

# Evaluierung des Potentials katalytisch aktiver Membranen für schnelle heterogen katalysierte Gas/Flüssig-Reaktionen

D. Urbanczyk<sup>1</sup>, R. Dittmeyer<sup>1</sup>, J. Owen<sup>1</sup>, A. Schmidt<sup>2</sup>, R. Schomäcker<sup>2</sup>, G. Fischer<sup>3</sup>, I. Voigt<sup>3</sup>, A. Wolf<sup>4</sup>, R. Warsitz<sup>4</sup>

<sup>1</sup> DECHEMA e.V., Karl-Winnacker-Institut, Theodor-Heuss-Allee 25, D-60486 Frankfurt am Main

<sup>2</sup> TU Berlin, Institut für Chemie, Straße des 17. Juni 124, D-10623 Berlin

<sup>3</sup> HITK e.V., Michael-Faraday-Straße 1, D-07629 Hermsdorf-Thüringen

<sup>4</sup> Bayer Technology Services GmbH, D-51368 Leverkusen

E-Mail: urbanczyk@dechema.de, Internet: <http://kwi.dechema.de/tc.html>



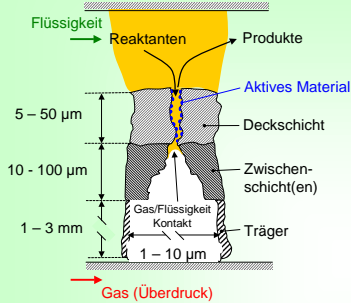
## Zielsetzung

Das Ziel ist es, poröse keramische Kapillarbündel für Gas-Flüssig Reaktionen zu entwickeln sowie deren Anwendungspotential an Modellreaktionen unter Verwendung der beiden Reaktorkonzepte Katalytischer Diffusor (CD) und Pore-Through-Flow (PTF) zu demonstrieren. Zwei Modellreaktionen werden untersucht und deren Performance mit konventionellen Reaktorkonzepten verglichen:

- Bei der Hydrierung von  $\alpha$ -Methylstyrol zu Cumol liegt das Hauptaugenmerk auf der Aktivität
- Für die Hydrierung von 1,5-Cyclooctadien zu Cycloocten spielt die Selektivität eine übergeordnete Rolle [siehe Poster P 23, Schmidt et al.]

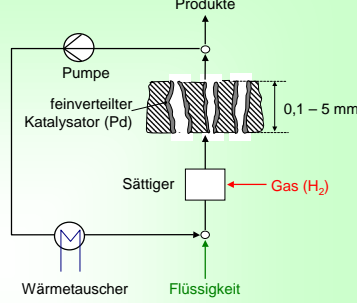
## Poröse Membrankatalysatoren für Gas-Flüssig Reaktionen

### Katalytischer Diffusor (CD) [1]



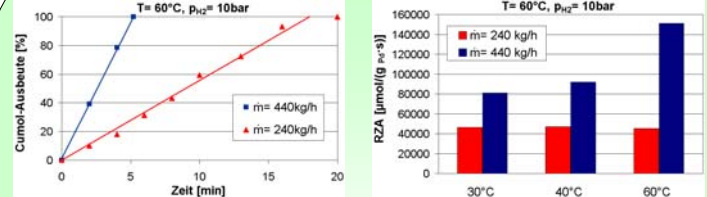
- Katalysator wird in der dünnen Deckschicht der Membran aufgebracht
- kurze Diffusionswege von/zur Gas-Flüssig Phasengrenze
- Steuerung der katalytischen Aktivität über den Gas-Druck
- Getrennte Zufuhr der Edukte zur Reaktionszone
- verfahrenstechnisch einfache Abtrennung Katalysator/Produkt

### Pore-Through-Flow (PTF) [2]



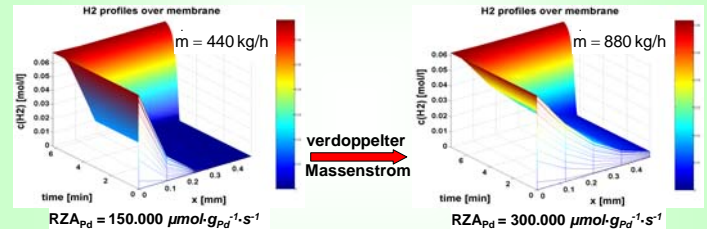
- Sehr kurze Kontaktzeiten am Katalysator
- Wärmeeintrag und -auskopplung über einen Wärmetauscher leicht möglich
- Film- und Porendiffusion vernachlässigbar, da konvektiver Stofftransport
- im Vergleich zu Mikrostrukturen kostengünstigere Variante
- verfahrenstechnisch einfache Abtrennung Katalysator/Produkt

