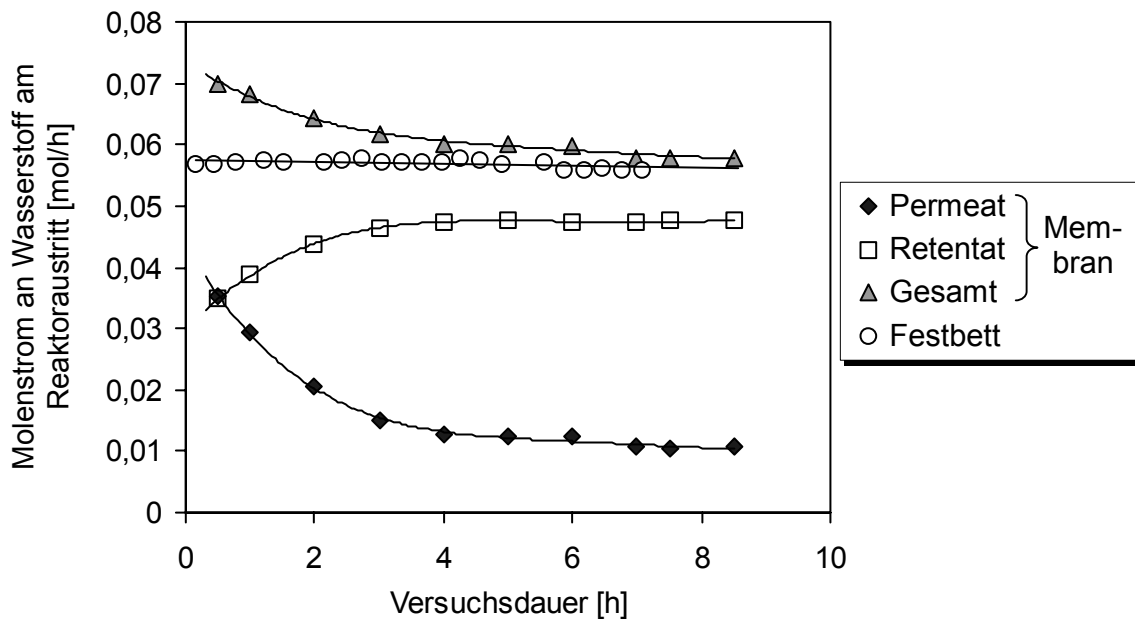


Abb. 9.25: Molenstrom an Wasserstoff am Reaktorausritt in Abhängigkeit der Versuchsdauer ($T = 550^\circ\text{C}$, $p_{\text{Retentat}} = 130 \text{ kPa}$, $WHSV = 0,4 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 20 \text{ g}$, $p_{\text{Permeat}} = 105 \text{ kPa}$, $\dot{V}_{\text{N}_2, \text{Permeat}} = 650 \text{ ml/min}$, $d_{\text{Pd}} \approx 8 \mu\text{m}$)

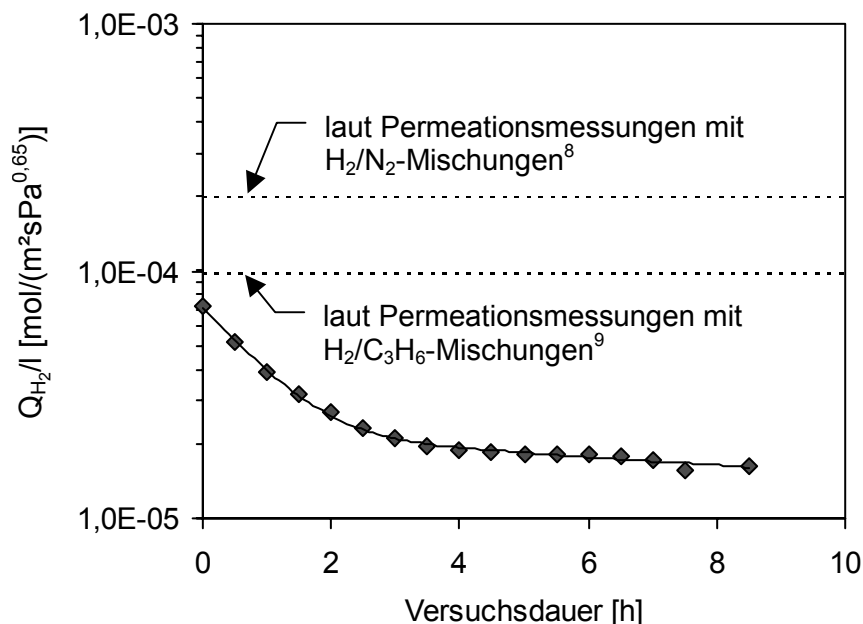


Abb. 9.26: Wasserstoffpermeation durch eine Palladium-Aluminiumoxidmembran in Abhängigkeit der Versuchsdauer ($T = 550^\circ\text{C}$, $p_{\text{Retentat}} = 130 \text{ kPa}$, $WHSV = 0,4 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 20 \text{ g}$, $p_{\text{Permeat}} = 105 \text{ kPa}$, $\dot{V}_{\text{N}_2, \text{Permeat}} = 650 \text{ ml/min}$, $d_{\text{Pd}} \approx 8 \mu\text{m}$)

⁸ $\approx 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{0,65})$ für eine Palladiumschichtdicke von etwa $8 \mu\text{m}$, siehe Kapitel 7.3.1

⁹ $\approx 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{0,65})$ für eine Palladiumschichtdicke von etwa $8 \mu\text{m}$, siehe Kapitel 7.3.5

Im Anschluss an die Dehydrierung wurde der Katalysator mit einem Stickstoff/Sauerstoff-Gemisch bei 500°C über Nacht regeneriert. Dabei kam es zu einer signifikanten Verschlechterung des Trennverhaltens der Membran. Nach der Regeneration konnten bis zu 10 % des eingesetzten Stickstoffs im Permeat nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu den Permeationsexperimenten, in denen die Palladium-Kompositmembranen keine Beeinträchtigung der Trennselektivität in Gegenwart einer Stickstoff/Sauerstoff-Mischung zeigten (siehe Kapitel 7.3.3, Abbildung 7.16), entstanden bei der Regeneration einzelne Defekte in der Palladiumschicht, die anderen Gasen außer Wasserstoff den Durchtritt durch die Membran ermöglichten (siehe Abbildung 9.27). Es hat somit den Anschein, dass der Abbrand von Kohlenstoffablagerungen, z. B. durch lokale Temperaturspitzen, die Stabilität der Membranen negativ beeinflussen kann.

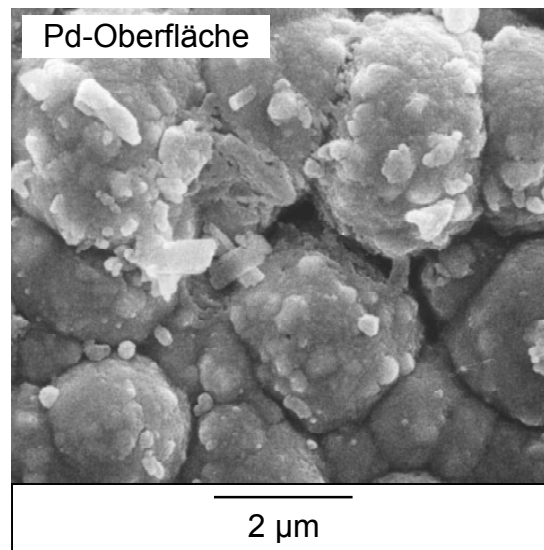


Abb. 9.27: REM-Aufnahme der Pd-Oberfläche einer stromlos beschichteten Pd-Al₂O₃-Membran nach dem Einsatz bei der Propan-Dehydrierung und anschließender Regeneration

Um die Effektivität des Membranreaktors während der Dehydrierung zu steigern, wurde in weiteren Experimenten die Membranfläche pro Katalysatorvolumen erhöht. Wie bei der Ethylbenzol-Dehydrierung wurde dazu die Katalysatorschüttung mit Aluminiumoxidkugeln vermischt. Abbildung 9.28 zeigt den Einfluss dieser Inertverdünnung auf den zeitlichen Verlauf der Propenausbeute. Zum Vergleich ist darüber hinaus die Propenausbeute bei Einsatz der unverdünnten Katalysatorschüttung im Diagramm zu sehen. Die Reaktionsbedingungen waren für beide Fälle identisch. Die Länge der Katalysatorschüttung betrug jeweils 10 cm.

Erwartungsgemäß liegt die Propenausbeute bei Inertverdünnung über den Werten der Katalysatorvollsättung. Sie steigt zu Beginn der Reaktion um 19 % von 32 % auf etwa 38 %. Verantwortlich hierfür ist eine Zunahme des Anteils an abgetrenntem Wasserstoff. Unmittelbar nach Reaktionsstart wurden mehr als 65 % aus dem Reaktionsraum entfernt. Mit zunehmender Betriebszeit führen die Koksablagerungen auch bei Einsatz der verdünnten Katalysatorschüttung zu einer Abnahme des Propanumsatzgrads, der Propenausbeute und der Wasserstoffpermeation.

