

**AiF-Vorhaben Nr. 14782 BG/1**

**Entwicklung eines inhärent sicheren, kostengünstigen und flexiblen  
Verfahrens zur Herstellung von Wasserstoffperoxidlösungen durch  
Direktsynthese mittels katalytisch beschichteter Membranen**

**Kurztitel: "H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Membranreaktor"**

**Bewilligungszeitraum: 01.06.2006 – 31.03.2009**

**Aktenzeichen der DECHEMA e.V.: F487**

## **Schlussbericht**

**Projektpartner:**

**Forschungsstelle 1**

**Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e.V.  
Theodor-Heuss-Allee 25; 60486 Frankfurt am Main  
Projektleiter: Prof. Dr.-Ing. R. Dittmeyer**

**Forschungsstelle 2**

**Hermsdorfer Institut für Technische Keramik e.V.  
Marie-Curie-Str. 17; 07629 Hermsdorf  
Projektleiter: Dr. H. Richter**

# Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse.....	4
1 Wirtschaftlicher und wissenschaftlich-technischer Hintergrund .....	5
1.1 Wasserstoffperoxid – Anwendungen und Herstellung.....	5
1.2 Wasserstoffperoxid-Direktsynthese – Stand der Wissenschaft und Technik..	6
1.3 Das Konzept des katalytischen Membrankontaktors.....	10
2 Zielsetzung .....	12
3 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse.....	13
3.1 Erweiterung der bestehenden Versuchsanlage (FS1) .....	13
3.1.1 Regelungskonzept .....	13
3.1.2 Kontinuierliche H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Detektion .....	15
3.2 Membranpräparation und -charakterisierung (FS 1, FS 2).....	21
3.2.1 Kohlenstoffabscheidung in Einkanalrohre (FS 2).....	22
3.2.2 Anpassung des Schichtaufbaus der keramischen Membranen (FS 2)..	31
3.2.3 Herstellung keramischer Elemente mit größerer spezifischer Membranfläche (FS 2).....	33
3.2.4 Kohlenstoffbeschichtung keramischer Mehrkanal-Membranelemente (FS 2) .....	34
3.2.5 Methode zur Katalysatorbeschichtung asymmetrischer keramischer Membranrohre mit ihnen liegender aktiver Schicht (FS1).....	36
3.2.6 Analysemethoden zur Charakterisierung der Katalysatorbeschichtung	37
3.2.7 Pd-Abscheidung in Einkanal-Membranen (FS1) .....	40
3.2.8 Pd-Abscheidung in Einkanal-Membranen (FS2) .....	45
3.2.9 Pd-Abscheidung in Mehrkanal-Membranen (FS1) .....	48
3.2.10 Pd-Abscheidung in Mehrkanal-Membranen (FS2) .....	50
3.2.11 Abscheidung der Edelmetalle Au, Ir, Ag für bimetallische katalytische Membranen (FS 1) .....	53
3.3 Laborexperimente zur H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Direktsynthese (FS1).....	54
3.3.1 Experimente mit selbst präparierten Trägerkatalysatoren .....	54
3.3.2 Modellierung der Reaktionskinetik .....	57
3.3.3 Mathematisches Modell zur Simulation des Membran-Kontaktors.....	61
3.3.4 Experimente mit katalytisch aktiven Membranen .....	62
3.3.5 Strömungsverhalten in der Membran .....	69

3.4	Scale-up und Demonstration (FS 2).....	70
3.5	Technoökonomische Verfahrensanalyse (FS1, FS2).....	75
4	Zusammenfassung .....	77
5	Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrages .....	78
6	Darstellung der Auswirkungen der erzielten Ergebnisse auf den wissenschaftlich-technischen Fortschritt und ihren Nutzen für kleine und mittlere Unternehmen.....	79
7	Zusammenstellung aller Arbeiten, die im Zusammenhang mit dem Vorhaben veröffentlicht wurden, oder in Kürze veröffentlicht werden sollen .....	80
8	Angaben darüber, ob gewerbliche Schutzrechte aus dem Vorhaben erworben wurden und ob ihre Anmeldung beabsichtigt ist .....	81
9	Projektförderung.....	82
10	Abbildungsverzeichnis .....	83
11	Tabellenverzeichnis .....	88
12	Literaturverzeichnis.....	89

## Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse

Die Arbeiten waren auf die Präparation und Charakterisierung katalytisch aktiver Membranen sowie deren Einsatz zur Direktsynthese von  $\text{H}_2\text{O}_2$  fokussiert. Bei Forschungsstelle 1 wurde eine Methode zur Abscheidung von Pd in Membranelemente mit innen liegender feinporiger Schicht entwickelt, die auf der Imprägnierung mit Pd-Acetat und dessen thermischer Zersetzung beruht. Sie wurde für Einkanalrohre und Mehrkanalelemente verschiedener Geometrie aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und C-infiltriertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verifiziert und von Forschungsstelle 2 für Membranlängen bis 50 cm erfolgreich umgesetzt. Die Methode liefert fest haftende Pd-Partikel mit etwa 10 nm Größe, die überwiegend in der feinporigen Schicht bis etwa 40  $\mu\text{m}$  Tiefe abgeschieden werden. Es wurde eine vorhandene Laboranlage erweitert, für die ein Regelungskonzept zur kontinuierlichen Prozessführung entwickelt und implementiert wurde. Mit 10 cm langen Einkanalrohren mit 10 mm Durchmesser konnte in Wasser ein stabiler Betrieb bei einer Druckdifferenz Gas/Flüssigkeit bis zu 10 bar sowie in Methanol bis zu 5 bar über mehrere Tage erreicht werden. Nach Lösung hartnäckiger Abdichtungsprobleme an den Stirnseiten gelang auch mit Mehrkanalelementen (19 Kanäle, 2,5 cm Außendurchmesser, 25 cm Länge) ein stabiler Betrieb bis etwa 2 bar Druckdifferenz über mehrere Stunden.

Durch separate Experimente mit selbst präparierten Trägerkatalysatoren in einem Autoklaven konnten zwei viel versprechende Katalysatortypen identifiziert werden: Pd/ $\text{TiO}_2$  und Pd/C- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Diese Materialien wurden daraufhin für die Membranherstellung gewählt. Die Experimente im Batch-Betrieb dienten auch zur Untersuchung der Reaktionskinetik als Basis für ein Simulationsmodell, das den Membrankontaktor beschreibt und den Stofftransport und die chemische Reaktion in den Reaktionskanälen berücksichtigt. Mit Hilfe des Modells wurden günstigere Reaktionsbedingungen ermittelt, die zu einer Verbesserung der Aktivität der katalytischen Membranen führten. Bei Experimenten im Kreislaufmodus wurde allerdings eine Abnahme der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration mit der Zeit registriert, die auf eine Deaktivierung des Katalysators, möglicherweise durch einen veränderten Oxidationszustand von Pd, oder auf eine unkontrollierte Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Apparatur hindeuten. Ein Pd-Verlust durch Leaching konnte ausgeschlossen werden. Die besten Ergebnisse wurden ohne Rückführung erzielt, wobei Pd-beschichtete Einkanalrohre aus C- $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  zum Einsatz kamen. Die Produktivität erreichte dabei Werte bis zu  $6,41 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  bzw.  $1,63 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ gPd}^{-1} \text{ h}^{-1}$  bei einer Selektivität zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  von über 70% bezogen auf den Verbrauch von  $\text{H}_2$ .

