

Teilprojekt C3.2: **Entwicklung eines Membranreaktor-Verfahrens für heterogen katalysierte Kohlenwasserstoff-Dehydrierungen**

Projektleiter: Prof. Dr. F. Schmidt,
Süd-Chemie AG, Bruckmühl-Heufeld

Kooperationspartner: Dr.-Ing. R. Dittmeyer,
DECHEMA e.V., Karl-Winnacker-Institut, Frankfurt am Main

Projektbearbeiter: Dipl.-Ing. V. Höllein,
DECHEMA e.V., Karl-Winnacker-Institut, Frankfurt am Main
Dr. G. Hausinger,
Süd-Chemie AG, Bruckmühl-Heufeld

1. Einleitung und Stand der Arbeiten

Aufbauend auf den in [1] vorgestellten Ergebnissen wurden im laufenden Projektjahr folgende Arbeiten durchgeführt:

Ein Schwerpunkt war die Optimierung der bisher eingesetzten Beschichtungsmethoden zur Herstellung der Kompositmembranen. Das Hauptaugenmerk bei der **Membranpräparation** lag auf der naßchemischen Abscheidung von Palladium, Silber und Pd/Ag-Legierungen auf porösen Keramik- und Sintermetallträgern. Neben der naßchemischen Abscheidung kamen Hochgeschwindigkeitsflammspritzen und Chemische Gasphasenabscheidung zum Einsatz.

Die Funktionalität eines Membranreaktors wird wesentlich von den Permeations- und Trenneigenschaften der verwendeten Membranen bestimmt. Zur Charakterisierung dieser Eigenschaften werden Größen wie Stoffstromdichte, Permeation oder Trennfaktor herangezogen. Die Bestimmung dieser Kenngrößen erfolgte durch separate **Permeationsmessungen** unter definierten Versuchsbedingungen.

Basierend auf den dabei gewonnenen Ergebnissen sowie kinetischen Experimenten wurden **Simulationsrechnungen** durchgeführt, um ein geeignetes Versuchsfeld für die Dehydrierungsexperimente im Labormembranreaktor festzulegen und um eine Prognose zum Potential des Membranreaktors für die Ethylbenzol-Dehydrierung zu treffen.

Zur Zeit werden **Dehydrierungsexperimente** im Rohr- und vor allem im Membranreaktor an einem konventionellen sowie einem modifizierten Styrolkatalysator durchgeführt. Die **Präparation sowie die physikalisch-chemische Charakterisierung** der eingesetzten **Katalysatoren** erfolgte durch die Süd-Chemie AG. Das modifizierte Katalysatorsystem wurde im Hinblick auf einen Einsatz im Membranreaktor entwickelt.

Die im Antrag ebenfalls für das zweite Projektjahr vorgesehenen kinetischen Untersuchungen wurden verschoben, da aus FORKAT I bereits ein detailliertes Reaktionsmodell für den konventionellen Katalysator vorliegt. Dieses Modell diente als Grundlage für die Simulationsrechnungen.

Der vorliegende Statusbericht konzentriert sich auf die Darstellung ausgewählter Ergebnisse im Bereich der naßchemischen Membranpräparation und auf die Membrancharakterisierung. Im letzten Abschnitt werden Simulationsergebnisse für einen industriellen Membranreaktor vorgestellt.

2. Membranpräparation - Naßchemische Abscheidung

Die Prozeßbedingungen bei Kohlenwasserstoff-Dehydrierungen stellen enorme Anforderungen an die eingesetzten Membranen. Sie müssen eine hohe Permeabilität, bei gleichzeitiger hoher Selektivität für H_2 aufweisen. Darüber hinaus ist eine ausreichende mechanische, thermische und chemische Stabilität unerlässlich.

Im Laufe des letzten Jahres wurde die naßchemische Palladiumabscheidung so optimiert, daß Wasserstoffselektivität und -permeabilität der Kompositmembranen erhöht werden konnten. Zudem wurde ihre Langzeit- sowie Temperaturwechselbeständigkeit verbessert. Variiert wurden vor allem die Konzentrationen der Beschichtungslösungen, die Beschichtungstemperatur und der pH-Wert. Dabei ist eine gründliche Sensitivierung und Aktivierung der Oberfläche des Trägers für eine erfolgreiche Beschichtung der Membran unerlässlich.

Abbildung 1 zeigt die Membranoberfläche nach der Aktivierung. Deutlich sind die gleichmäßig verteilten Palladiumkeime auf dem Al_2O_3 -Träger zu erkennen. Während der eigentlichen Abscheidung wachsen Palladiumcluster auf diesen Keimen auf [1]. Je höher die Dichte der Palladiumkeime nach der Aktivierung ist, desto eher ist es möglich, die Korngrenzflächen zwischen benachbarten Palladiumclustern zu schließen. Für gasdichte, fehlerfreie Kompositmembranen sind - bei naßchemischer Abscheidung - Pd-Schichtdicken über $3\ \mu m$ nötig.