## PTF - experimentelle Ergebnisse

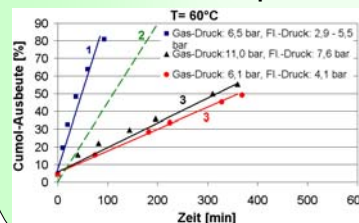


## PTF - Simulation

Reaktionsbedingungen:  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$ ,  $k_0 = 2,8 \cdot 10^6 \text{ mol} \cdot \text{g}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$



## CD - experimentelle Ergebnisse



- 1 kontinuierlicher Druckanstieg über die Versuchsdauer im Flüssigkeitskreislauf
- 2 simulierter Verlauf der AMS-Hydrierung im CD-Betrieb
- 3 Druck im Flüssigkeitskreislauf wird durch kontinuierliches Entgasen konstant gehalten

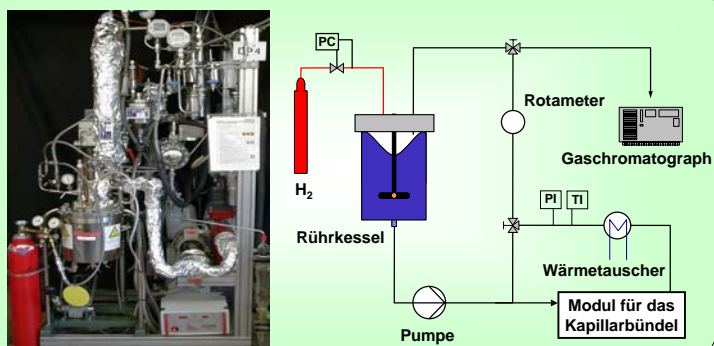
## Beschichtetes Kapillarbündel



Beschichtungsmethode: MOCVD [3]  
 Membrandurchmesser: 2,9 mm / 1,9 mm  
 Anzahl der Membranen: 27  
 Länge: 250 mm  
 Geometrische Fläche: 450 – 640 cm<sup>2</sup>  
 Porendurchmesser: 0,6/ 1,9/ 3,0 μm  
 Material:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 / (\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$   
 Struktur: **symmetrisch (PTF)**  
 asymmetrisch (CD)



## Versuchsaufbau



## PTF- and CD-Betrieb vs. konventionelle Reaktorkonzepte

Reaktorkonzept	Reaktionsbedingungen	Raum-Zeit-Ausbeute [mol·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-3</sup> ]
27-Kapillarbündel (diese Arbeit)	T = 60°C, p(H <sub>2</sub> ) = 10 bar m = 440 kg/h Porendurchmesser: 1.9μm	67 (bezogen auf Modulvolumen) 2,6 (bezogen auf Reaktorvolumen)
Slurry-Reaktor [4] (Turek und Lange, 1980)	p(H <sub>2</sub> ) = 10 bar 10% AMS	0,53
Trickle-Bed [4] (Nijhuis et al., 2001)	p(H <sub>2</sub> ) = 10 bar 10% AMS	4,45
Monolith, Taylor-Flow [4] (Nijhuis et al., 2001)	p(H <sub>2</sub> ) = 13 / 27/ 40 bar 10% AMS	1,18 / 6,25 / 11,77
Flüssigkeitsgefüllte Membran [4] (Cini & Harold, 1991)	p(H <sub>2</sub> ) = 1 bar 100% AMS	0,66
CD (3 Membranen) (diese Arbeit)	T = 30°C p(H <sub>2</sub> ) = 9,2 bar P <sub>Reaktor</sub> = 1,2 bar	0,5

## Fazit und Ausblick

- PTF-Betrieb: hohe Raum-Zeit-Ausbeuten erreichbar (nahe an der intrinsischen Aktivität)  
Konzept auf andere Reaktionen von industriellen Interesse übertragbar
- CD-Betrieb: Optimierung des Herstellungsprozesses zur Erreichung der benötigten Qualität mit geringer Ausschussquote (defektfreie Membranen)  
geringere Raum-Zeit-Ausbeute (Diffusionseinfluss auf den Reaktionsablauf)
- Poröse katalytische Membranen bieten sehr gute Perspektiven für schnelle heterogen katalysierte Gas-Flüssigkeit Reaktionen (Selektivität) [siehe Poster P 23, Schmidt et al.]