Die Ziele des Vorhabens wurden überwiegend erreicht. Im Hinblick auf eine technische Umsetzung des Verfahrens besteht allerdings noch Entwicklungsbedarf wegen der Probleme mit der Konzentrationsabnahme im Kreislaufbetrieb.

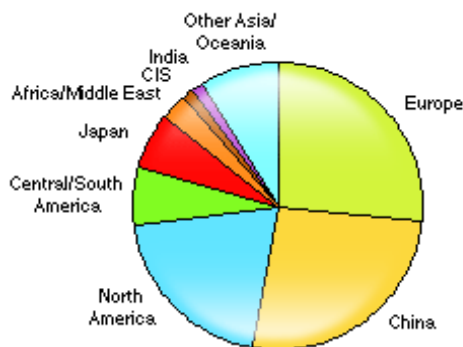
# 1 Wirtschaftlicher und wissenschaftlich-technischer Hintergrund

## 1.1 Wasserstoffperoxid – Anwendungen und Herstellung

Wasserstoffperoxid ist ein selektives, umweltfreundliches, aber teures Oxidationsmittel, das vielfältige Anwendung findet. Haupteinsatzgebiete sind das Bleichen von Holz, Zellstoff, Papier, Textilien, Fetten und Ölen, die Herstellung von Bleichmitteln für die Waschmittelindustrie, in der Kosmetik die Haarbleiche sowie die Verwendung als Reinigungs- und Desinfektionsmittel in der Metallbearbeitung, der Nahrungsmittelindustrie und im Endverbraucherbereich. In der chemischen und Pharmaindustrie dient Wasserstoffperoxid als reaktives Agens für eine ganze Palette von Anwendungen, vor allem Epoxidierungen, Hydroxylierungen und für die selektive Oxidation z.B. von Stickstoff- und Schwefelatomen in organischen Molekülen. In hochreiner Form findet es Verwendung in der Halbleiterindustrie zur Herstellung von gedruckten Schaltkreisen und zur Reinigung von Halbleiteroberflächen. In absehbarer Zukunft wird ein noch breiterer Einsatz vor allem im Bereich der Umwelttechnik erwartet: in der Trinkwasser- und Prozesswasseraufbereitung (z.B. als Ersatz für Chlor und Chlorverbindungen als Desinfektionsmittel), zur Entgiftung und Desodorierung von Industrieabwässern und Abluftströmen und zur Sanierung von kontaminierten Böden und Grundwässern.

Wasserstoffperoxid wird heute ganz überwiegend (ca. 95 %) durch eine indirekte Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff hergestellt, die Alkylanthrachinon als Medium nutzt [1]. In einem ersten katalytischen Hydrierungsschritt wird das Alkylanthrachinon in einem organischen Lösemittelgemisch zum Alkylanthrahydrochinon umgesetzt. Hiervon getrennt wird diese reduzierte Verbindung mit Sauerstoff oxidiert, um das Alkylanthrachinon zu regenerieren und Wasserstoffperoxid als Produkt zu erhalten. Es schließt sich eine Extraktion des Wasserstoffperoxids mit Wasser an, bei der man eine 15-35 %-tige Lösung erhält, die gereinigt und je nach Bedarf destillativ auf bis zu 70% aufkonzentriert wird.

Die globale Produktionskapazität für  $H_2O_2$  nach dem Anthrachinon-Verfahren beträgt etwa 2,2 Mio. t. [2] mit dem größten Konsum in Europa, Nordamerika und China [3] (Abb. 1.1-1, [2]). Die Auslastung der Kapazitäten liegt teilweise bei über 90%, mit steigender Tendenz. Die Zuwachsrate für die Periode 2008 – 2013 für Zentral- und Südamerika wird auf 5,7% geschätzt [2] und für Europa auf 4-5%. Der Hauptgrund hierfür, neben dem wachsenden Verbrauch als Bleich- und Desinfektionsmittel, ist die Kopplung der  $H_2O_2$ -Synthese mit der Propylenoxid-Herstellung (HPPO Verfahren).

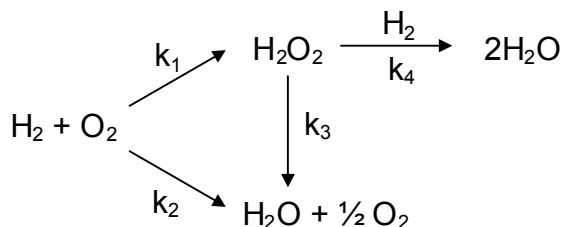


**Abb. 1.1-1:** Regionaler H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Verbrauch für 2008 [2].

In 2008 wurden zwei HPPO-Anlagen mit Standorten in Ulsan/Korea (Evonik-Degussa) und Antwerpen/Belgien (Dow/BASF) in Betrieb genommen, mit einer Gesamtkapazität für Propylenoxid von 400.000 t/a. Für 2010 ist eine zweite HPPO-Anlage von Dow/BASF in Map Ta Phut/Thailand mit einer Kapazität von 390.000 t/a geplant.

## 1.2 Wasserstoffperoxid-Direktsynthese – Stand der Wissenschaft und Technik

Die mehrstufige industrielle Herstellroute macht das Anthrachinon-Verfahren relativ komplex und verursacht hohe Investitions- und Betriebskosten, die zum Bau teurer Großanlagen zwingen. Auf dem Papier erheblich einfacher und ökonomischer dagegen ist die direkte Oxidation von H<sub>2</sub> mit O<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Direktsynthese), schematisch dargestellt in Abb. 1.2-1:



**Abb. 1.2-1:** Vereinfachtes Reaktionsschema der direkten Oxidation von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid.

Obwohl dieser Weg schon seit langem bekannt ist, waren die Versuche zur technischen Umsetzung bisher nicht erfolgreich, da es nicht gelang, das Verfahren mit Blick auf Wirtschaftlichkeit und Sicherheit in den Griff zu bekommen. Ein wichtiger Schritt, um den Prozess in die industrielle Praxis zu überführen, war der Bau einer Pilot-Anlage zur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Direktsynthese mit Standort Hanau-Wolfgang (Evonik-Degussa/Headwaters) im September 2006 [4].

Im Zeitraum 2006 bis 2009 wurden mehrere neue wissenschaftliche Veröffentlichungen [5]-[25], [32]-[38] sowie auch einige Patente [26]-[31], [39]-[42] über die Direktsynthese von

Wasserstoffperoxid publiziert worden, was das ausgesprochen große Interesse an diesem Thema zeigt. Ein Review [5] und ein Mini-Review [6], erschienen in 2008, fassen die wesentlichen Entwicklungen auf diesem Gebiet in den letzten Jahren zusammen. Hierbei stehen Aspekte der Katalyse (Einsatz von Trägerkatalysatoren) und Reaktoraufbau (Anwendung katalytischer Membranreaktoren und Mikroreaktoren) im Vordergrund.