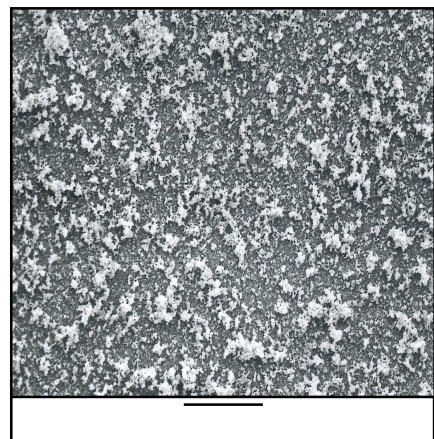


Abb. 1: Oberfläche einer Al_2O_3 -Membran nach der Aktivierung

Neben Pd-Kompositmembranen wurden auch Membranen mit Pd/Ag-Legierungen sowie reinem Silber als H₂-selektive Schicht präpariert. Palladiumlegierungen können im Vergleich zu reinem Palladium in bestimmten Konzentrationsbereichen eine höhere Wasserstoffpermeation besitzen. Darüber hinaus wird die Gefahr der Wasserstoffversprödung (Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ -Phase, [2]) reduziert. Somit wird ein Einsatz der Membranen bei Temperaturen unter 300°C möglich. Insbesondere Pd/Ag-Legierungen eignen sich zur H₂-Abtrennung [3,4].

Bei der Präparation der Pd/Ag-Kompositmembranen wird zuerst die Membran mit dem konventionellen naßchemischen Verfahren mit Palladium beschichtet [1]. Anschließend wird Silber (ebenfalls naßchemisch) auf dieser Palladiumschicht abgeschieden, so daß auf dem porösen Träger eine dünne Doppelschicht aus Palladium und Silber entsteht. Bei Temperaturen > 600°C ist es möglich, durch intermetallische Diffusion aus den beiden separaten Schichten eine homogene Pd/Ag-Legierung zu erhalten [5].

Die linke Seite der Abbildung 2 zeigt XRD-Analysen der Oberfläche einer Pd/Ag-Membran auf Keramikbasis vor (unteres Bild) und nach (oberes Bild) der Temperaturbehandlung. Auf der rechten Seite sind dazugehörige REM-Aufnahmen der Oberfläche zu sehen.

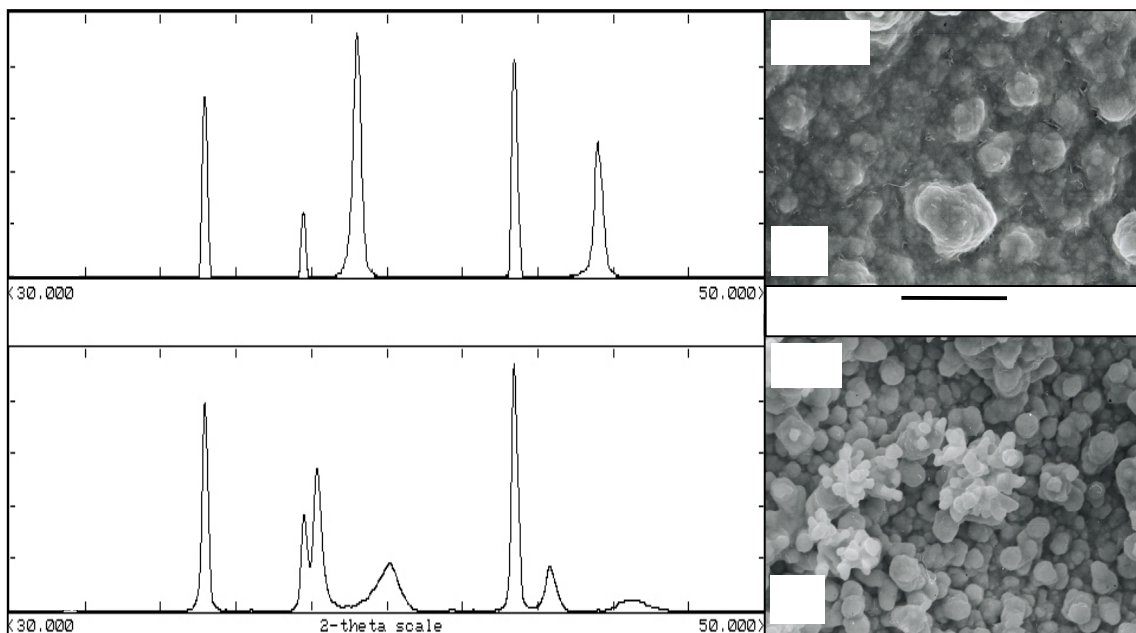


Abb. 2: linke Seite: XRD-Analysen einer Pd/Ag-Keramikkmembran (a) vor (b) nach dem Tempern; rechte Seite: REM-Aufnahmen der Oberfläche einer Pd/Ag-Keramikkmembran (a) vor (b) nach dem Tempern

Die Membran wurde nach der Beschichtung unter Argonatmosphäre mit 1°C/min auf 700°C erhitzt. Anschließend wurde die Temperatur für 12 h konstant gehalten. Die Analysen bestätigen die Bildung einer homogenen Pd/Ag-Legierung. Nach der Beschichtung sind - neben den Reflektionspeaks des Trägers - die Peaks für reines Silber und Palladium zu erkennen.

Nach der Temperaturbehandlung verschwinden diese und ein einzelner Peak für die Pd/Ag-Legierung erscheint. Dieser Peak liegt zwischen den Werten für Silber und Palladium und verschiebt sich mit höheren Palladiumanteil zu höheren Beugungswinkeln. EDX-Analysen ergaben einen Silber-Anteil in der Trennschicht dieser Membran von ca. 40 Gew.-%. Die Zusammensetzung läßt sich durch Variation der Beschichtungsdauer verändern. Für eine maximale H₂-Permeation sollte der Silber-Anteil 20 - 25 Gew.-% betragen [5].