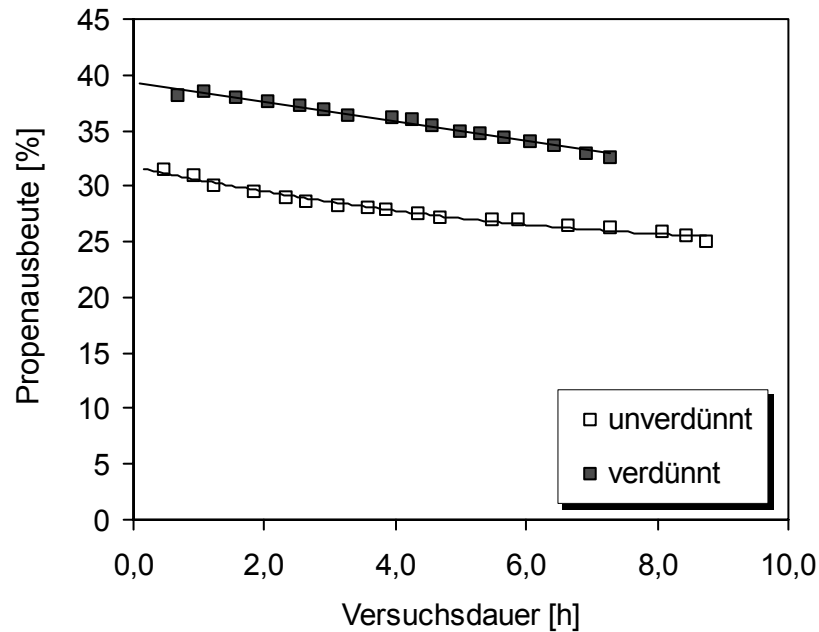


Abb. 9.28: Propenaussbeute im Membranreaktor in Abhängigkeit der Versuchsdauer; Vergleich zwischen verdünnter und unverdünnter Katalysatorschüttung ($T = 550^\circ\text{C}$, $p_{\text{Retentat}} = 130 \text{ kPa}$, $\text{WHSV} = 0,4 \text{ h}^{-1}$, $p_{\text{Permeat}} = 105 \text{ kPa}$, $\dot{V}_{\text{N}_2, \text{Permeat}} = 650 \text{ ml/min}$, unverdünnte Katalysatorschüttung: $m_{\text{Kat}} = 20 \text{ g}$, $d_{\text{Pd}} \approx 8 \mu\text{m}$, verdünnte Katalysatorschüttung: $m_{\text{Kat}} = 5 \text{ g}$, Katalysatoranteil der Schüttung: 25 Vol.-%, $d_{\text{Pd}} \approx 7 \mu\text{m}$)

In einem weiteren Versuch wurde der Dehydrierungskatalysator im Inneren des Membranrohrs eingesetzt ($m_{\text{Kat}} = 3 \text{ g}$). Die Palladiumschicht mit einer Dicke von etwa $9 \mu\text{m}$ befand sich somit im direkten Kontakt mit dem Katalysator und der Reaktionsmischung. Bei 550°C , einer WHSV von $0,4 \text{ h}^{-1}$ und einem Retentatdruck von 130 kPa führte diese Versuchsanordnung zu einer deutlich erhöhten Verkokungsrate, so dass anzunehmen ist, dass die frei zugängliche Palladiumoberfläche zusätzlich katalytisch auf die Koksbildung wirkt. Im Verlauf des Experiments traten zudem verstärkt Kohlenwasserstoffe auf die Permeatseite über. Denkbar wäre, dass bei Kontakt die Palladiumschicht durch den Katalysator mechanisch beschädigt wird oder dass Bestandteile des Katalysators die Stabilität der Membran negativ beeinflussen.

Somit bleibt festzuhalten, dass es in den Membranreaktorexperimenten zur Propan-Dehydrierung gelang, den Umsatzgrad und die Propenaussbeute über das thermodynamische Gleichgewicht zu steigern. Dabei kam es durch die Wasserstoffentfernung zu verstärkten Koksablagerungen. Diese führten zu einer beschleunigten Katalysatordeaktivierung und zu einer Beeinträchtigung des transmembranen Wasserstofftransports. Unter den gewählten Betriebsbedingungen zeigten die eingesetzten Membranen nur eine begrenzte Beständigkeit.

10 Zusammenfassung und Ausblick

In den vergangenen Jahrzehnten konnten sich Membranen und Membranprozesse in den verschiedensten Industriezweigen sehr erfolgreich etablieren. Dies spiegelte sich im Jahr 2000 in einem weltweiten Umsatz mit Membranprodukten von etwa 5 Mrd. US-\$ wider. Mit prognostizierten Zuwachsraten um 10 % pro Jahr liegt das Potenzial der Membrantechnik zudem deutlich über dem Niveau des Weltwirtschaftswachstums [2.3].

Membranen besitzen normalerweise die Aufgabe einer selektiven Auftrennung fluider Gemische. In chemischen Verfahren folgt dieser Schritt meist der Reaktionsstufe. Um die Effizienz zu steigern, bietet sich indes eine Kombination beider Prozessschritte zu einer Einheit, dem Membranreaktor, an. Höhere Ausbeuten, bessere Selektivitäten, geringerer Energieverbrauch und kompaktere Bauform sind einige der Vorteile, die bei synergetischer Kopplung der beiden Prozessschritte in einem einzigen Apparat erreicht werden können. Sie haben dazu beigetragen, dass Membranreaktoren in biotechnologischen Verfahren seit einigen Jahren erfolgreich genutzt werden [1.6, 1.7].

Ein beträchtliches Potenzial wird Membranreaktoren auch industriell bedeutenden katalysierten Reaktionen zugeschrieben. So stehen heutzutage Hydrierungen, Oxidationen oder Dehydrierungen im Mittelpunkt intensiver Forschungsarbeiten. Die Umsetzung dieser Verfahren vom Labor in die Produktion ist bislang allerdings noch nicht gelungen. Ein wesentliches Problem sind die meist harschen Prozessbedingungen der aufgeführten Reaktionssysteme. Im Gegensatz zu Umsetzungen in der Biotechnologie, die überwiegend in wässrigen Systemen unterhalb von 100°C ablaufen, finden katalysierte Reaktionen üblicherweise jenseits von 300°C statt. Hier finden sich noch keine kommerziellen Anbieter auf dem Markt, die Membranen mit ausreichender Stabilität, guter Trennleistung und akzeptablem Preis anbieten.

In der vorliegenden Arbeit wurden palladiumbasierte Kompositmembranen zur heterogen katalysierten Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol und von Propan zu Propen eingesetzt. Durch die selektive Abtrennung des entstehenden Wasserstoffs aus dem Reaktionsraum sollten Umsatzgrad und Ausbeute verglichen mit dem konventionellen Prozess gesteigert werden. Der erste Schwerpunkt lag dabei auf der Präparation und der Charakterisierung geeigneter Membranen. Geforderte Eigenschaften sind neben einer hohen Wasserstoffpermeabilität und -selektivität auch eine ausreichende thermische, mechanische und chemische Beständigkeit. Um diese Ziele zu erreichen, wurden dichte wasserstoffpermeable Palladium- und Palladium/Silber-Schichten auf poröse Mikrofiltrationsmembranen aus Aluminiumoxid und Sintermetall aufgebracht. Mit der stromlosen Abscheidung aus der Flüssigphase, der Elektronenstrahl-Verdampfung und dem Hochgeschwindigkeitsflammspritzen wurden hierzu drei prinzipiell unterschiedliche Beschichtungsverfahren angewandt:

- Mit der stromlosen Abscheidung wurden sowohl die keramischen als auch die metallischen Mikrofiltrationsmembranen fehlerstellenfrei mit Palladium und Palladium/Silber beschichtet. Bei den eingesetzten keramischen Trägern mit einem Porendurchmesser von 100 nm waren Metallschichtdicken von mindestens 3 μm notwendig, um Defekte in der Trennschicht weitgehend auszuschließen. Aufgrund einer raueren Oberfläche und größeren Poren von 500 nm konnten vergleichbar gute Schichtqualitäten auf den metallischen Mikrofiltrationsmembranen erst bei Schichtdicken oberhalb 5 μm erreicht werden.
- Die Elektronenstrahl-Verdampfung führte zu homogenen Schichten mit Dicken zwischen 3 und 12 μm . Aufgrund eines säulenförmigen Schichtaufbaus war es jedoch selbst bei Beschichtungsstärken von 12 μm nicht möglich, die Poren der Membranträger gasdicht zu verschließen.
- Die Experimente zum Hochgeschwindigkeitsflammspritzen konnten das Potenzial dieser Methode zur Herstellung dichter Metallschichten mit Dicken um 20 μm auf porösen Substraten aufzeigen. Es gelang, kompakte und gut haftende Schichten auf den metallischen Trägern abzuscheiden. Eine befriedigende Trennselektivität konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit allerdings nicht erreicht werden.