Die meisten wissenschaftlichen Arbeiten [5]-[25] und Patente [26]-[31] berichten über den Einsatz von Palladium-Trägerkatalysatoren zur  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Direktsynthese. Dabei wurden die bestehenden Probleme, sowie auch die verschiedenen Faktoren, die die Reaktion im Wesentlichen beeinflussen, ausgiebig untersucht. Hierzu zählen: die Art des Trägers, die Art des Lösungsmittels, der Zusatz von Stabilisatoren, der Oxidationszustand des Metalls, der Einfluss von Zweitmetallen, das  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Konzentrationsverhältnis, die Reaktionszeit, die Temperatur, etc. Die Hauptaktivitäten kamen von Arbeitsgruppen um Choudhary [5], [7]-[16] und Hutchings [17]-[22].

Die Arbeitsgruppe Choudhary konzentrierte sich auf die Einflüsse von Zusätzen (Halogenide und Säuren, entweder als Additive im Reaktionsgemisch oder durch Modifikation des Katalysators) und des Oxidationszustands des aktiven Metalls ( $\text{Pd}^\circ$  oder  $\text{PdO}$ ), sowohl auf die Synthesereaktion als auch auf die Folgehydrierung und Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  im System [7]-[16]. Die Experimente wurden bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck in einem Glas-Rührkessel durchgeführt. Die positive Wirkung von Halogeniden wurde auf die Unterdrückung sowohl der parallelen unselektiven Reaktion zu  $\text{H}_2\text{O}$  als auch der Folgehydrierung bzw. Zersetzung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  zurückgeführt [7]-[16]. Abhängig von der Art des Katalysators beeinflussten verschiedene Halogenidionen die Reaktion unterschiedlich stark.  $\text{Br}^-$  erwies sich als der beste Promotor für 2,5%  $\text{Pd}/\text{Ga}_2\text{O}_3$  [8], 2,5%  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$  [10], 2,5%  $\text{Pd}/\text{ZrO}_2$  [11], 2,5%  $\text{Pd}/\text{H}-\beta$  [12], 2,5%  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [14] und 5%  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [13]-[16] -Katalysatoren.  $\text{Cl}^-$  war am besten für 5%  $\text{Pd}/\text{C}$  [9].  $\text{I}^-$ , zum Beispiel, erwies sich als ungünstig für  $\text{Pd}/\text{C}$ -,  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$ - und  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren [9], [10], [13]. Alle Katalysatortypen hatten gemeinsam, dass eine optimale Konzentration des Promoters für das jeweilige System existiert [7]-[16]. Wird diese überschritten, gewinnt entweder die konkurrierende parallele  $\text{H}_2\text{O}$ -Bildung [9] oder die Folgehydrierung [12] an Bedeutung, oder es werden zu viele aktive Zentren auf der Katalysatoroberfläche blockiert, was die eigentliche Synthesereaktion verhindert [10]. Bei manchen Katalysatoren übt der Zustand des Metalls einen zusätzlichen Einfluss auf die Reaktion aus. Für  $\text{Pd}/\text{ZrO}_2$ - und  $\text{Pd}/\text{H}-\beta$ -Trägerkatalysatoren erreichte die oxidierte Form des Metalls ( $\text{PdO}$ ) eine bessere Aktivität und Selektivität als die reduzierte Form ( $\text{Pd}^\circ$ ) [7], [11], [12]. Auch ist die Anwesenheit von Säure notwendig für die positive Wirkung der Halogenide [9], [11]-[13], [15], [16]. Mehrere verschiedene Säuren wurden eingesetzt –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  etc.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  stellte sich als am besten geeignet heraus [9], [15] und wurde in allen weiteren Experimenten verwendet [7]-[14], [16]. Der synergetische Effekt

von  $\text{Br}^-$  und  $\text{F}^-$ , abhängig von der Art der Vorbereitung des Katalysators, wurde im Fall von 5% Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  untersucht [16]. Die beste katalytische Wirkung wurde bei einer Bromierung, gefolgt von einer Fluorierung des Katalysators beobachtet. Im Fall einer gleichzeitigen Katalysator-Funktionalisierung wurde ein negativer synergetischer Effekt festgestellt.

Die Arbeitsgruppe Hutchings führte Untersuchungen zum Einsatz von Au- und PdAu-Trägerkatalysatoren für die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Direktsynthese durch [17]-[22]. Die Experimente wurden im Edelstahl-Rührkessel bei Raumtemperatur und 37 bar mit MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$ -Mischungen als Lösungsmittel durchgeführt [17]-[22]. Der Einfluss verschiedener Träger auf die Aktivität des Katalysators und die Bildungsgeschwindigkeit des  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde zuerst von Edwards et al. [17] untersucht. Au/C- und PdAu/C-Katalysatoren in einer Mischung von 20 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  und 80 Vol.-% MeOH lieferten die höchste Produktivität – bis zu  $110 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}_{\text{kat}}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ . Li et al. [18], [19] beschäftigten sich mit Zeolith-geträgerten Katalysatoren auf Au-Basis. Als bester Träger wurde Beta-Zeolith identifiziert [18], mit bis zum  $3,99 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}_{\text{kat}}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ -Produktivität. Andere Metalle auf Y-Zeolith als Träger ergaben folgende Reihe abnehmender Aktivität für die Synthese: Pd >> Au, Pt > Cu, Ag, Rh, Ru [18]. Die Anwendung von Pd in Form einer PdAu-Legierung steigerte die Produktivität bis auf  $90 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}_{\text{kat}}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$  [19].

In drei weiteren Veröffentlichungen [20]-[22] der Arbeitsgruppe Hutchings wurden deren Untersuchungen zum Einfluss des Trägers von Pd-, Au- und AuPd-Katalysatoren auf die Direktsynthesereaktion fortgesetzt. Die Autoren konzentrieren sich hierbei auf die Anwendung anderen Trägermaterialien wie  $\text{TiO}_2$  [20]-[22],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [20]-[22],  $\text{SiO}_2$  [20], [21],  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [20], MgO [22] und Kohlenstoff [20]-[22]. In der Reihe  $\text{C} \approx \text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{MgO} \approx \text{Al}_2\text{O}_3 \approx \text{Fe}_2\text{O}_3$  als Trägermaterial wurde eine abnehmende Aktivität der Katalysatoren für die  $\text{H}_2\text{O}_2$  Direktsynthese gefunden [20]-[22]. Dies wird in Zusammenhang mit dem isoelektrischen Punkt des Trägers diskutiert [22], wobei basische Träger (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO) eine höhere Aktivität für die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Folgehydrierung und  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung aufweisen. Demzufolge zeigen die Katalysatoren auf der Basis dieser Träger niedrigere  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktivitäten [22]. Generell führt die Addition von Au zu einer erhöhten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktivität – ein typischer Wert für den Katalysator 2,5%Au2,5%Pd/C ist  $110 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ kg}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  bei einer Selektivität von 80 % [20]-[22]. Außerdem wird bei AuPd-Katalysatoren keiner der üblichen Stabilisatoren (Bromid, Säure) im System benötigt, um eine hohe Bildungsgeschwindigkeit von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu erreichen [20], [21]. Für monometallische Pd-Katalysatoren sind solche Zusätze notwendig, um die Folgereaktionen von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Zersetzung und Folgehydrierung) zu unterdrücken.