3. Permeationsmessungen

3.1 Experimentelles

Die Charakterisierung der Membranen bezüglich Wasserstoffpermeabilität und -selektivität erfolgte bisher durch Einzelgaspermeationsmessungen in der in [1] beschriebenen Permeationsanlage. Zur Durchführung der Experimente wurden auf der Retentatseite Wasserstoff bzw. Stickstoff mittels thermischer Massendurchflußregler dosiert. Auf der Permeatseite wurde kein Spülgas eingesetzt und der Druck bei 1,1 bar konstant gehalten. Die Messung des Ausgangsstroms erfolgte auf der Retentatseite mittels eines thermischen Massendurchflußmessers, auf der Permeatseite mit Hilfe eines elektrischen Bubble-Flowmeter. Die Versuche wurden unter Variation von Temperatur und Druck (Retentatseite) durchgeführt. Die Membran wurde unter Stickstoffatmosphäre mit einer Aufheizrate von 1°C/min auf die gewünschte Temperatur gebracht.

3.2 Ergebnisse

Die Permeation von Wasserstoff durch eine Pd-Kompositmembran erfolgt über einen Lösungs-Diffusions-Mechanismus in mehreren Schritten:

- Transport (Knudsen-Diffusion, Molekulardiffusion, Viskoser Fluß) der Wasserstoffmoleküle durch den 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 und Desorption der Wasserstoffmoleküle von der Oberfläche

Die Wasserstoffpermeation Q_{H_2} ist dabei der übergetretene Wasserstoffmolenstrom, bezogen auf die zur Verfügung stehende Membranfläche und die Differenz des Wasserstoffpartialdruckes zwischen der Retentat- und der Permeatseite:

$$Q_{H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2}}{A_{\text{Membran}} \cdot (p_{H_2, \text{Retentat}}^n - p_{H_2, \text{Permeat}}^n)} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}^n} \right] \quad (1)$$

Der Exponent n beschreibt dabei die Partialdruckabhängigkeit der Wasserstoffpermeation. Er gibt Aufschluß darüber, durch welchen Teilschritt die Geschwindigkeit des Wasserstofftransports bestimmt wird. Ist die Diffusion durch die Palladiumschicht der allein geschwindigkeitsbestimmende Schritt, d.h. die Wasserstoffatome lösen sich ideal im Metall, nimmt n den Wert 0,5 an (Sieverts Gesetz) [6].

Die Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffpermeation kann durch einen Arrheniusansatz (Gl. 2) berücksichtigt werden. Hierbei wird vorausgesetzt, daß der Exponent n nicht von der Temperatur abhängig ist.

$$Q_{H_2} = Q_{H_2,0} \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}^n} \right] \quad (2)$$

Abbildung 3 zeigt den gemessenen Wasserstofffluß durch naßchemisch beschichtete Pd-Keramikmembranen als Funktion der H_2 -Partialdruckdifferenz und der Temperatur. Die Membran in der linken Abbildung besaß eine Pd-Schichtdicke von ca. 15 μm , die in der rechten Abbildung von ca. 4 μm . Die Schichtdicke wurde jeweils aus der Gewichtszunahme der Membranen bei der Beschichtung ermittelt.

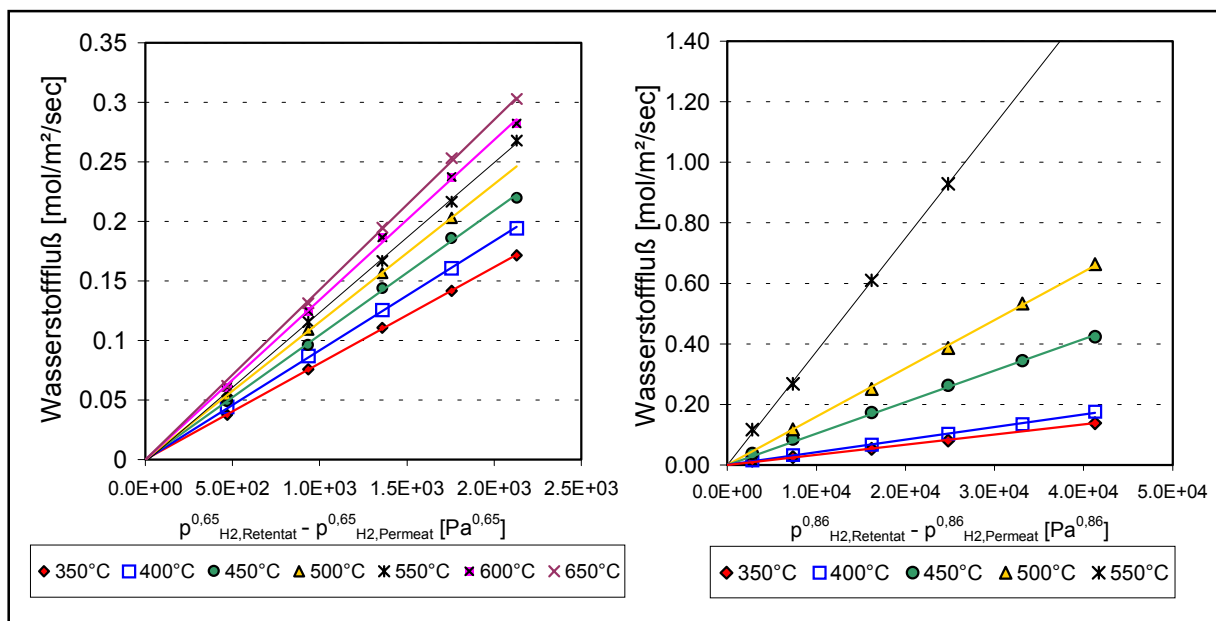


Abb. 3: Wasserstofffluß durch naßchemisch beschichtete Pd-Keramikmembranen als Funktion der H_2 -Partialdruckdifferenz und der Temperatur. Links: Pd-Schichtdicke ca. 15 μm ; Rechts: Pd-Schichtdicke ca. 4 μm