Bei Einsatz von metallischen Mikrofiltrationsmembranen kommt es bei hoher Temperatur zur Diffusion von Metallatomen zwischen dem Träger und der trennselektiven Schicht, die zu einer deutlichen Verringerung des transmembranen Wasserstoffflusses führen kann. Um die intermetallische Diffusion zu unterbinden, wurden poröse Zwischenschichten aus Aluminiumoxid bzw. yttriumstabilisiertem Zirkonoxid als Diffusionsbarriere auf der Sintermetalloberfläche aufgebracht. Als Beschichtungsverfahren dienen das Magnetron Sputtern und das atmosphärische Plasmaspritzen:

- Mit dem Magnetron Sputtern konnten Keramiksichten von etwa 1 - 3 μm Dicke präpariert werden. Wegen der geringen Dicke konnte die metallische Trägeroberfläche allerdings nicht überall zuverlässig abgedeckt werden, wodurch eine dauerhafte Unterdrückung der intermetallischen Diffusion nicht zu erwarten ist.
- Beim Plasmaspritzen entstanden dagegen sehr kompakte und durchgehende Schichten mit Dicken zwischen 20 und 50 μm , die eine Diffusion von Metallatomen zwischen der Palladiumschicht und dem Membranträger erfolgreich verhinderten.

Nach der Membranpräparation wurden die Trenneigenschaften stromlos hergestellter Membranen in umfangreichen Permeationsexperimenten charakterisiert. Sowohl mit Schichten aus Palladium als auch mit Palladium/Silber-Schichten wurden hierbei hohe transmembrane Wasserstoffflüsse und gute Trennselektivitäten beobachtet. Die Wasserstoffpermeabilität lag nahe bei der intrinsischen Permeabilität des Schichtmaterials.

Die Experimente machten deutlich, dass die Stabilität der Membranen maßgeblich von der Metallschichtdicke und der Temperatur bestimmt wird. Palladium-Kompositmembranen er-

reichten ein langzeitstabiles Trennverhalten bis 650°C nur, wenn die Palladiumdicke wenigstens 7 µm betrug. Fehlstellenfreie Palladiumschichten konnten zwar auch dünner präpariert werden, allerdings führten die zunehmende Betriebszeit und Temperaturen von 400 - 500°C zur Ausbildung von Poren im Palladium. Bei Palladium/Silber-Membranen kam es unabhängig von der Schichtdicke oberhalb von 500°C zur Porenbildung.

In den Permeationsmessungen wurde auch das Trennverhalten der Membranen bei Anwesenheit der wichtigsten Komponenten der Ethylbenzol-Dehydrierung und der Propan-Dehydrierung untersucht. Während Wasser keinen signifikanten Einfluss auf den Wasserstofftransport durch die Membran ausübte, konnten deutlich verringerte Permeationsraten bei Zudosierung von Ethylbenzol und Styrol bzw. Propan und Propen festgestellt werden. Hauptursache war vermutlich die Adsorption der Kohlenwasserstoffe auf der Metalloberfläche, infolgedessen weniger Adsorptionsplätze für Wasserstoff zur Verfügung standen. Am gravierendsten fiel die Minderung bei Zugabe von Styrol aus. Verglichen mit reinem Wasserstoff reduzierte sich der Wasserstofffluss durch die Membran bei Einsatz einer Mischung aus 80 Mol-% Wasserstoff und 20 Mol-% Styrol um etwa 70 %.

Aus konstruktiver Sicht sind für die Anwendung von Metallkompositmembranen in großtechnischen Anlagen metallische Membrangrundkörper von Vorteil. Im Gegensatz zu keramischen Trägern lassen sich Sintermetallmembranen relativ problemlos mit Reaktorbauteilen gasdicht verbinden. Allerdings sind diese im Temperaturbereich von etwa 400 bis ca. 800°C in aufkohlender Atmosphäre anfällig gegen Metal Dusting. Durch diese Korrosionsart zerfällt der Werkstoff in feinen Staub aus Metallpartikeln und Graphit. Während bei der Ethylbenzol-Dehydrierung kein Korrosionsangriff zu erwarten ist, kann Metal Dusting unter den Reaktionsbedingungen der Propan-Dehydrierung am eingesetzten Katalysator durchaus zu einer Zerstörung des Membranträgers führen. Deshalb wurden Korrosionsuntersuchungen an den metallischen Mikrofiltrationsmembranen unter den Betriebsbedingungen der Propan-Dehydrierung durchgeführt. Dabei wurde mit dem Werkstoff 1.4841 ein Edelstahl verwendet, der in konventionellen Rohrbündelanlagen bereits eine zufrieden stellende Beständigkeit gegen Metal Dusting nachweisen konnte. Im Gegensatz hierzu stellte sich in den Experimenten heraus, dass schlecht versinterte Mikrofiltrationsmembranen bei Temperaturen zwischen 550 und 600°C schon nach relativ kurzer Betriebszeit zerstört werden können. Generell ist davon auszugehen, dass die wesentlich größere Oberfläche der porösen Trägerstruktur die Korrosion durch Metal Dusting im Vergleich zu dichten Rohren erheblich erleichtert.

Den Abschluss der vorliegenden Arbeit bildeten Untersuchungen zur Ethylbenzol- und Propan-Dehydrierung. Neben Membranreaktorexperimenten wurden auch kinetische Messungen zur Ethylbenzol-Dehydrierung im Rohrreaktor durchgeführt. Ausgangspunkt war ein von Quicker [4.33] für den auch in dieser Arbeit eingesetzten Katalysator aufgestelltes kinetisches Reaktionsschema. Ziel war zum einen eine bessere Absicherung des Modells für die Beschreibung von Festbett- und Membranreaktoren. Zum anderen sollten offen gebliebene Fragen im bestehenden Modell beantwortet werden. Die Experimente zeigten, dass die Hemmung der Hauptreaktion durch die Adsorption von Styrol mit einem quadratischen Term zu

erfassen ist. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass einfache Potenzansätze ausreichen, um die Hydrodealkylierung von Ethylbenzol zu Toluol bzw. zu Benzol zu beschreiben.

In den Membranreaktorexperimenten zur Ethylbenzol-Dehydrierung konnten Umsatzgrad und Styrolausbeute verglichen mit dem konventionellen Festbett gesteigert werden, allerdings nur bei relativ niedrigen Raumgeschwindigkeiten. So nahm die Styrolausbeute bei 580°C und einer WHSV von 0,25 h⁻¹ von ca. 59 % im Festbettreaktor auf etwa 64 % im Membranreaktor zu. Technisch relevante Durchsätze führten für Festbett- und Membranreaktor zu identischen Werten. Der wesentliche Grund war die zu geringe Wasserstoffpermeation unter diesen Betriebsbedingungen. So konnten bei 580°C und einer WHSV von 1 h⁻¹ maximal 15 % des produzierten Wasserstoffs aus dem Reaktionsraum entfernt werden. Diese Menge genügt nicht, um das Reaktionsgeschehen entscheidend zu beeinflussen.

Die in den Dehydrierungsversuchen eingesetzten Membranen zeigten eine gute Beständigkeit gegenüber den Reaktionsbedingungen. Über den untersuchten Zeitraum von bis zu 3 Wochen konnten bei Temperaturen bis 600°C keine anderen Produkte außer Wasserstoff auf der Permeatseite nachgewiesen werden.

Begleitend zu den Experimenten wurden Simulationsrechnungen auf Basis des modifizierten kinetischen Modells durchgeführt. Die Berechnungen verdeutlichen, dass die Effizienz eines Membranverfahrens nicht nur von den Permeationseigenschaften der Membran abhängt, sondern auch von der Katalysatoraktivität. Nur wenn die Wasserstofferzeugungsgeschwindigkeit vergleichbar zur Permeationsgeschwindigkeit ist, kann das Potenzial eines Membranreaktors optimal ausgenutzt werden.

Der Einsatz von Palladium-Kompositmembranen zur Propan-Dehydrierung führte zu deutlichen Umsatzgrad- und Ausbeutesteigerungen. In diesem Fall wurden zu Beginn der Reaktion Werte über dem thermodynamischen Gleichgewicht erreicht. Die Propenausbeute nahm im Vergleich zum konventionellen Festbett um maximal 50 % zu. Da im Gegensatz zur Ethylbenzol-Dehydrierung kein Wasserdampf der Reaktionsmischung zugegeben wurde, konnten aufgrund der größeren Triebkraft bis zu 70 % des produzierten Wasserstoffs der Reaktion entzogen werden. Durch die Wasserstoffentfernung kam es allerdings zu einer verstärkten Koksbildung und zu einer beschleunigten Katalysatordeaktivierung, so dass mit zunehmender Betriebszeit sowohl der transmembrane Wasserstofffluss als auch der Umsatzgrad- bzw. Ausbeutegewinn abnahmen. Stabilitätsprobleme zeigten die Membranen unter den Regenerationsbedingungen und bei direktem Kontakt der Palladiumschicht mit dem Katalysator. Hier kam es zur Lochbildung in der Metallschicht, infolgedessen sich die Trennselektivität der Membranen signifikant verschlechterte.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass durch den Einsatz palladiumbasierter Kompositmembranen die Effizienz heterogen katalysierter Kohlenwasserstoff-Dehydrierungen verbessert werden kann. Deren Potenzial unter technisch relevanten Betriebsbedingungen erscheint bisher allerdings begrenzt. So sind für signifikante Umsatzgrad- bzw. Ausbeutesteigerungen

vor allem höhere transmembrane Wasserstoffflüsse notwendig. Unter den Prozessbedingungen einer Kohlenwasserstoff-Dehydrierung kann die Wasserstoffpermeabilität der Palladiumschicht jedoch durch Koksablagerungen oder Adsorption der Kohlenwasserstoffe teilweise deutlich beeinträchtigt werden. Hinzu kommt, dass mitunter verdünnte Reaktionsmischungen eingesetzt werden, was eine verminderte Triebkraft für den transmembranen Wasserstofftransport zur Folge hat. Probleme bereitet zudem die thermische Beständigkeit der Kompositmembranen bis 650°C. Beispielsweise können Koksablagerungen zu Fehlstellen in der trennselektiven Schicht führen. Werden metallische Membrangrundkörper verwendet, besteht die Gefahr, dass in aufkohlender Atmosphäre der Membranträger durch Metal Dusting zerstört wird.