Drei weitere Veröffentlichungen von anderen Arbeitsgruppen beschäftigen sich ebenfalls mit dem Einsatz bimetallischer Trägerkatalysatoren für die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Direktsynthese [23]-[25]. Pd-Au als Nano-Metallkolloid in Ethanol wurde von Nomura *et al.* [23] für die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Direktsynthese bei normalem Druck und  $\text{H}_2:\text{O}_2=1:1$  eingesetzt. Diese Katalysatorform wurde gegenüber den



üblichen Trägerkatalysatoren wegen der engen Metallpartikelgrößenverteilung ( $4,7 \pm 1,16$  nm) bevorzugt. Die erreichte maximale Produktivität betrug  $0,257 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Menegazzo *et al.* [24] untersuchten monometallische Pd-, Au- und bimetallische PdAu-Katalysatoren auf  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{CeO}_2$  bei Raumtemperatur, 1 bar Gesamtdruck, und nicht im Explosionsbereich liegenden  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Gemisch mit deutlichem Überschuss an  $\text{O}_2$ . Die Autoren berichten ebenfalls über positive Auswirkungen der Zugabe von Au zum Pd-Katalysator. Der monometallische Au-Katalysator zeigte keine Aktivität für die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Direktsynthese. Die höchste Produktivität wurde mit einem sulfatisiertem Katalysator  $\text{AuPd}/\text{ZrO}_2$  erreicht ( $1,27 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  bei 61 % Selektivität). Liu *et al.* [25] untersuchten das bimetallische System Pt-Pd auf  $\text{SiO}_2$  als Katalysator für die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Direktsynthese. Kleine Mengen an Pt (bis zu 5 Atom %) erhöhten die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungsgeschwindigkeit bis um das 2,5-fache. Zu viel Pt dagegen führte zu einer niedrigeren Selektivität.

Im Zeitraum 2006 – 2009 wurden auch einige Patente zur  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Direktsynthese veröffentlicht [26]-[31]. Die Aktivitäten kamen von großen Unternehmen wie Degussa [26], [27], BASF [28], und den italienischen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Herstellern ENI S.p.A und Polimeri Europa S.p.A [29]-[31]. Degussa patentierte das Verfahren in einem Rieselbettreaktor mit Trägerkatalysatoren aus der Platingruppe (mono- oder bimetallisch), in organischen Lösungsmitteln mit Zusätzen (Halogenid und Säure) und mit  $\text{H}_2/\text{O}_2$  Mischungen im nicht-explosiven Bereich. Ebenso wurde die Korrosionsbeständigkeit der Reaktoren diskutiert und untersucht [26]. In einer anderen Patentanschrift der Degussa wird die direkte Anbindung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Direktsynthese an einen anderen Oxidationsprozess beansprucht (*in situ*) [27]. Die BASF hat eine bestimmte Art von Trägerkatalysator patentiert, hergestellt durch stromlose Abscheidung der Metalle aus der Platin-Gruppe auf unporöse Träger (entweder aus Keramik oder aus Polymer-Materialien) [28]. Die Patente von ENI und Polimeri Europa beschreiben auch mono- (Pd) und bimetallische (Pd/Pt) katalytische Systeme, eingesetzt in verschiedenen organischen Lösungsmitteln [29]-[31].

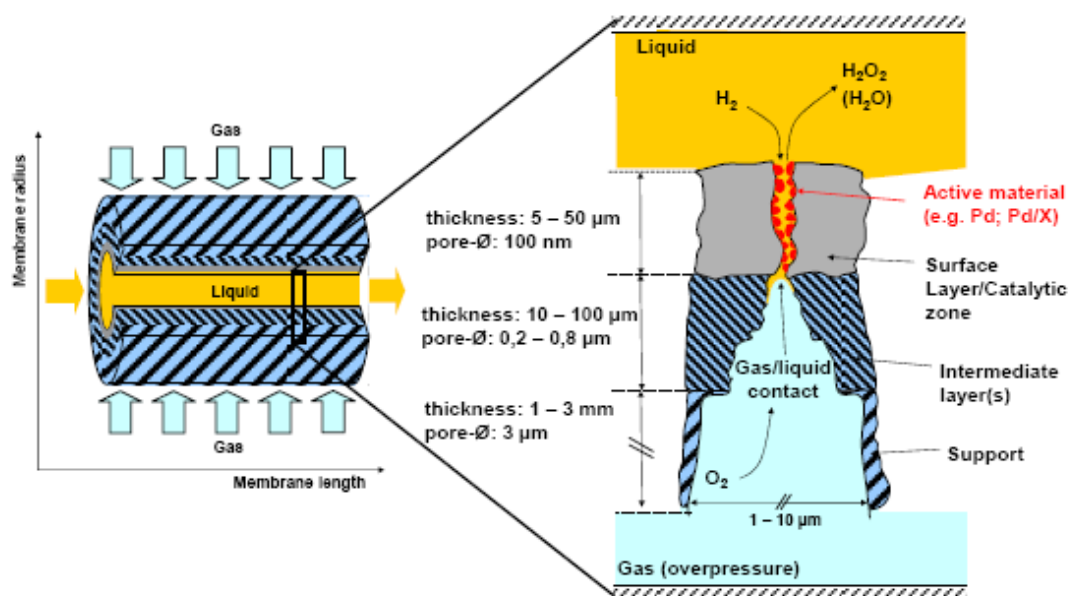
Von direkter Relevanz für unsere Arbeit sind die mit Katalysator-beschichteten Membranen (dichte Pd und Pd-Ag Membranen) in einem Membranreaktor durchgeführten Arbeiten [32]-[34]. Die Struktur der aktiven Komponente spielt hier die entscheidende Rolle. Als optimal hat sich ein mehrschichtiger Aufbau (Träger/Pd-Ag-Legierung/Pd-Film) erwiesen [32] sowie eine Kohlenstoff-Vorbeschichtung des Membranträgers in Verbindung mit einem Pd/Pt-Bimetall-Katalysator [33]. Wang *et al.* [34] fanden die beste katalytische Wirkung für eine Pd-Ag Membran, präpariert durch gleichzeitige stromlose Metall-Abscheidung, mit einer darauf zusätzlichen abgeschiedenen Pd-Schicht. Dieses System erreichte eine Produktivität von  $0,179 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ .

Die Mikroverfahrenstechnik ist eine relativ neue Disziplin mit allgemein erkanntem großem Potenzial für die Intensivierung von Stofftransport- und Reaktionsvorgängen, das zur

Entwicklung von sicheren und Ressourcen schonenden chemischen Verfahren genutzt werden kann. Auch für die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Direktsynthese wurden bereits mikrostrukturierte Reaktoren eingesetzt. Es wurden einige Veröffentlichungen [35]-[38] sowie mehrere Patente [39]-[42] hierzu publiziert. Verschiedene Arten von Mikroreaktoren wurden dabei vorgeschlagen (Einkanal [36], [37], [41] oder Mehrkanal-Systeme [35], [37]-[40], [42] mit vorgeschaltetem Mikromischer [42] und integriertem Wärmetauscher [40]). Es wird über verbesserte Stoffübertragung (keine Stofftransportlimitierung) und erhöhte Verfahrenssicherheit (die Konzentrationen der Edukte bewegen sich im Explosionsbereich) im Vergleich zu konventionellen „Makro“-Reaktoren berichtet. Technisch interessante Ausbeuten und Selektivitäten von Wasserstoffperoxid wurden allerdings mit solchen System bislang nicht erzielt.

### 1.3 Das Konzept des katalytischen Membrankontaktors

Ein viel versprechendes Konzept für ein inhärent sicheres Verfahren zur  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Direktsynthese wurde im Rahmen eigener Vorarbeiten entwickelt [43]-[45] und in diesem Projekt eingesetzt (Abb. 1.3-1). Hierfür wird ein Gas/Flüssig-Membrankontaktor verwendet, um einen direkten Kontakt der beiden Reaktionspartner  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  in der Gasphase zu vermeiden. Das Konzept beruht auf der Verwendung hydrophiler (keramischer bzw. mit Kohlenstoff beschichteter keramischer) poröser asymmetrischer Rohrmembranen. Um eine hohe Katalysatorausnutzung zu erzielen, konzentriert sich die katalytisch aktive Komponente ausschließlich in den feinporösen Deckschicht (mit Porengrößen von etwa 100 nm) in Form von auf der Porenwand abgeschiedenen fein dispergierten Pd-Nanopartikeln.



**Abb. 1.3-1:** Schematische Darstellung des Konzeptes des katalytischen Membrankontaktors.

Einer der Reaktanden wird in die Flüssigkeit eingebracht und von der Seite der feinporigen katalytisch aktiven Zone dem System zugeführt. Der andere Reaktand wird als Gas im Überdruck von der grobporigen Trägerseite zugegeben. Die Druckdifferenz zwischen Gas und Flüssigkeit wird dabei so gewählt, dass sie noch unter dem „Bubble-Point“-Druck der Deckschicht, aber bereits über dem „Bubble-Point“-Druck der Zwischenschicht liegt. Dadurch werden keine Gasblasen in die Flüssigkeit eingetragen und die Gas/Flüssig-Phasengrenze stellt sich innerhalb der Membran, am Übergang von der Zwischen- zur Deckschicht ein. Die Folge sind kurze Diffusionswege für den flüssigen Reaktanden in der Größenordnung der Deckschichtdicke, wodurch der katalytischen Membrankontaktor prinzipiell einem Schalenkatalysator im Membranform entspricht. Da die Flüssigkeit aus dem Träger verdrängt wird, liegt auch für den gasförmigen Reaktionspartner kein hoher Diffusionswiderstand vor. Außerdem könnte das Konzept auf andere Membrangeometrien (längere Einkanal- oder Mehrkanal-Rohre) relativ einfach übertragen werden, die eine erhöhte katalytisch aktive Oberfläche für die Reaktion anbieten und zu höheren Produktivitäten führen sollen. Bei geeigneter Einstellung der Konzentrationsprofile in der Membran ist auch eine hohe Selektivität zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu erwarten.

**Tabelle 1.3-1:** Zusammenfassung der Ergebnisse der Vorarbeiten zur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Direktsynthese mit katalytischen Membranen

	<b>Betriebsweise I H<sub>2</sub> durch die Membran O<sub>2</sub> gesättigt in der Flüssigkeit</b>	<b>Betriebsweise II O<sub>2</sub> durch die Membran H<sub>2</sub> gesättigt in der Flüssigkeit</b>
<b>Aktivität</b>	1,65 [mol <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> g <sub>Pd</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	1,96 [mol <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> g <sub>Pd</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
<b>Aktivität</b>	16,8 [mol <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	4,4 [mol <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]
<b>Selektivität</b>	ca. 20 %	ca. 90%
<b>Bedingungen</b>	1,2 L MeOH + 8 mg L <sup>-1</sup> NaBr + 0,01 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; P <sub>Fl.</sub> = 67 bar (100 % O <sub>2</sub> ) P <sub>Gas</sub> = 69 bar (100% H <sub>2</sub> ) T = 25°C; 800 rpm;	1,2 L MeOH + 8 mg L <sup>-1</sup> NaBr + 0,01 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; P <sub>Fl.</sub> = 64 bar (9% H <sub>2</sub> ; 91 % N <sub>2</sub> ) P <sub>Gas</sub> = 66 bar (100% O <sub>2</sub> ) T = 25°C; 800 rpm;

Im Rahmen der Vorarbeiten wurden katalytische Membranen mit außen liegender aktiver Schicht (Einkanalrohre aus α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; d<sub>o</sub> = 1 cm; d<sub>i</sub> = 0,7 cm; l = 10 cm; d<sub>pore</sub> = 100 nm) für die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Direktsynthese eingesetzt. Der Katalysator (Pd-Nanopartikel) wurde mit Hilfe einer MOCVD-Methode [46] ausschließlich in diese äußere Deckschicht eingebracht. Die Experimente wurden in einem Druckreaktor im Semibatch-Betrieb durchgeführt. Die Membran wurde in die Flüssigkeit (Methanol) eingetaucht und eines der Gase wurde direkt in die Membran geleitet, das andere Gas wurde in der Flüssigkeit gelöst. In bestimmten

Zeitabständen wurde die Reaktionslösung auf Produkte analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1.3-1 zusammengefasst.

Entscheidend für die gute Funktionsweise der katalytischen Membran war die Art der Kontaktierung der Reaktanden. Aus der Tatsache, dass  $H_2$  und  $O_2$  von gegenüberliegenden Seiten in das System gelangen, resultieren gegenläufige Konzentrationsprofile in der Reaktionszone, die bei der Betriebsweise I (Tabelle 1.3-1) zum lokalen Überschuss von  $H_2$  gegenüber  $O_2$  nahe der Gas/Flüssig-Phasengrenze führt, was sich ungünstig auf die Selektivität der Reaktion auswirkt. Die Betriebsweise II garantiert einen Überschuss von Sauerstoff gegenüber Wasserstoff innerhalb der gesamten Reaktionszone und führt zu höheren Selektivitäten bei vergleichbarer Aktivität, was auch experimentell bestätigt wurde (Tabelle 1.3-1).

Zu Beginn des Vorhabens wurden die Ergebnisse der Vorarbeiten zusammengefasst und in der Zeitschrift Chemical Engineering Journal publiziert [47].

## **2 Zielsetzung**

Ausgehend von den positiven Ergebnissen der Vorarbeiten war das Hauptziel des Projektes die Entwicklung eines sicheren kontinuierlichen Verfahrens zur  $H_2O_2$ -Direktsynthese, basierend auf dem Konzept des katalytischen Membrankontaktors. Durch partielle Sättigung der Flüssigkeit mit  $H_2$  in einem getrennten Sättiger und anschließende Umsetzung mit  $O_2$  in einem nach geschalteten, katalytischen Membranmodul ist eine sichere Verfahrensführung möglich. Eine Kreislaufführung der Flüssigphase zurück in den Sättiger erlaubt es,  $H_2O_2$ -Lösungen mit hoher Konzentration herzustellen.