Es ist zu sehen, daß der Wasserstofffluß mit steigender Temperatur sowie steigender Partialdruckdifferenz zunimmt. Der Wert für n wurde dabei mittels nichtlinearer Regression bestimmt. Er liegt über 0,5, was bedeutet, daß die Permeation nicht nur von der Wasserstoff-Diffusion durch die Pd-Schicht abhängt, sondern auch von Oberflächenprozessen wie bspw. der Wasserstoff-Chemisorption oder -Dissoziation. Der Einfluß dieser Effekte steigt mit abnehmender Dicke der Pd-Schicht. In Abbildung 4 ist die Temperaturabhängigkeit der Wasserstoff- und Stickstoffpermeation dargestellt.

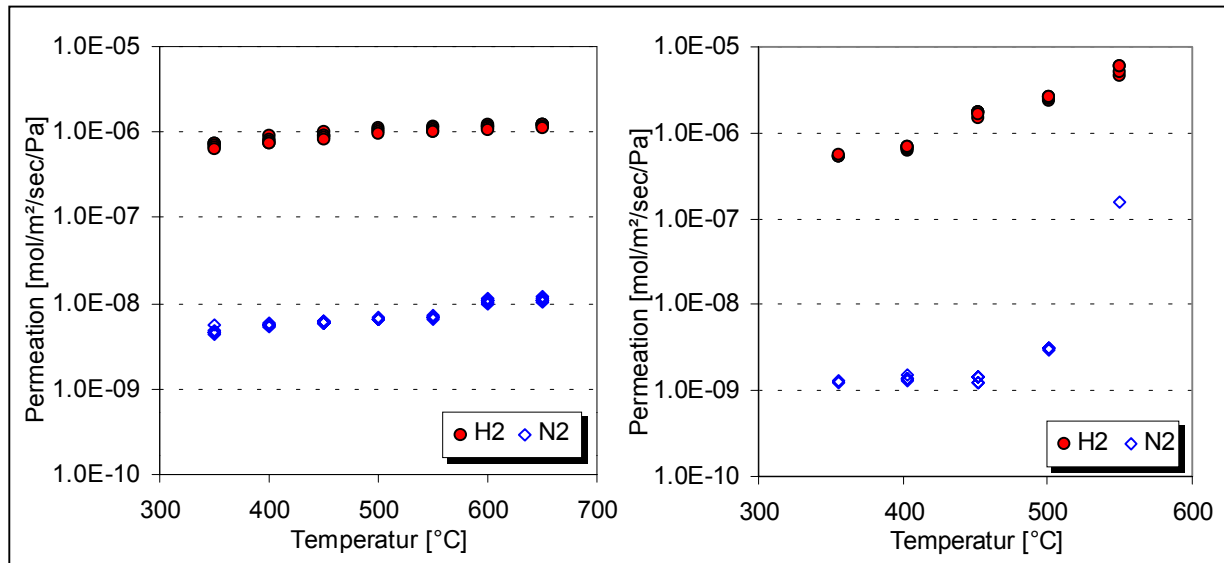


Abb. 4: H₂- und N₂-Permeation als Funktion der Temperatur. Links: Pd-Schichtdicke ca. 15 µm; Rechts: Pd-Schichtdicke ca. 4 µm

Die Werte der Wasserstoffpermeation liegen deutlich über den Werten für die Stickstoffpermeation. Die ermittelten H₂/N₂-Trennfaktoren liegen im Bereich von > 100 bis 1500. Einfache Druckverlustmessungen bei Raumtemperatur ergaben für die Membranen niedrigere Werte der Stickstoffpermeation. Im Membranreaktor erhöhten sich die Werte schon bei Umgebungstemperatur deutlich. Der N₂-Fluß durch die Membran mit 4 µm Pd-Dicke ist in Abbildung 5 als Funktion der N₂-Partialdruckdifferenz aufgetragen. Der N₂-Fluß lag bei den Druckverlustmessungen (DVM) um ca. 2

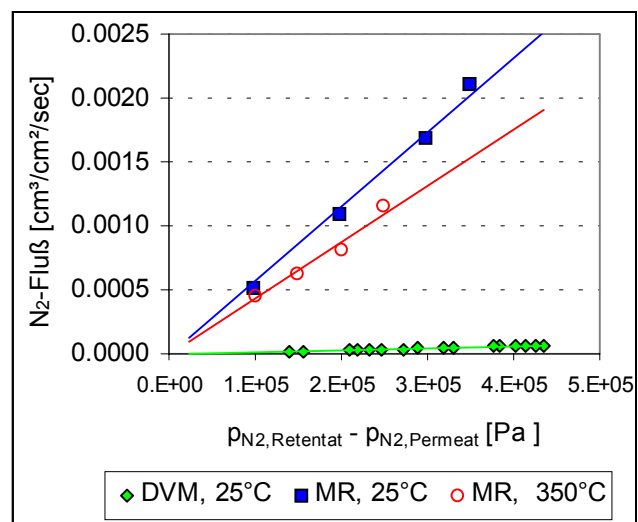


Abb. 5: N₂-Fluß durch eine naßchemisch beschichtete Pd-Keramikmembran als Funktion der N₂-Partialdruckdifferenz. Pd-Schichtdicke ca. 4 µm (DVM: Druckverlustmessung; MR: Membranreaktor)