Darüber hinaus hängt der Erfolg des Membranreaktorverfahrens in nicht unerheblichem Maße von den Eigenschaften des Katalysators ab. Grundvoraussetzung ist ein Katalysatorsystem, das aktiv genug ist, um genügend Wasserstoff zur Abtrennung bereitzustellen. Zu beachten ist ferner, dass der Effekt einer beschleunigten Reaktionsgeschwindigkeit durch die Wasserstoffentfernung oftmals durch die zunehmende Adsorption der ungesättigten Kohlenwasserstoffe vermindert wird und dass ein verringerter Wasserstoffpartialdruck sich negativ auf die Langzeitstabilität des Katalysators auswirken kann.

Bedenkt man außerdem den Aufwand der Membranpräparation, die fehlende Betriebserfahrung und die hohen Investitionskosten, so wird klar, dass einer technischen Realisierung solcher Verfahren noch viele Hürden entgegenstehen. Ein Einstieg könnte in speziellen Fällen gelingen, wenn durch den Einsatz des Membranreaktors neben einer höheren Ausbeute auch entscheidende Produkt- oder Verfahrensverbesserungen eingeführt werden können. Vorstellbar ist, dass bei Vollumsatz die Abtrennung und Rückführung des nicht umgesetzten Edukts entfällt. Dies würde zu einer deutlichen Kostenersparnis führen, die noch zu leistende Entwicklungsarbeit und die erforderliche Risikobereitschaft zur Einführung einer neuen Technologie rechtfertigen würde.

11 Summary

In the last decades membranes and membrane processes have become more and more important in various industrial sectors. In the year 2000 the worldwide sales volume with membrane products amounted to about 5 billion US-\$. Furthermore, with annual growth rates of about 10 % the potential of membrane technology is higher than the average global economic growth [2.3]. Membranes are conventionally used for the selective separation of fluid mixtures. In technical processes this step mostly follows the chemical reaction. To improve the efficiency, it would be favourable to combine these two steps in one unit, the so-called membrane reactor. Increased yields, better selectivities, lower energy consumption and a compact device are some of the advantages, which can be reached by synergetic combination of reaction and separation in one apparatus. Therefore, membrane reactors are successfully employed in biotechnology applications nowadays [1.6, 1.7].

A considerable potential for membrane processes is also seen in important industrial catalysed reactions (e.g. hydrogenations, dehydrogenations or oxidations). Despite extensive research in this field, the transfer of these processes from lab to industrial scale is not realised so far. A substantial problem are the harsh operating conditions of the listed reactions. In contrast to biotechnology applications, which mostly take place in aqueous solutions below 100°C, catalysed reactions normally require temperatures above 300°C. For these conditions no commercial membranes with sufficient stability, good separation behaviour and acceptable price are available up to now.

In the present work palladium-based composite membranes were used for the heterogeneous catalysed dehydrogenation of ethylbenzene to styrene and of propane to propylene. Due to the selective removal of the generated hydrogen out of the reaction chamber, higher conversion and olefin yield should be obtained in comparison with the conventional packed bed reactor in which the conversion is limited because of the thermodynamic equilibrium. A first main focus was the preparation and characterisation of suitable membranes. Required properties for the membranes are good hydrogen permeability paired with good selectivity as well as sufficient thermal, mechanical and chemical stability. To reach these objectives, dense palladium and palladium/silver layers were coated on asymmetric porous tubular alumina or sintered metal membranes. With electroless plating, electron beam evaporation and high velocity oxy-fuel flame spraying three different plating technologies were investigated.

The most promising results were obtained by electroless plating. With this technique the alumina as well as the sintered metal tubes were coated reproducibly with palladium and palladium/silver layers. On the alumina substrates (pore size = 100 nm) a thickness of the metal film of at least 3 µm was necessary to create a defect-free layer. Due to a rougher surface and

bigger pores (pore size \approx 500 nm) a metal layer of at least 5 μm was needed to reach comparable quality on the sintered metal tubes.

In the case of sintered metal as membrane support, temperatures above approximately 450°C lead to a diffusion of metal atoms between the support and the hydrogen selective layer. Thus, the hydrogen flow through the membrane is decreased. To avoid this intermetallic diffusion, porous intermediate layers (alumina or yttrium-stabilised zirconia) were coated on the surface of the sintered metal tubes as diffusion barrier. Magnetron sputtering and atmospheric plasma spraying were used as plating techniques. With the magnetron sputtering only very thin ceramic layers ($< 3 \mu\text{m}$) were prepared. Therefore, it was not possible to avoid the intermetallic diffusion permanently. In contrast, plasma sprayed layers with thicknesses of about 20 - 50 μm successfully prevent the interdiffusion of the metal atoms.

After membrane preparation the separation behaviour of electroless plated membranes was studied in extensive permeation experiments. Both membranes with a palladium layer as well as with a palladium/silver layer showed high hydrogen permeability combined with good selectivity. However, the experiments pointed out that the long-term stability of the membranes is significantly influenced by the thickness of the metal layer and the temperature. A stable permeation behaviour up to 650°C is only achieved at a thickness of at least 7 μm . Thinner layers lead to pores in the hydrogen selective metal at temperatures above approximately 500°C. The experiments also showed that the permeation rate is significantly reduced in the presence of hydrocarbons (ethylbenzene, styrene, propane, propylene).

According to the construction design, composite membranes based on sintered metal are more suitable for industrial scale applications. In contrast to ceramics, a gastight connection between a metal support and further components of the reactor can be realised without severe problems. Sintered metal is however vulnerable to metal dusting at temperatures between 400 and 800°C in atmospheres with high carbon activity. This kind of corrosion leads to the decomposition of the material turning it into dust composed of fine particles of metal and carbon. Although no corrosion is expected under the reaction conditions of the ethylbenzene dehydrogenation, metal dusting can destroy the sintered metal support during the propane dehydrogenation. Therefore, corrosion tests were conducted under the operating conditions of the propane dehydrogenation. For these measurements a stainless steel (1.4841) was used which already showed a satisfying resistance against metal dusting in a conventional pilot plant. In contrast to this, the experiments pointed out that poorly sintered metal membranes are destroyed at temperatures between 550 and 600°C. It can be assumed that the reason for the occurrence of metal dusting is the significantly higher surface of the porous structure compared to massive tubes.

Finally, the present work deals with the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene and propane to propylene. Apart from experiments in a packed bed membrane reactor, kinetic measurements for the ethylbenzene dehydrogenation were conducted.

The use of palladium composite membranes for the ethylbenzene dehydrogenation results in higher conversion and styrene yield compared to the conventional packed bed reactor, but only at low space velocities. The styrene yield increased from 59 % (packed bed) to 64 % (membrane reactor) at 580°C and at a space velocity of 0,25 h⁻¹ (WHSV). At technical relevant flow rates (WHSV > 0,5 h⁻¹) the packed bed and the membrane reactor showed comparable results. The main reason for this observation was the limited hydrogen flow through the membrane under these reaction conditions. At 580°C and at a space velocity of 1 h⁻¹ (WHSV) the maximum removal of the generated hydrogen was only 15 %. This value is too low to have a measurable effect on the reaction progress. However, the membranes employed in the experiments showed a good stability. During the experiments (duration: up to 3 weeks, temperatures: up to 600°C) only hydrogen was detected in the permeate.

In addition to these experiments, simulation calculations were carried out. The calculations point out that the efficiency of a membrane process is not only a function of the membrane permeation characteristics but also of the catalyst activity. The potential of a membrane reactor can only be used in an optimal manner if the hydrogen generation rate is comparable to the permeation rate.

The use of palladium composite membranes for the propane dehydrogenation leads to a significant increase of conversion and propylene yield. At the beginning of the reaction, values higher than the thermodynamic equilibrium could be reached. In comparison with the corresponding conventional packed bed reactor results a maximum increase of propylene yield above 50 % was observed. Because of the high driving force (in contrast to the ethylbenzene dehydrogenation no water vapour was added to the feed), up to 70 % of the produced hydrogen could be removed out of the reaction chamber. However, the hydrogen removal caused a stronger coking and hence a faster catalyst deactivation. With increasing operating time the hydrogen permeation as well as the conversion and the propylene yield declined. Furthermore, the membranes were not stable under regeneration conditions and when the catalyst was in direct contact with the palladium layer. In these cases, pores were formed in the metal layer and the hydrogen selectivity of the membrane was lost.

Summarizing the results, it can be stated that the use of palladium composite membranes can increase the efficiency of heterogeneous catalysed hydrocarbon dehydrogenations. However, the potential under technical relevant operating conditions seems to be limited. For a significant increase in conversion and olefin yield, membranes with high hydrogen permeability and selectivity are needed. In addition, the performance of a membrane reactor process does not only depend on the permeation behaviour of the employed membranes. The basic requirement for a significant increase of the overall reaction rate is also that the generation rate of the produced hydrogen is in the same order as the permeation rate through the membrane.