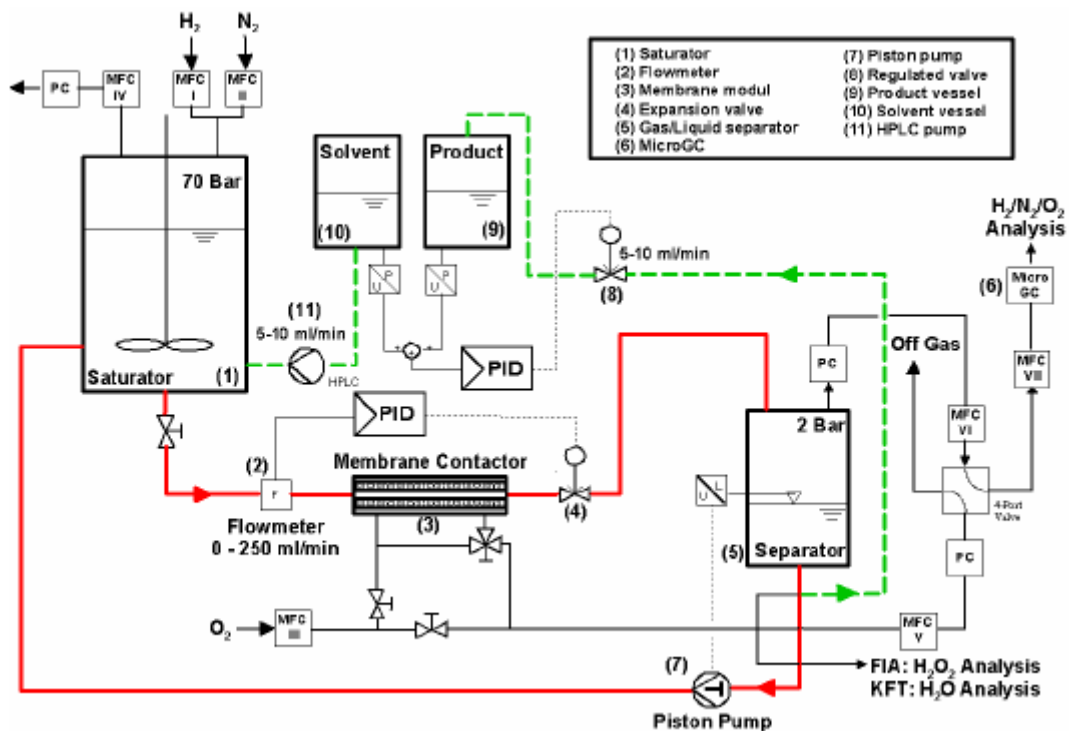
Um das kontinuierliche Verfahren realisieren zu können, war der Übergang von außen beschichteten katalytischen Membranrohren auf Membranelemente mit innen liegender aktiver Schicht notwendig. Dafür sollte eine neue Methode zur Katalysatorbeschichtung entwickelt werden, die auch für verschiedene Membrangeometrien (Ein- oder Mehrkanalrohre) und Längen (bis 50 cm) gut geeignet ist, um die aktive Komponente ausschließlich in der feinporigen Membranschicht aufzukonzentrieren. Außerdem gehörten zu den Zielen des Vorhabens: die Präparation bimetallischer Pd-Katalysatoren vorzugsweise mit Au, Ag oder Ir; die Modifizierung der Membran durch Kohlenstoff-Infiltration, um ein hierarchisches Porensystem aufzubauen; die vollständige Charakterisierung der Membranen in Bezug auf Gehalt, Partikelgröße, Zusammensetzung und Verteilung der Katalysator-Nanopartikeln; die Untersuchungen zum katalytischen Verhalten der Membranen (Aktivität und Selektivität für die Wasserstoffperoxidbildung), sowie die Demonstration des Verfahrens im Labor- und Prototypenmaßstab.

### 3 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

#### 3.1 Erweiterung der bestehenden Versuchsapparatur (FS1)

##### 3.1.1 Regelungskonzept

Der Schwerpunkt der Arbeiten am Anfang des Projektes lag auf der Erweiterung und der Inbetriebnahme der Versuchsapparatur, was einige Zeit in Anspruch genommen hat. Es wurde ein neues Regelungskonzept für den kontinuierlichen Betrieb entwickelt, das schematisch im Abb. 3.1-1 dargestellt ist und aus zwei Kreisläufen besteht.



**Abb. 3.1-1:** Regelungskonzept für den kontinuierlichen Betrieb: (1) Sättiger, (2) Flussmesser, (3) Membranmodul, (4) Entspannungsventil, (5) Separator Gas/Flüssigkeit, (6) Micro-GC zur Gasphasenanalyse, (7) Hubkolbenpumpe, (8) Regelventil, (9) Produktbehälter, (10) Vorlagebehälter, (11) HPLC-Pumpe.

Der Hauptkreislauf (durchgezogene rote Linie) sorgt für den kontinuierlichen Betrieb. Ursprünglich gehörten der Sättiger (1), eine Zahnradpumpe (angeschlossen zwischen Sättiger und Membranmodul), das Membranmodul (3), das folgende Entspannungsventil (4), der Gasabscheider (5) und die Hubkolbenpumpe (7) dazu. Es zeigte sich aber, dass die Zahnradpumpe nicht gut geeignet ist, um in diesem System einen konstanten Fluss einzustellen. Der Betrieb verlief sehr instabil mit großen Fluss-Schwankungen bereits bei kleinen Druckänderungen im System. Deshalb wurde der Hauptkreislauf dahingehend modifiziert, dass der Fluss durch den Membranmodul nicht mehr mit der Zahnradpumpe

eingestellt wird, sondern durch einen Flussmesser (2) und das Entspannungsventil (4) nach dem Modul auf den gewünschten Wert geregelt wird. Damit erwies es sich als möglich, die gewünschten Flüsse im Bereich von 10 bis 250 ml/min zu erreichen und sehr gut konstant zu halten.

Der zweite Kreislauf (gestrichelte grüne Linie) ist als Niveauregelung für den Sättiger (1) vorgesehen. Mit Hilfe der beiden Flüssigkeitsbehälter (einer für das Produkt (9) und der andere für den Vorrat an frischem Lösungsmittel (10)) wird das Flüssigkeitsniveau im Sättiger konstant gehalten. Die Menge an frischem Lösungsmittel, die mit Hilfe einer HPLC-Pumpe (11) in den Sättiger dosiert wird, wird mit Ventil (8) dem System wieder entnommen. Ein kleiner Produktstrom wird durch Ventil (12) zur Analyse der flüssigen Produkte abgezweigt. Gleichzeitig wird die Gasphase im Sättiger und die Gasseite des Membranmoduls mit dem Mikro-Gaschromatographen analysiert und der Fluss durch das Membranmodul so geregelt, dass nahezu die gesamte, in der Flüssigkeit enthaltene Menge an  $H_2$  im Modul abreagiert.