Zehnerpotenzen unter den Werten des Membranreaktors (MR). Die Ursache für diese Diskrepanz ist in den Dichtungen zwischen Membran und Meßzelle (Reaktor) zu finden. Bei den Druckverlustmessungen werden weiche Kunststoffdichtungen verwendet, die eine optimale Abdichtung der Membranenden erlauben. An den im Membranreaktor eingesetzten temperaturstabilen Graphit-Dichtungen kommt es hingegen zu Leckströmen und damit zu einer Steigerung der Stickstoffpermeation. Somit sollten die tatsächlichen H_2/N_2 -Trennfaktoren der Membranen höher liegen.

Bei den Experimenten stellte sich heraus, daß sich die Trennselektivität von Membranen mit Pd-Schichtdicken $\leq 4 \mu\text{m}$ ab Temperaturen von ca. 500°C verschlechtert. REM-Aufnahmen nach den Messungen zeigen eine Schichtdickenverringering des Pd-Films (z.B. von $4 \mu\text{m}$ auf $< 2 \mu\text{m}$). Daraus resultieren stellenweise Löcher im Metallfilm, die zu einer Verschlechterung des Trennverhaltens führen. Membranen mit dickeren Pd-Schichten weisen hingegen eine gute Temperaturbeständigkeit bis 650°C auf. Die Werte der H_2 -Permeation im rechten Diagramm in Abbildung 4 zeigen zudem eine stärkere Temperaturabhängigkeit. Eine Verringerung der Pd-Dicke mit der Temperatur könnte zu einem niedrigeren Transportwiderstand in der Pd-Schicht und somit zu einer Steigerung der H_2 -Permeation führen.

Abbildung 6 zeigt einen Arrhenius-plot der Wasserstoffpermeation für eine Pd-Schichtdicke von $15 \mu\text{m}$. Aus der Geradensteigung ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 9 kJ/mol . Ein Vergleich mit bisher publizierten Aktivierungsenergien für die Wasserstoffpermeation durch Pd-Membranen (siehe Tabelle 1) zeigt, daß sich dieser Wert gut in die Literaturdaten einfügt.

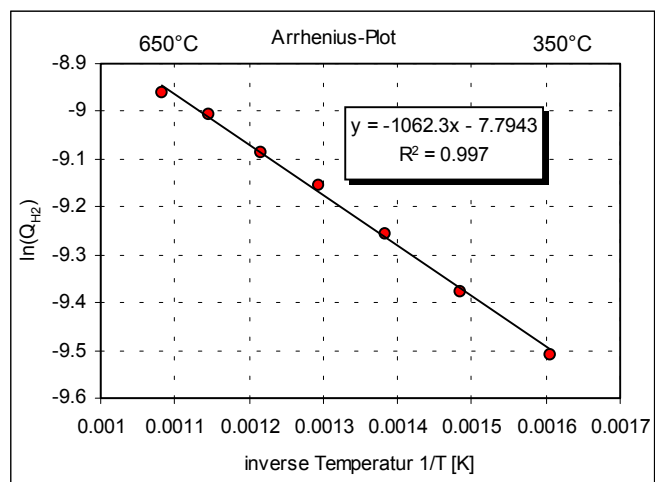


Abb. 6: Arrheniusdiagramm zur H_2 -Permeation einer Pd-Keramikmembran. Pd-Schichtdicke ca. $15 \mu\text{m}$

Membrantyp	Träger	Schichtdicke [μm]	E_A [kJ/mol]	Quelle
Pd-Membran	-	27 - 154	11,9	[6]
Pd-Kompositmembran	Poröses Glas	13	10,7	[7]
Pd-Kompositmembran	Keramik	10,3	12,3	[8]

Tabelle 1: Literaturwerte für die Aktivierungsenergien der Wasserstoffpermeation

4. Reaktormodellierung

Zur Abschätzung des technischen und wirtschaftlichen Potentials wurde für die Dehydrierung von Ethylbenzol das Szenario eines großtechnischen Membranreaktors simuliert.

Das verwendete Programm ermöglicht die Simulation eines Festbettmembranreaktors (Rohrgeometrie), wahlweise durch ein eindimensionales pseudohomogenes oder durch ein zweidimensionales heterogenes Zellenmodell unter Berücksichtigung innerer und äußerer Wärme- und Stofftransportprozesse am Katalysator. Beim eindimensionalen Modell wird sowohl auf der Retentat- als auch auf der Permeatseite ideale Pfropfenströmung angenommen. Die Katalysatorschüttung kann wahlweise innerhalb des Membranrohres oder im Ringspalt zwischen Membran und Außenrohr platziert werden.