Literaturverzeichnis

- [1.1] J.N. Armor, Membrane catalysis: where is it now, what needs to be done?, *Catalysis Today*, 25 (1995) 199
- [1.2] V.M. Gryaznov, Membrane catalysis, *Catalysis Today*, 51 (1999) 391
- [1.3] H.P. Hsieh, *Inorganic Membranes for Separation and Reaction*, Elsevier, Amsterdam, 1996
- [1.4] G. Saracco, V. Specchia, Catalytic Membrane Reactors: Present Experience and Future Opportunities, *Catalysis Reviews - Science & Engineering*, 36 (1994) 304
- [1.5] A. Julbe, D. Farrusseng, C. Guizard, Porous ceramic membranes for catalytic reactors - overview and new ideas, *Journal of Membrane Science*, 181 (2001) 3
- [1.6] S.P. Nunes, K.V. Peinemann, *Membrane Technology in the Chemical Industry*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2001
- [1.7] K. Scott, *Handbook of Industrial Membranes*, 2. Auflage, Elsevier, Oxford, 1998
- [1.8] S. Tennison, Current hurdles in the commercial development of inorganic membrane reactors, *Membrane Technology*, 128 (2000) 4
- [1.9] Proc. 4th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, Zaragoza, 2000
- [1.10] Proc. 5th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, Dalian, 2002
- [1.11] Proc. 6th International Congress on Inorganic Membranes, Montpellier, 2000
- [1.12] Proc. 7th International Congress on Inorganic Membranes, Dalian, 2002
- [2.1] E. Staude, *Membranen und Membranprozesse - Grundlagen und Anwendungen*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1992
- [2.2] P. Grassmann, F. Widmer, H. Sinn, *Einführung in die thermische Verfahrenstechnik*, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, 1997

- [2.3] K. Fischer, U. Kragl, B. Ondruschka, Trendbericht Technische Chemie 2000, Nachrichten aus der Chemie, 49 (2001) 382
- [2.4] W.J. Koros, G.K. Fleming, Membrane-based gas separation, Journal of Membrane Science, 83 (1993) 1
- [2.5] M.K. Turner, Effective Industrial Membrane Processes: Benefits and Opportunities, Elsevier, London, 1991
- [2.6] M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991
- [2.7] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.M. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, Recommendations for the characterization of porous solids, Pure and Applied Chemistry, 66 (1994) 1739
- [2.8] F. Keil, Diffusion und Chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse, Springer-Verlag, Berlin, 1999
- [2.9] J.C.S. Wu, T.E. Gerdes, J.L. Pszczolkowski, R.R. Bhave, P.K.T. Liu, Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene using commercial Membranes as Reactors, Separation Science and Technology, 25 (1990) 1489
- [2.10] A. Mersmann, Stoffübertragung, Springer-Verlag, Berlin, 1986
- [2.11] J.R. Welty, C.E. Wicks, R.E. Wilson, Fundamentals of momentum, heat and mass transfer, 3. Auflage, John Wiley & Sons, New York, 1984
- [2.12] H. Weyten, K. Keizer, A. Kinoo, J. Luyten, R. Leysen, Dehydrogenation of Propane Using a Packed-Bed Catalytic Membrane Reactor, AIChE Journal, 43 (1997) 1819
- [2.13] A. Tavolaro, E. Drioli, Zeolite Membranes, Advanced Materials, 11 (1999) 975
- [2.14] J. Coronas, J. Santamaria, Separations using zeolite membranes, Separation and Purification Methods, 28 (1999) 127
- [2.15] R.M. de Vos, H. Verweij, High-Selectivity, High-Flux Silica Membranes for Gas Separation, Science, 279 (1998) 1710
- [2.16] M.S. Strano, H.C. Foley, Synthesis and Characterization of Catalytic Nanoporous Carbon Membranes, AIChE Journal, 47 (2001) 66

- [2.17] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996
- [2.18] S. Chen, H. Sato, Fast ionic conductors, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 5 (1987) 315
- [2.19] R. Prasad, Ceramic membranes for syngas production, *Proc. Eurogas'99*, Bochum, 1999
- [2.20] V.M. Gryaznov, Hydrogen-permeable palladium membrane catalysts. An aid to the efficient production of ultra pure chemicals and pharmaceuticals, *Platinum Metals Review*, 30 (1986) 68
- [2.21] N.M. Peachy, R.C. Snow, R.C. Dye, Composite Pd/Ta membranes for hydrogen separation, *Journal of Membrane Science*, 111 (1996) 123
- [2.22] R.E. Buxbaum, T.L. Marker, Hydrogen transport through non-porous membranes of palladium-coated niobium, tantalum and vanadium, *Journal of Membrane Science*, 85 (1993) 29
- [2.23] T. Graham, On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 156 (1866) 399
- [2.24] G. Alefeld, J. Völkl, *Hydrogen in Metals I - Basic Properties*, Volume 28 of *Topics in Applied Physics*, Springer-Verlag, Berlin, 1978
- [2.25] G. Alefeld, J. Völkl, *Hydrogen in Metals II - Application-Oriented Properties*, Volume 29 of *Topics in Applied Physics*, Springer-Verlag, Berlin, 1978
- [2.26] F.A. Lewis, Hydrogen in Palladium and Palladium Alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*, 21 (1996) 461
- [2.27] J.B. Hunter, Silver-palladium film for separation and purification of hydrogen, US 2,773,561, 1956
- [2.28] A.G. Knapton, Palladium Alloys for Hydrogen Diffusion Membranes - A Review of High Permeability Materials, *Platinum Metals Review*, 21 (1977) 44
- [2.29] D.T. Hughes, I.R. Harris, Hydrogen Diffusion Membranes based on some Palladium-Rare Earth Solid Solution Alloys, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 117 (1979) 697

- [2.30] R.B. McBride, D.L. McKinley, A new hydrogen recovery route, *Chemical Engineering Progress*, 61 (1965) 81
- [2.31] Palladium Membrane Hydrogen Purifiers: "Outside-In or Inside-Out" Flow - Which Design is Best for Compound Semiconductors?, *Technical Bulletin O303*, Johnson Matthey, März 2003
- [2.32] A.C. Makrides, M.A. Wright, D.N. Jewett, Separation of hydrogen by permeation, US 3,350,846, 1967
- [2.33] D.J. Edlund, J. McCarthy, The relationship between intermetallic diffusion and flux decline in composite-metal membranes: implications for achieving long membrane lifetime, *Journal of Membrane Science*, 107 (1995) 147
- [2.34] R.E. Buxbaum, A.B. Kinney, Hydrogen Transport through Tubular Membranes of Palladium-Coated Tantalum and Niobium, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 (1996) 530
- [2.35] S. Uemiya, State-of-the-Art of supported metal membranes for gas separation, *Separation and Purification Methods*, 28 (1999) 51
- [2.36] R. Dittmeyer, *Membranreaktorkonzepte in der heterogenen Katalyse*, Habilitationsschrift, Universität Erlangen-Nürnberg, 2001
- [2.37] R.M. Barrer, *Diffusion in and through Solids*, Cambridge University Press, London, 1951
- [2.38] G.D. Berkheimer, R.E. Buxbaum, Hydrogen pumping with palladium membranes, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 3 (1985) 412
- [2.39] W.J. Koros, Y.H. Ma, T. Shimidzu, Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendation 1996), *Journal of Membrane Science*, 120 (1996) 149
- [2.40] R.C. Hurlbert, J.O. Konecny, Diffusion of Hydrogen through Palladium, *Journal of Chemical Physics*, 34 (1961) 655
- [2.41] A.J. Rosset, Diffusion of Hydrogen through Palladium Membranes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (1960) 525
- [2.42] J. Shu, B.P.A. Grandjean, A. van Neste, S. Kaliaguine, Catalytic Palladium-based Membrane Reactors: A Review, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69 (1991) 1036

- [3.1] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Volume 5, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1997
- [3.2] F. Cavani, F. Trifiro, Alternative processes for the production of styrene, Applied Catalysis A: General, 133 (1995) 219
- [3.3] L.F.L. Delorme, F.M.M. Cerejo, J.F. Grootjans, Process for the catalytic dehydrogenation of hydrocarbons, EP 0 403 462, 1990
- [3.4] J.N. Michaels, C.G. Vayenas, Kinetics of Vapor-Phase Electrochemical Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene, Journal of Catalysis, 85 (1984) 477
- [3.5] O. Watzenberger, E. Ströfer, A. Anderlohr, Instationär-oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol, Chemie Ingenieur Technik, 71 (1999) 150
- [3.6] Recently released CMAI's 2003 World Styrene Analysis indicates an industry up-cycle is on the horizon, Pressemitteilung der Chemical Market Associates Inc., Januar 2003
- [3.7] T. Hirano, Active phase in potassium-promoted iron oxide catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene, Applied Catalysis, 26 (1986) 81
- [3.8] D.L. Williams, Styrene Catalysts. Past, Present and Future, AIChE Meeting, New Orleans, 1988
- [3.9] D.H. James, W.M. Castor, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Styrene, Band A25, 5. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1994
- [3.10] K. Weissemel, H.J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, 4. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1994
- [3.11] CMAI completes World Propylene Supply Study, Pressemitteilung der Chemical Market Associates Inc., November 2001
- [3.12] CMAI 2003 World Light Olefins Analysis addresses key questions regarding future recovery of light olefins industry, Pressemitteilung der Chemical Market Associates Inc., März 2003
- [3.13] Lurgi bekommt Großauftrag in Spanien, Pressemitteilung der Lurgi AG, Mai 2000
- [3.14] Basell signs agreement for new PP joint venture in Saudi Arabia, Pressemitteilung der Basell AG, Juni 2001