Die Inbetriebnahme der Apparatur erfolgte zuerst mit 10 cm lange Einkanal-Rohrmembranen. Als ein großes Problem am Anfang hat sich die Abdichtung der Stirn- und Seitenflächen der Membranen erwiesen. Zwei verschiedene Sorten von Zweikomponentenklebern wurden getestet, die aber beide keine ausreichende Beständigkeit gegenüber der flüssigen Reaktionsmischung (Methanol,  $0,03 \text{ mol L}^{-1} H_2SO_4$ ,  $8 \text{ mg L}^{-1} NaBr$ ) zeigten. Dieses Problem wurde von Forschungsstelle 2 dadurch gelöst, dass die Rohrenden auf einer Länge von ca. 1 cm mit einem speziellen Glas versiegelt wurden. Mit derart versiegelten Membranen, die von Forschungsstelle 2 zur Verfügung gestellt wurden, und geringfügiger Modifikation der Abdichtung im Edelstahlmodul, gelang es schließlich, die gewünschte Druckdifferenz (Gas/Flüssigkeit) im Membranmodul von beispielsweise bis zu 4,5 bar in Methanol (bis zu 10 bar in Wasser) zu erreichen, und diese über längere Zeit (3 – 4 Tage) aufrecht zu erhalten.

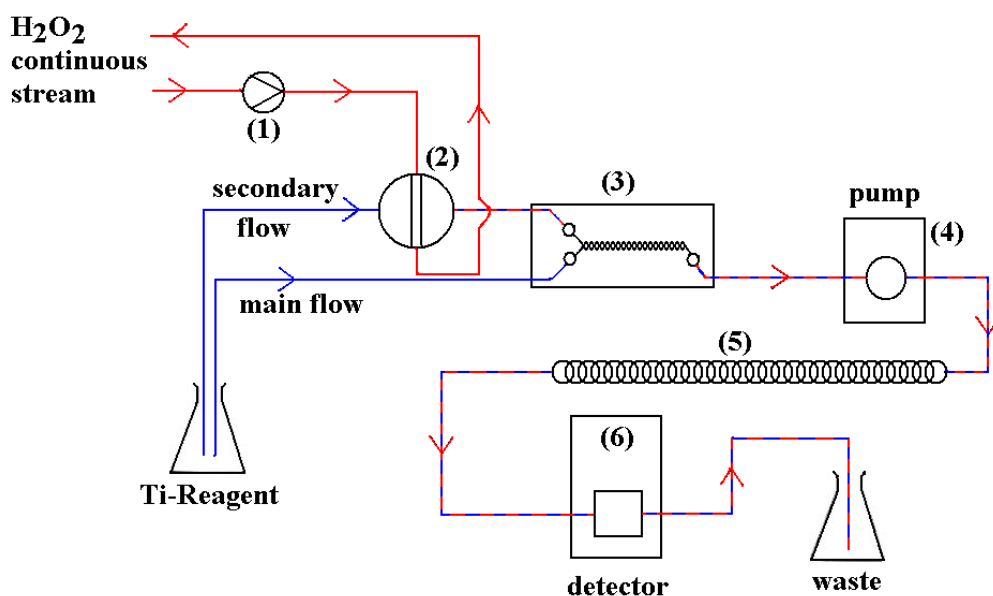
Weiterhin problematisch hat sich die Integration von Mehrkanal-Elementen mit 25 cm Länge im System erwiesen, ebenfalls auf Grund von Abdichtungsproblemen. Nach Veränderung der Glasrezeptur zum Versiegeln bei Forschungsstelle 2 gelang es, solche Membranen in der Apparatur einzubauen und eine Druckdifferenz bis zu 2 bar in Methanol (6 bar in Wasser) zu erhalten.

Der ursprünglich im Antrag geplante Betrieb mit periodischen Druckschwankungen auf der Gasseite der Membran wurde nicht realisiert. Stofftransportmessungen in einem parallel laufenden Vorhaben am System Sauerstoff/Wasser mit asymmetrischen Rohrmembranen aus  $Al_2O_3$  mit außen liegender aktiver Schicht ( $d_o = 1 \text{ cm}$ ,  $d_i = 0,7 \text{ cm}$ ,  $l = 10 \text{ cm}$ ) hatten nur eine mäßige Erhöhung des Stofftransportkoeffizienten gezeigt [48]. Angesichts des erheblichen apparativen Aufwands wurde die Druckpulsation daher nicht weiter verfolgt.

### 3.1.2 Kontinuierliche H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Detektion

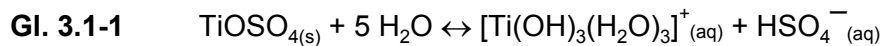
Um eine Automatisierung der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Analyse, und damit eine höhere Datendichte über längere Zeit, zu ermöglichen, wurde ausgehend von Vorarbeiten eine Fließ-Injektions-Analyse (FIA) für die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Detektion entwickelt. Die Arbeiten und experimentellen Ergebnisse hierzu wurden in der Zeitschrift Review of Scientific Instruments publiziert [49].

Die Apparatur ist schematisch in Abb. 3.1-2 dargestellt. Das FIA-Modul wird in einem Seitenstrom der Apparatur zur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Direktsynthese installiert. Mit Hilfe der Pumpe (1) (Metrohm 967 IC) wird der Seitenstrom aus der Anlage kontinuierlich durch die Probenschleife (Volumen 5 µL) des Ventils (2) (Rheodyne, ERC) und wieder zurück in die Anlage geleitet. Ventil (2) ist ein 2-Positions-Ventil mit 10 Eingängen. In Position 2 wird die Probenschleife von der zu messenden Lösung durchspült. Beim Umschalten auf Position 1 wird die in der Schleife enthaltene Probenmenge von einem Trägerstrom von Ti-Reagenz mitgenommen, in einem Multilaminations-Mikromischer (3) (Little Things Factory GmbH) mit dem von Pumpe (4) (ISMATEC, V2.10) geförderten Hauptstrom an Ti-Reagenz gemischt und durch die Verweilstrecke (5) zum UV-Detektor (6) (Knauer, K-2501) transportiert. Dabei setzt sich das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu einem gelben Ti-Komplex um, der fotometrisch detektierbar ist. Die am Detektor registrierte Peakfläche (EuroChrom<sup>®</sup> für Windows, Knauer) ist proportional zur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Menge in der Probenschleife. Die Automatisierung des Systems wurde mit LabView<sup>®</sup> (National Instruments) realisiert und die Datenerfassung auf 3 Messungen pro Stunde eingestellt.

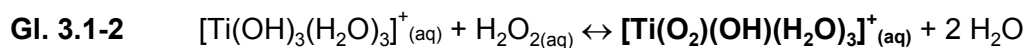


**Abb. 3.1-2:** FIA - Apparatur: (1) Pumpe für die Probe; (2) Umschaltventil; (3) Mikromischer; (4) Pumpe für das Ti-Reagenz; (5) Verweilstrecke; (6) Detektor.