Das Membranrohr besteht aus einer makroporösen Stützschiicht, einer mikroporösen Zwischenschicht und dem Pd-Metallfilm. Der H₂-Transport wird durch folgende Modellvorstellung beschrieben:

- Dusty-Gas-Modell zur Beschreibung des Transports in der porösen Trägerstruktur (Knudsen-Diffusion, Molekulardiffusion, Viskoser Fluß)
- Lösungs-/atomare Diffusion im Pd-Film (Sieverts-Gesetz)
- Stefan-Maxwell-Gleichungen (Filmdiffusion auf beiden Seiten der Membran)

Zur Erzeugung der transmembranen Druckdifferenz können die Optionen Spülgas, Absaugung oder Wasserstoffoxidation simuliert werden. Detailliertere Informationen zum Programm finden sich in [9,10].

Im Rahmen der FORKAT I-Phase wurden ausführliche kinetische Untersuchungen in einem gradientenfreien Kreislaufreaktor an einem konventionellen Styrolkatalysator der Fa. Süd-Chemie AG durchgeführt. Abbildung 7 zeigt ein vereinfachtes Reaktionsschema. Neben den Hauptprodukten Styrol und Wasserstoff entstehen eine Reihe von Nebenprodukten. Dies sind hauptsächlich Benzol und Toluol sowie Methan, Ethen und Kohlenstoffoxide.

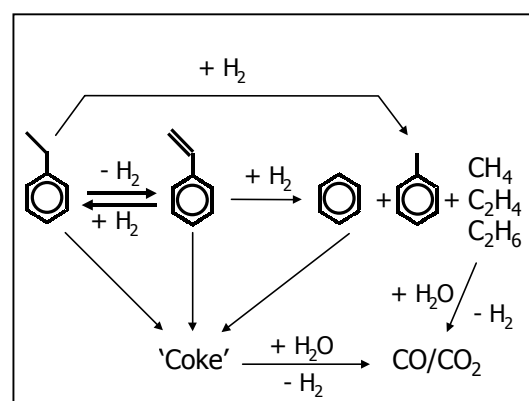


Abb. 7: vereinfachtes Reaktionsschema der Ethylbenzol-Dehydrierung (K₂O/Fe₂O₃-Kat.)

Die kinetischen Experimente zeigten, daß thermische Reaktionen im Kreislaufreaktor einen beträchtlichen Einfluß ausüben. Zur Ermittlung des kinetischen Reaktionsmodells wurden daher zuerst die thermischen, dann die katalytischen Reaktionen charakterisiert. Das endgültige Modell berücksichtigt beide Arten von Reaktionen. Details zur Reaktionskinetik finden sich in [11,12]. Die Simulationsrechnungen erfolgten auf Basis eines in einigen Punkten vereinfachten Modells (siehe Tabelle 2), das aber eine gute Anpassung der experimentellen Daten liefert.

thermisch		katalytisch	
Reaktionsgleichung	kinetischer Ansatz	Reaktionsgleichung	kinetischer Ansatz
EB \leftrightarrow ST + H ₂	$r_1 = k_1 \cdot \left(p_{EB} - \frac{p_{ST}p_{H_2}}{K_P} \right)$	EB \leftrightarrow ST + H ₂	$r_7 = k_7 \cdot \frac{\left(p_{EB} - \frac{p_{ST}p_{H_2}}{K_P} \right)}{(1 + K_{ST}p_{ST}) \cdot (1 + K_{CO_2}p_{CO_2})}$
EB \rightarrow B + C ₂ H ₄	$r_2 = k_2 \cdot p_{EB}$	EB \rightarrow B + C ₂ H ₄	$r_8 = k_8 \cdot p_{EB}$
EB + H ₂ \rightarrow T + CH ₄	$r_3 = k_3 \cdot p_{EB}$	EB + 2H ₂ \rightarrow B + 2CH ₄	$r_9 = k_9 \cdot \frac{p_{EB}}{(1 + K_{CO_2}p_{CO_2})}$
EB + 3H ₂ \rightarrow 4C ₂ H ₄	$r_4 = k_4 \cdot p_{EB}$	EB + H ₂ \rightarrow T + CH ₄	$r_{10} = k_{10} \cdot \frac{p_{EB}}{(1 + K_{CO_2}p_{CO_2})}$
C ₂ H ₄ + 4H ₂ O \rightarrow 2CO ₂ + 6H ₂	$r_5 = k_5 \cdot p_{C_2H_4} \cdot p_{H_2O}$	EB + 16H ₂ O \rightarrow 8CO ₂ + 21H ₂	$r_{11} = k_{11} \cdot p_{EB} \cdot p_{H_2O}$
C ₂ H ₄ + 2H ₂ \rightarrow 2CH ₄	$r_6 = k_6 \cdot p_{C_2H_4}$	CH ₄ + 2H ₂ O \rightarrow CO ₂ + 4H ₂	$r_{12} = k_{12} \cdot p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}$
$k_j = k_j^0 \cdot e^{\frac{-E_j}{RT}}; K_P = e^{\frac{-(122700 - 126.3 \cdot T - 2.194 \cdot 10^{-3} \cdot T^2)}{RT}} \times 10^5 [\text{Pa}]; K_{ST} = K_{ST}^0 \cdot e^{\frac{-E_{ST}}{RT}}; K_{CO_2} = 3.45 \times 10^{-3} \cdot e^{\frac{-15930}{RT}} [\text{Pa}^{-1}]$			

Tabelle 2: Kinetisches Modell der EB-Dehydrierung an einem kommerziellen K₂O/Fe₂O₃-Katalysator