- [3.15] D. Sanfilippo, F. Buonomo, G. Fusco, M. Lupieri, I. Miracca, Fluidized Bed Reactors for Paraffins Dehydrogenation, *Chemical Engineering Science*, 47 (1992) 2313
- [3.16] P.R. Pujado, B.V. Vora, Make C₃-C₄ olefins selectively, *Hydrocarbon Processing*, 69 (1990) 65
- [3.17] F. Cavani, F. Trifiro, Skillful matching of chemistry and engineering in catalytic dehydrogenation of low-molecular-weight paraffins, *La Chimica Industria*, 76 (1994) 708
- [3.18] D. Sanfilippo, Dehydrogenation in a fluidized bed: An East-West collaboration, *Chemtech*, 25 (1993) 35
- [3.19] H. Bölt, H. Zimmermann, Linde AG - Dehydrogenation Process for Propane and Isobutane, *AIChE Spring Meeting*, Houston, 1991
- [4.1] T.T. Tsotsis, A.M. Champagnie, R.G. Minet, P.K.T. Liu, Catalytic membrane reactors, in A. Becker, B. Pereira, *Computer Aided Design of Catalysis*, Chapter 12, Marcel Dekker, New York, 1993
- [4.2] H.N. Chang, S. Furusaki, Membrane Bioreactors: Present and Prospects, *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 44 (1991) 27
- [4.3] H.P. Hsieh, Inorganic Membrane Reactors, *Catalysis Reviews - Science & Engineering*, 33 (1991) 1
- [4.4] K.K. Sirkar, P.V. Shanbhag, A.S. Kovvali, Membrane in a Reactor, A Functional Perspective, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (1999) 3715
- [4.5] J.G. Sanchez Marcano, T.T. Tsotsis, *Catalytic Membranes and Membrane Reactors*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2002
- [4.6] K. Daub, Entwicklung einer katalytischen Membran für die Nitratreduktion in Trinkwasser, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, 2000
- [4.7] S. Mota, S. Miachon, J.C. Volta, J.A. Dalmon, Membrane reactor for selective oxidation of butane to maleic anhydride, *Catalysis Today*, 67 (2001) 169
- [4.8] R. Mallada, M. Menendez, J. Santamaria, Use of membrane reactors for the oxidation of butane to maleic anhydride under high butane concentrations, *Catalysis Today*, 56 (2000) 191

- [4.9] R. Mallada, M. Pedernera, M. Menendez, J. Santamaria, Synthesis of Maleic Anhydride in an Inert Membrane Reactor. Effect of Reactor Configuration, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 (2000) 620
- [4.10] S. Niwa, M. Eswaramoorthy, J. Nair, A. Raj, N. Itoh, H. Shoji, T. Namba, F. Mizukami, A One-Step Conversion of Benzene to Phenol with a Palladium Membrane, *Science*, 295 (2002) 105
- [4.11] B. Neumann, E. Futterer, Verbesserung von Selektivität und Ausbeute chemischer Reaktionen durch Membranreaktoren, *Chemie Ingenieur Technik*, 9 (1995) 1135
- [4.12] N. Itoh, A Membrane Reactor Using Palladium, *AIChE Journal*, 33 (1987) 1576
- [4.13] T.M. Moustafa, S.S.E.H. Elnashaie, Simultaneous production of styrene and cyclohexane in an integrated membrane reactor, *Journal of Membrane Science*, 178 (2000) 171
- [4.14] B.K. Abdalla, S.S.E.H. Elnashaie, A membrane reactor for the production of styrene from ethylbenzene, *Journal of Membrane Science*, 85 (1993) 229
- [4.15] B.K. Abdalla, S.S.E.H. Elnashaie, Catalytic Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene in Membrane Reactors, *AIChE Journal*, 40 (1994) 2055
- [4.16] B.K. Abdalla, S.S.E.H. Elnashaie, Fluidized bed reactors without and with selective membranes for the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene, *Journal of Membrane Science*, 101 (1995) 31
- [4.17] K. Mohan, R. Govind, Effect of temperature on equilibrium shift in reactors with a permselective wall, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27 (1988) 2064
- [4.18] E. Gobina, K. Hou, R. Hughes, A Reactor-Separator Incorporating Porous and Dense Membrane Systems, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 70 (1997) 74
- [4.19] J.C.S. Wu, P.K.T. Liu, Mathematical Analysis on Catalytic Dehydrogenation of Ethylbenzene Using Ceramic Membranes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31 (1992) 322
- [4.20] J.G.A. Bitter, Process and apparatus for the dehydrogenation of organic compounds, GB 2 201 159, 1986
- [4.21] F. Tiscareno-Lechuga, C.G. Hill Jr., M.A. Anderson, Experimental studies of the non-oxidative dehydrogenation of ethylbenzene using a membrane reactor, *Applied Catalysis A: General*, 96 (1993) 33

- [4.22] G.R. Gallaher Jr., T.E. Gerdes, P.K.T. Liu, Experimental Evaluation of Dehydrogenations Using Catalytic Membrane Processes, *Separation Science and Technology*, 28 (1993) 309
- [4.23] Y.L. Becker, A.G. Dixon, W.R. Moser, Y.H. Ma, Modelling of ethylbenzene dehydrogenation in a catalytic membrane reactor, *Journal of Membrane Science*, 77 (1993) 233
- [4.24] W.S. Yang, J.C. Wu, L.W. Lin, Application of membrane reactor for dehydrogenation of ethylbenzene, *Catalysis Today*, 25 (1995) 315
- [4.25] Z. Jiang, J. Wang, Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene in an Inorganic Membrane Reactor, *Separation Science and Technology*, 33 (1998) 1379
- [4.26] Z. Xiongfufu, L. Yongsheng, W. Jinqin, T. Huairong, Proc. 6th International Congress on Inorganic Membranes, Montpellier, 2000, 59
- [4.27] Z. Xiongfufu, L. Yongsheng, W. Jinqin, T. Huairong, L. Changhou, Synthesis and characterization of Fe-MFI zeolite membrane on a porous α -Al₂O₃ tube, *Separation and Purification Technology*, 25 (2001) 269
- [4.28] Z. Xiongfufu, L. Yongsheng, W. Jinqin, L. Haiou, L. Changhou, Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene using ZSM-5 type zeolite membranes as reactors, *Studies in Surface Science & Catalysis*, 135 (2001) 3175
- [4.29] T. Tagawa, H. Itoh, S. Goto, Design of Palladium Membrane Reactor for Dehydrogenation of Ethylbenzene, Proc. 5th International Conference on Inorganic Membranes, Nagoya, 1998, 342
- [4.30] Y. She, Y.H. Ma, Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene in a Pd Membrane Reactor, Proc. 6th International Congress on Inorganic Membranes, Montpellier 2000, 130
- [4.31] Y. She, J. Han, Y.H. Ma, Palladium Membrane Reactor for the Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene, Proc. 4th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, Zaragoza, 2000, 61
- [4.32] Y. She, J. Han, Y.H. Ma, Palladium membrane reactor for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene, *Catalysis Today*, 67 (2001) 43
- [4.33] P. Quicker, Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol - Ein Beitrag zur Entwicklung eines Membranreaktorverfahrens, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2000

- [4.34] P. Quicker, V. Höllein, R. Dittmeyer, Catalytic dehydrogenation of hydrocarbons in palladium composite membrane reactors, *Catalysis Today*, 56 (2000) 21
- [4.35] Z.D. Ziaka, R.G. Minet, T.T. Tsotsis, Propane Dehydrogenation in a Packed-Bed Membrane Reactor, *AIChE Journal*, 39 (1993) 526
- [4.36] Z.D. Ziaka, R.G. Minet, T.T. Tsotsis, A high temperature catalytic membrane reactor for propane dehydrogenation, *Journal of Membrane Science*, 77 (1993) 221
- [4.37] H. Weyten, K. Keizer, J. Luyten, R. Leysen, Dehydrogenation of Propane in a High Temperature Catalytic Membrane Reactor, Proc. 4th Workshop Optimisation of Catalytic Membrane Reactor Systems, Oslo, 1997
- [4.38] H. Weyten, J. Luyten, K. Keizer, L. Willems, R. Leysen, Membrane performance: the key issues for dehydrogenation reactions in a catalytic membrane reactor, *Catalysis Today*, 56 (2000) 3
- [4.39] J.P. Collins, R.W. Schwartz, R. Sehgal, T.L. Ward, C.J. Brinker, G.P. Hagen, C.A. Udovich, Catalytic Dehydrogenation of Propane in Hydrogen Permselective Membrane Reactors, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 (1996) 4398
- [4.40] M. Sheintuch, R.M. Dessau, Observations, Modeling and Optimization of Yield, Selectivity and Activity During Dehydrogenation of Isobutane and Propane in a Pd Membrane Reactor, *Chemical Engineering Science*, 51 (1996) 535
- [4.41] Y. Yildirim, E. Gobina, R. Hughes, An experimental study of active porous and dense metallic composite membranes for propane dehydrogenation, *ICHEME 1997 Jubilee Research Event*, 2 (1997) 1177
- [4.42] Y. Yildirim, E. Gobina, R. Hughes, An experimental evaluation of high-temperature composite membrane systems for propane dehydrogenation, *Journal of Membrane Science*, 135 (1997) 107
- [4.43] R. Schäfer, M. Noack, P. Kölsch, S. Thomas, A. Seidel-Morgenstern, J. Caro, Development of a H₂-selective SiO₂-membrane for the catalytic dehydrogenation of propane, *Separation and Purification Technology*, 25 (2001) 3
- [4.44] J.S. Chang, H.S. Roh, M.S. Park, S.E. Park, Propane Dehydrogenation over a Hydrogen Permselective Membrane Reactor, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 23 (2002) 674
- [5.1] S. Steeb, Röntgenspektralanalyse und Mikrosondentechnik, Band 196, Expert Verlag, Esslingen, 1991

- [5.2] H.J. Hunger, Analytische Verfahren, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1994
- [5.3] P.J. Goodhew, F.J. Humphreys, Elektronenmikroskopie, Grundlagen und Anwendung, McGraw-Hill Book Company, London, 1991
- [5.4] Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Analysen- und Messverfahren, Band 5, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1994
- [5.5] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment, Volume 2B, Characterization of Materials Part II, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1994
- [5.6] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment, Volume 2A, Characterization of Materials Part I, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992
- [5.7] M. Paunovic, M. Schlesinger, Fundamentals of Electrochemical Deposition, John Wiley & Sons, New York, 1998
- [5.8] R.N. Rhoda, Electroless Palladium Plating, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 36 (1959) 82
- [5.9] J.P. Collins, J.D. Way, Hydrogen-selective membrane, US 5,451,386, 1995
- [5.10] E. Kikuchi, S. Uemiya, Preparation of supported thin palladium-silver alloy membranes and their characteristics for hydrogen separation, Gas Separation & Purification, 5 (1991) 261
- [5.11] S. Uemiya, T. Matsuda, E. Kikuchi, Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics, Journal of Membrane Science, 56 (1991) 315
- [5.12] D. Grimme, J. Krüger, Korrosionsschutz durch Beschichtung und Überzüge auf Metalle, Neue und bewährte Verfahren für Konstruktion und Fertigung, Teil 8: Korrosionsschutz durch Überzüge, 2001
- [5.13] H. Fischmeister, H. Jehn, Hartstoffschichten zur Verschleißminderung, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V., Oberursel, 1987
- [5.14] H. Kreye, P. Heinrich, Stand der Entwicklung und Perspektiven des Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, Schweißen & Schneiden, 42 (1990) 382

- [5.15] P. Heinrich, Thermisches Spritzen - Fakten und Stand der Technik, Jahrbuch Oberflächentechnik, Band 48, Metall-Verlag, 1992
- [5.16] K.H. Busse, Thermisches Spritzen - Moderne Oberflächentechnik, Journal für Oberflächentechnik, 10 (1988) 32
- [5.17] G. Barbezat, Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen von Schutzschichten, Metalloberfläche, 43 (1989) 459
- [5.18] S. Zimmermann, Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen von Molybdän - Charakterisierung des Spritzprozesses und der Schichteigenschaften, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 5: Grund- und Werkstoffe, Nr. 488, Düsseldorf, 1997
- [6.1] S.E. Nam, K.H. Lee, Hydrogen separation by Pd alloy composite membranes: introduction of diffusion barrier, Journal of Membrane Science, 192 (2001) 177
- [6.2] V.M. Gryaznov, O.S. Serebryannikova, Y.M. Serov, M.M. Ermilova, A.N. Karavanov, A.P. Mischenko, N.V. Orekhova, Preparation and catalysis over palladium composite membranes, Applied Catalysis A: General, 96 (1993) 15
- [6.3] M. Ohring, The Material Science of Thin Films, Academic Press, San Diego, 1992
- [6.4] F. Szücs, Thermomechanische Analyse und Modellierung plasmagespritzter und EB-PVD aufgedampfter Wärmedämmschicht-Systeme für Gasturbinen, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 5: Grund- und Werkstoffe, Nr. 518, Düsseldorf, 1998
- [6.5] H. Herman, C.C. Berndt, H. Wang, Plasma sprayed coatings, in J.B. Wachtman, R.A. Haber, Ceramic films and Coatings, Noyes Publication, Park Ridge, 1993
- [7.1] S. Uemiya, Y. Kude, K. Sugino, N. Sato, T. Matsuda, E. Kikuchi, A Palladium/Porous Glass Composite Membrane for Hydrogen Separation, Chemistry Letters, (1988) 1687
- [7.2] A. Li, W. Liang, R. Hughes, Fabrication of dense palladium composite membranes for hydrogen separation, Catalysis Today, 56 (2000) 45
- [7.3] J.P. Collins, J.D. Way, Preparation and Characterization of a Composite Palladium-Ceramic Membrane, Industrial & Engineering Chemistry Research, 32 (1993) 3006
- [7.4] S. Uemiya, M. Kajiwara, T. Kojima, Composite Membranes of Group VIII Metal Supported on Porous Alumina, AIChE Journal, 43 (1997) 2715

- [7.5] C.S. Jun, K.H. Lee, Palladium and palladium alloy composite membranes prepared by metal-organic vapor deposition method (cold-wall), *Journal of Membrane Science*, 176 (2000) 121
- [7.6] S.N. Paglieri, K.Y. Foo, J.D. Way, J.P. Collins, D.L. Harper-Nixon, A New Preparation Technique for Pd/Alumina Membranes with Enhanced High-Temperature Stability, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (1999) 1925
- [7.7] D.W. Lee, Y.G. Lee, S.E. Nam, S.K. Ihm, K.H. Lee, Study on the variation of morphology and separation behaviour of the stainless steel supported membranes at high temperature, *Journal of Membrane Science*, 220 (2003) 137
- [7.8] N. Itoh, W.C. Xu, K. Haraya, Basic experimental study on palladium membrane reactors, *Journal of Membrane Science*, 66 (1992) 149
- [7.9] T.M. Raybold, M.C. Huff, Oxidation of isobutane over supported noble metal catalysts in a palladium membrane reactor, *Catalysis Today*, 56 (2000) 35
- [7.10] S. Yan, H. Maeda, K. Kusakabe, S. Morooka, Thin Palladium Membrane Formed in Support Pores by Metal-Organic Chemical Vapour Deposition Method and Application to Hydrogen Separation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33 (1994) 616
- [7.11] S. Morooka, S. Yan, S. Yokoyama, K. Kusakabe, Palladium Membrane Formed in Macropores of Support Tube by Chemical Vapor Deposition with Crossflow through a Porous Wall, *Separation Science and Technology*, 30 (1995) 2877
- [7.12] K. Kusakabe, S. Yokoyama, S. Morooka, J.I. Hayashi, H. Nagata, Development of supported thin palladium membrane and application to enhancement of propane aromatization on Ga-silicate catalyst, *Chemical Engineering Science*, 51 (1996) 3027
- [7.13] E. Kikuchi, S. Uemiya, Preparation of supported thin palladium-silver alloy membranes and their characteristics for hydrogen separation, *Gas Separation & Purification*, 5 (1991) 261
- [7.14] S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, Y. Kude, T. Matsuda, E. Kikuchi, Separation of hydrogen through palladium thin film supported on a porous glass tube, *Journal of Membrane Science*, 56 (1991) 303
- [7.15] A. Li, W. Liang, R. Hughes, Characterisation and permeation of palladium/stainless steel composite membranes, *Journal of Membrane Science*, 149 (1998) 259

- [7.16] P.P. Mardilovich, Y. She, Y.H. Ma, M.H. Rei, Defect-Free Palladium Membranes on Porous Stainless-Steel Support, *AIChE Journal*, 44 (1998) 310
- [7.17] N. Jemaa, J. Shu, S. Kaliaguine, B.P.A. Grandjean, Thin Palladium Film Formation on Shot Peening Modified Porous Stainless Steel Substrates, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 (1996) 973
- [7.18] R. Dittmeyer, V. Höllein, K. Daub, Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 173 (2001) 135
- [7.19] L.Q. Wu, N. Xu, J. Shi, Preparation of a Palladium Composite Membrane by an Improved Electroless Plating Technique, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 (2000) 342
- [7.20] V. Höllein, M. Thornton, P. Quicker, R. Dittmeyer, Preparation and characterization of palladium composite membranes for hydrogen removal in hydrocarbon dehydrogenation membrane reactors, *Catalysis Today*, 67 (2001) 33
- [7.21] J. Chabot, J. Lecomte, C. Grumet, Fuel Clean-up Systems: Poisoning of Palladium-Silver Membranes by Gaseous Impurities, *Fusion Technology*, 14 (1998) 614
- [7.22] H. Amandusson, L.G. Ekedahl, H. Dannelun, The effect of CO and O₂ on hydrogen permeation through a palladium membrane, *Applied Surface Science*, 153 (2000) 259
- [7.23] M. Hanebuth, Vernetzte Transportpfade für die Simulation des Stofftransports durch Kompositmembranen des MFI-Zeolithtyps, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2004
- [8.1] U. Brill, Werkstoffauswahl für hochtemperaturbeanspruchte Bauteile, *Hochlegierte Werkstoffe - Korrosionsverhalten und Anwendung*, 5. Dresdener Korrosionsschutztag, Dresden, 2001, 349
- [8.2] M.L. Holland, H.J. de Bruyn, Metal Dusting Failures in Methane Reforming Plant, *International Journal of Pressure Vessels & Piping*, 66 (1996) 125
- [8.3] R. Kirchheiner, P. Woelpert, Gusswerkstoffe für korrosive Belastungen bei hohen Temperaturen - Eigenschaften und Anwendungsbereiche, *Hochlegierte Werkstoffe - Korrosionsverhalten und Anwendung*, 5. Dresdener Korrosionsschutztag, Dresden, 2001, 449