In Anlehnung an die Dimension konventioneller Anlagen wurde eine Styrolkapazität von ca. 300.000 jato angenommen. Die prinzipielle Reaktorgeometrie wurde dem isothermen BASF-Verfahren nachempfunden. Die mit Katalysator (K₂O/Fe₂O₃) gefüllten Membranrohre sind als Rohrbündel angeordnet. Auf der Permeatseite erfolgt die Wasserstoffentfernung durch Oxidation mit Luftsauerstoff. Die Membranen bestehen aus asymmetrischen zweischichtigen Sintermetallrohren, die mit einer dünnen Pd-Schicht versehen sind. Die Betriebs- und Verfahrensparameter sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Reaktorgeometrie/Membranparameter		Betriebsparameter	
Anzahl Rohre	12610	Temperatur	600°C
Rohrdurchmesser	60/68 mm	Eingangsdruck Retentat	1,2 bar
Rohrlänge	4 m	Ausgangsdruck Retentat	0,7 bar
H ₂ -Permeation	3 · e ⁻⁰⁶ mol/m ² /sec/Pa	LHSV	0,5 h ⁻¹
		S/O	1,2

Tabelle 3: Parameter zur Simulation der EB-Dehydrierung im Membranreaktor

Die Simulation des konventionellen Festbettreaktors ergab einen Ethylbenzolumsatzgrad (X) von 66,2% mit einer Selektivität zu Styrol (S_{ST}) von 94,7% (siehe Abb. 8). Dies entspricht einer Styrolkapazität (m_{ST}) von 304.500 jato. Bei der Berechnung mit Hilfe des pseudohomogenen Modells wurde ein Katalysatornutzungsgrad von 30% angenommen, der für gewöhnliche

Katalysatorpellets von 5 mm Durchmesser ermittelt wurde. Die Simulation des Membranreaktors ergab unter diesen Bedingungen eine Steigerung des Umsatzgrades auf 71,6%, die Selektivität verbessert sich leicht auf 95,2%. Der Styrolausstoß erhöht sich durch die Wasserstoffentfernung aus der Reaktionsmischung auf 331.000 jato.

Neben den Membraneigenschaften haben vor allem die kinetischen Eigenschaften des Katalysatorsystems einen entscheidenden Einfluß auf die Effizienz des Verfahrens. Nur wenn die Geschwindigkeit der Dehydrierungsreaktion entsprechend hoch ist, kann das zur Verfügung stehende Potential der Membran in vollem Umfang genutzt werden. Die bisher dargestellten Simulationsergebnisse wurden unter der Annahme einer relativ niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit erhalten, die aufgrund der angenommenen Katalysatorkorngröße von 5 mm durch Porendiffusion begrenzt wird.

Abbildung 9 zeigt den Einfluß des Katalysatornutzungsgrades auf die Leistung des industriellen Membranreaktors zur Ethylbenzol-

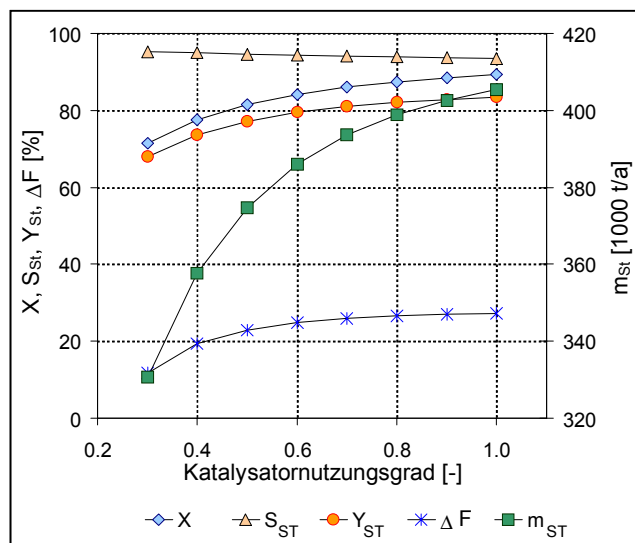


Abb. 9: Simulation der EB-Dehydrierung; Einfluß des Katalysatornutzungsgrades

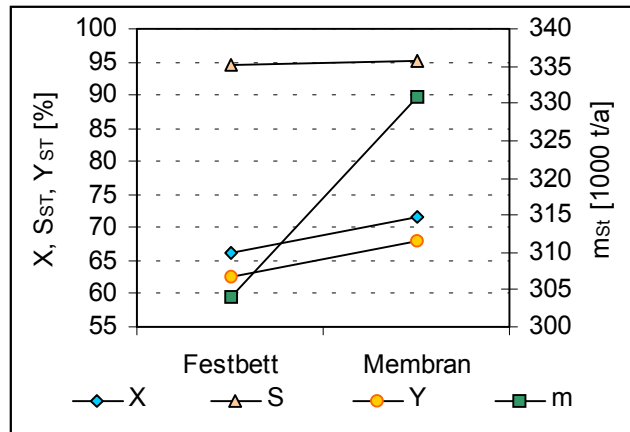


Abb. 8: Simulation der EB-Dehydrierung; Vergleich einer konventionellen Anlage mit einer Membranreaktor-Anlage

ellen Membranreaktors zur Ethylbenzol-Dehydrierung. Bei einem maximalen Nutzungsgrad von 100% wäre eine Produktionskapazität von 405.300 jato zu erreichen. Die Steigerung im Vergleich zum konventionellen Festbettreaktor läge damit bei über 33%. Der Umsatzgrad würde auf 89,3% erhöht, die Styrolausbeute auf 83,4%. Die Kurve ΔF zeigt die prozentuale Einsparung an Ethylbenzol und Wasser, die möglich ist, um eine konstante Styrolkapazität des Reaktors

von 304.500 jato zu halten. Bereits ein Katalysatornutzungsgrad von 60% erlaubt bei konstantem Styrolausstoß eine Reduzierung des Feedstromes um 25%, relativ zum Festbett.