- [8.4] H.J. Grabke, Aufkohlung, Metal Dusting und Coking - Mechanismen und Maßnahmen zur Vermeidung, Hochlegierte Werkstoffe - Korrosionsverhalten und Anwendung, 5. Dresdener Korrosionsschutztag, Dresden, 2001, 425
- [8.5] S. Strauß, Untersuchungen zur katastrophalen Aufkohlung „Metal Dusting“ von hochlegierten Stählen, Nickel und Nickelbasiswerkstoffen, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 5: Grund- und Werkstoffe, Nr. 509, Düsseldorf, 1997
- [8.6] A. Schneider, Einfluss von H₂S auf die Bildung und den Zerfall von Eisenkarbiden beim Metal Dusting, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 5: Grund- und Werkstoffe, Nr. 544, Düsseldorf, 1999
- [8.7] A. Schneider, G. Inden, H.J. Grabke, Q. Wei, E. Pippel, J. Woltersdorf, Effect of H₂S on formation and decomposition of Fe₃C and Fe₅C₂ under metal dusting conditions, steel research, 71 (2000) 179
- [9.1] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 1, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1992
- [9.2] M. Muhler, J. Schütze, M. Wesemann, T. Rayment, A. Dent, R. Schlögl, G. Ertl, The nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene, 1. Solide-state chemistry and bulk characterization, Journal of Catalysis, 126 (1990) 339
- [9.3] M. Muhler, R. Schlögl, G. Ertl, The nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene, 2. Surface chemistry of the active phase, Journal of Catalysis, 138 (1992) 413
- [9.4] H.J. Zander, SiAMoD 1.0 - Kurzanleitung, Universität Erlangen-Nürnberg, 1998
- [9.5] H.J. Zander, Dynamische Modellierung reaktionskinetischer Systeme mit Neuronalen Netzen und hybriden Modellen, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1999
- [9.6] L.E. Scales, Introduction to Non-Linear Optimization, Macmillan, London, 1985
- [9.7] D.M. Bates, D.G. Watts, Nonlinear Regression Analysis and Its Applications, John Wiley & Sons, New York, 1988

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

a_C	Kohlenstoffaktivität	[-]
b	Parameterschätzwert	[variabel]
\underline{b}	Vektor der Parameterschätzwerte	[variabel]
c	Konzentration	[mol/m ³]
d	Durchmesser	[m]
d_{Kin}	Kinetischer Durchmesser	[Å]
d_p	Porendurchmesser	[nm]
d_{Pd}	Palladiumschichtdicke	[µm]
D_e	Effektiver molekularer Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
D_e^K	Effektiver Knudsendiffusionskoeffizient	[m ² /s]
E_A	Aktivierungsenergie (Reaktion, Diffusion)	[kJ/mol]
E^*	transformierte Aktivierungsenergie	[-]
J	Stoffstromdichte	[mol/(m ² ·s)]
k	Geschwindigkeitskonstante (Reaktion, Adsorption/Desorption)	[variabel]
k^*	transformierte Geschwindigkeitskonstante	[variabel]
$k^\#$	auf Referenztemperatur bezogene Geschwindigkeitskonstante	[variabel]
k_0	Stoßfaktor	[variabel]
K_H	Henry-Konstante	[mol/(m ³ ·Pa)]
K_i	Adsorptionsgleichgewichtskonstante der Komponente i	[1/Pa]
K_P	Gleichgewichtskonstante	[variabel]
K_S	Sieverts-Konstante	[mol/(m ³ ·Pa ^{0,5})]
l	Membrandicke	[m]
m	Masse	[kg]
\dot{m}	Massenstrom	[kg/s]
M	Molare Masse	[g/mol]
n	Reaktionsordnung	[-]
n	Partialdruckexponent der Wasserstoffpermeabilität	[-]
n_i	Anzahl der Messdaten eines Experiments	[-]
n_k	Anzahl der Experimente mit unterschiedlichen Membranen	[-]
\dot{n}	Molenstrom	[mol/s]
p	Gesamtdruck	[Pa]
p_i	Partialdruck der Komponente i	[Pa]
Q_{H_2}	Permeabilitätskoeffizient	[mol·m/(m ² ·s·Pa ⁿ)]
QS	gewichtete Fehlerquadratsumme	[-]
r	Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/(m ³ ·s)]

r	Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme bzw. -abgabe	[mol/(m ² ·s)]
r_p	Porenradius	[nm]
R	Allgemeine Gaskonstante (8,314)	[J/(mol·K)]
S	Selektivität	[%]
T	Temperatur	[K]
T_R	Referenztemperatur	[K]
u	Strömungsgeschwindigkeit	[m/s]
V	Volumen	[m ³]
\dot{V}	Volumenstrom	[m ³ /s]
x	Stoffmengenanteil, Molenbruch	[-]
X	Umsatzgrad	[%]
y^{exp}	Messwert der abhängigen Variablen	[variabel]
y^{sim}	Modellantwort	[variabel]
Y	Ausbeute	[%]
z	Längenkoordinate	[m]

Griechische Symbole

α	Randwinkel	[°]
$\alpha_{i,j}$	idealer Trennfaktor der Gase i und j	[-]
β	wahrer Parameterwert	[variabel]
Δb	linearisierter Vertrauensbereich	[variabel]
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	[kJ/mol]
Δy^{exp}	relativer Messfehler	[-]
ε	Porenanteil	[-]
γ	Wahrscheinlichkeit	[%]
λ	mittlere freie Weglänge der Moleküle	[nm]
ν	stöchiometrischer Koeffizient	[-]
Θ_i	Belegungsgrad der Komponente i	[-]
σ	Oberflächenspannung	[N/m]
τ	Tortuositätsfaktor (1/ τ : Labyrinthfaktor)	[-]

Indizes

0	Anfangsbedingung, Standardbedingungen, Reaktoreintritt
a	außen
A	Aktivierungsenergie
ads	adsorbiert
Ads	Adsorption
Des	Desorption

e	effektiv
exp	experimentell
GGW	thermodynamisches Gleichgewicht
H	chemisorbierter, atomarer Wasserstoff
i	innen, Komponente i, Messpunkt i
j	Komponente j, Reaktion j
k	Komponente k, Experiment k
K	Knudsendiffusion
Kat	Katalysator
Kin	Kinetisch
P	Pore
Per	Permeat
R	Referenz, Reaktion
Ret	Retentat
sim	simuliert

Abkürzungen

B	Benzol
BFGS	Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno-Verfahren
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
CVD	Chemical Vapour Deposition
DC	Direct Current
EB	Ethylbenzol
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
GC	Gaschromatograph
GGW	thermodynamisches Gleichgewicht
LHSV	Liquid Hourly Space Velocity
MSA	Maleinsäureanhydrid
PBCMR	Packed-Bed Catalytic Membrane Reactor
PBMR	Packed-Bed Membrane Reactor
REM	Rasterelektronenmikroskop
RF	Radio Frequency
Sm	Sintermetall
S/O	Steam to Oil Ratio
Sty	Styrol
T	Toluol
var	variabel
WDX	Wavelength Dispersive X-Ray Analysis
WHSV	Weight Hourly Space Velocity
XRD	X-Ray Diffraction Analysis

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Volker Höllein
Geburtsdatum: 06. Januar 1971
Geburtsort: Coburg

Schulbildung

09/1977 – 07/1981 Grundschule Coburg-Ketschendorf
09/1981 – 06/1990 Gymnasium Ernestinum, Coburg
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

07/1990 – 06/1991 Grundwehrdienst, 3. Pionierkompanie 4, Bogen

Studium

11/1991 – 10/1997 Hochschulstudium an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Studiengang: Chemieingenieurwesen
Fachrichtung: Verfahrenstechnik
Vordiplomabschluss: 04/1994
Hauptdiplomabschluss: 10/1997

Berufstätigkeit

03/1998 – 11/1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Lehrstuhl für Technische Chemie I, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
12/1998 – 04/2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Arbeitsgruppe Technische Chemie, Karl-Winnacker-Institut, DECHEMA e.V., Frankfurt/Main
seit 05/2002 Entwicklungsingenieur, Abteilung Process Development/Pilot Plants, Division Pigmente & Additive, Clariant GmbH, Frankfurt/Main