Obwohl dem Einsatz kleinerer Katalysatorkorngrößen in technischen Festbettreaktoren Grenzen gesetzt sind, ist eine Verkürzung der Diffusionswege durch neue Katalysatorformen (z.B. Ringe oder sternförmige Preßlinge) realisierbar. Hierdurch könnte eine deutliche Steigerung des Katalysatornutzungsgrades und damit gemäß Abbildung 9 auch des Styrolausstoßes erzielt werden.

Konsequent weitergedacht würde sich eine neue Form des Katalysators, als dünne Schicht auf der Stützseite der Membran anbieten (Wandreaktor, katalytisch aktive Membran). In diesem Fall könnte angesichts sehr kurzer Diffusionswege die volle intrinsische Aktivität des Katalysators genutzt werden. Inwieweit dieses Konzept erfolgreich umgesetzt werden kann sollen Experimente im weiteren Verlauf des Vorhabens zeigen. Die Süd-Chemie AG führt hierzu Versuche zur katalytischen Beschichtung poröser Keramik- und Sintermetallträger durch. Die aussichtsreichsten katalytischen Membranen sollen anschließend charakterisiert und getestet werden. Die Süd-Chemie AG hat weiterhin einen modifizierten Katalysator zur Ethylbenzol-Dehydrierung im Hinblick auf einen Einsatz im Membranreaktor entwickelt.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Bereich der Membranpräparation konnte vor allem die naßchemische Abscheidung optimiert werden. Die Permeations- und Trenneigenschaften sowie die Stabilität der Membranen konnten verbessert werden.

Die Permeationsmessungen an den präparierten Pd-Kompositmembranen haben gezeigt, daß die Qualität der Membranen für deren Einsatz im Labormembranreaktor ausreicht. Allerdings sind vermutlich Palladiumschichtdicken um 10 µm nötig, um eine gute thermische Langzeitstabilität zu gewährleisten.

Durch die Simulation wurde deutlich, daß die Effizienz des Membranreaktor-Verfahrens sowohl von den Permeationseigenschaften der Membran als auch von den kinetischen Eigenschaften des Katalysators abhängt. Unter optimalen - aber dennoch technisch relevanten Bedingungen - ergab die Simulation der Ethylbenzol-Dehydrierung im industriellen Membranreaktor (konventioneller Katalysator) das Potential für eine Steigerung der Reaktorleistung gegenüber dem Festbettreaktor um 33%.

Neben dem Festbettmembranreaktor, bei dem die Membran nur zur Wasserstoffabtrennung dient, wird nun auch das Konzept einer katalytisch aktiven Membran verfolgt. Dazu laufen Versuche, den Katalysator auf die Membranen aufzubringen.

In Vorversuchen zur Ethylbenzol-Dehydrierung wurde schon der Nachweis erbracht, daß unter Einsatz H₂-selektiver Kompositmembranen eine Erhöhung des Umsatzgrades und der Styrolausbeute im Vergleich zur Reaktion im Festbett erreicht werden kann. Im weiteren Verlauf dieses Projektes sollen detailliertere Experimente mit den verbesserten Membranen an beiden Katalysatorsystemen durchgeführt werden. Weiterhin sind kinetische Untersuchungen am mo-difizierten Katalysator auf Basis des in Tabelle 2 vorgestellten Modells geplant.

Literatur

- [1] V. Höllein, R. Dittmeyer, F. Schmidt, 1. Statusbericht des Bayerischen Forschungsverbundes Katalyse FORKAT II, Teilprojekt C3.2 (1999) 116
- [2] J. Shu, B.P.A. Grandjean, A. van Neste, S. Kaliaguine, *Can. J. Chem. Eng.*, 69 (1991) 1036
- [3] G. Bohmoldt, E. Wicke, *Z. Phys. Chem. N. F.*, 56 (1967) 133
- [4] S. Uemiya, T. Matsuda, E. Kikuchi, *Journal of Membrane Science*, 56 (1991) 315
- [5] E. Kikuchi, S. Uemiya, *Gas Separation and Purification*, 5 (1991) 261
- [6] R.C. Hurlbert, J.O. Konecny, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 655
- [7] S. Uemiya, Y. Kude, K. Sugino, N. Sato, T. Matsuda, E. Kikuchi, *Chem. Lett.* (1988) 1687
- [8] A. Li, W. Liang, R. Hughes, *Catalysis Today*, 56 (2000) 45
- [9] Ch. Herrmann, P. Quicker, R. Dittmeyer, *Proc. 4th ESF-Workshop Optimisation of Catalytic Membrane Reactor Systems*, Oslo, 30-31 Mai 1997, 171
- [10] Ch. Herrmann, P. Quicker, R. Dittmeyer, *Journal of Membrane Science*, 136 (1997) 161
- [11] R. Dittmeyer, V. Höllein, P. Quicker, G. Emig, G. Hausinger, F. Schmidt, *Chemical Engineering Science*, 54 (1999) 1431
- [12] P. Quicker, in Vorbereitung