Das Ti-Reagenz ist eine saure Lösung von Titanylsulfat ( $\text{TiOSO}_4$ ). In schwefelsaurer Umgebung löst sich Titanylsulfat unter Bildung von  $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ - und  $[\text{Ti}(\text{OH})_3]^+$ -Ionen, die zusätzlich komplex gebundenes Wasser und/oder Hydrogensulfat enthalten. Vereinfacht lässt sich der Vorgang wie folgt darstellen:



Es entsteht der oktaedrische Triaquatrihydroxotitan(IV)-Komplex. Bei Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu der Lösung kommt es zu einem Ligandenaustausch und es bildet sich der gelb-orange Triaquahydroxoperoxotitan(IV)-Komplex (Gl. 3.1-2), der fotometrisch detektierbar ist (409 nm).

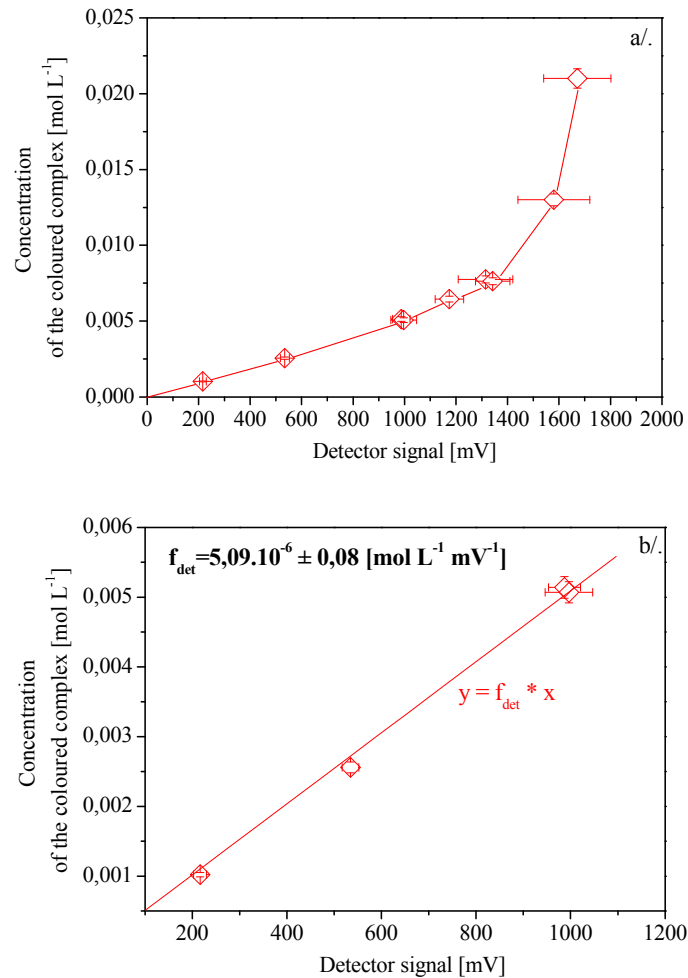


Im Laufe der Optimierung des FIA-Systems wurden folgende Parameter verändert: Konzentration des Ti-Reagenzes, Menge der Probe (durch Probenschleifen mit unterschiedlich großem Volumen), Innendurchmesser der Kapillaren, Länge der Verweilstrecke und Flussrate durch das System. Als günstig stellten sich dabei folgende Bedingungen heraus:

- Konzentration des Ti-Reagenz: 25 g/L  $\text{TiOSO}_4$  und 2 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Probenmenge: 5  $\mu\text{L}$
- Innendurchmesser der Kapillaren: 0,5 mm
- Länge der Verweilstrecke: 10 m
- Volumenstrom (Hauptstrom und Nebenstrom): 1 ml/min (nach dem Mischer, durch die Verweilstrecke und Detektor), entspricht einer linearen Geschwindigkeit von 0,509 m/min (8,5 cm/s)

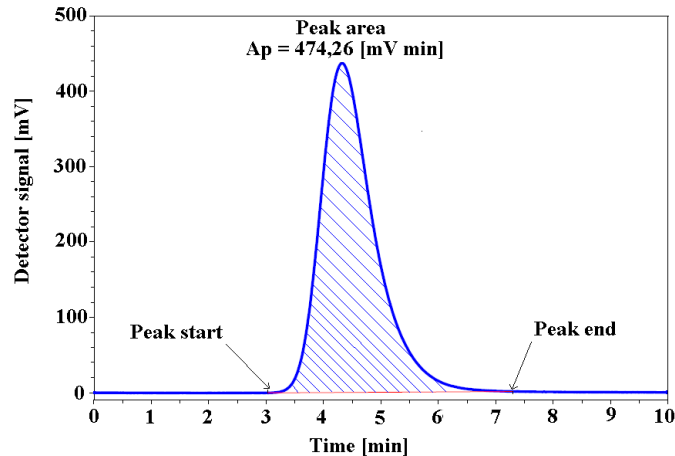
Um eine Kalibrierung des FIA-Systems durchführen zu können, wurde zuerst die Linearität des Detektorsignals abhängig von der Konzentration des gelb-orangen Komplexes überprüft. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Reaktion gemäß Gl. 3.1-1 und Gl. 3.1-2 schnell genug ist (die Geschwindigkeitskonstante bei Raumtemperatur beträgt  $5,7 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [50]) und insbesondere vollständig verläuft, d.h. 1 mol  $[\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_{(aq)}^+$  wird mit 1 mol  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu 1 mol  $[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]_{(aq)}^+$ -Komplex umgesetzt.





**Abb. 3.1-3:** Direkte Kalibrierung des UV-Detektors für verschiedene Konzentrationen des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Ti-Komplexes. a/. Kompletter Messbereich; b/ Linearer Bereich unter 1000 mV Signalhöhe.

Für die Kalibrierung des Detektors wurden neun standardisierte farbige Lösungen vorbereitet mit einem Konzentrationsbereich des farbigen Komplexes von  $1,02 \cdot 10^{-3}$  bis  $2,10 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>. Dafür wurden neun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Standards präpariert und je 5 mL dieser Standards mit jeweils 25 mL Ti-Reagenz vermischt, so dass jeweils 30 mL farbige Lösung mit genau bekannter Konzentration des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Komplexes erhalten wurden. Die Lösungen wurden zunächst ohne angeschlossenes FIA-System direkt durch den Detektor geleitet. Die erhaltenen (zeitlich konstanten) Signalwerte sind in Abb. 3.1-3 als Funktion der Konzentration der farbigen Komplexverbindung aufgetragen. Es ist deutlich zu sehen, dass nur für Signalhöhen unter 1000 mV ein linearer Zusammenhang beobachtet wird Abb. 3.1-3b. Aus den Daten ergibt sich ein Kalibrierungsfaktor des Detektors von  $f_{det} = 5,09 \pm 0,08 \cdot 10^{-6}$  [mol·L<sup>-1</sup>·mV<sup>-1</sup>].



**Abb. 3.1-4:** Messung mit dem FIA-System für eine Farbstoffkonzentration von  $2,57 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 10 m Verweilstrecke,  $0,9 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  Volumenstrom und  $5 \mu\text{L}$  Probe. Peakfläche  $A_V = 474,26 \pm 1,25 \text{ mV} \cdot \text{min}$ .

Mit dem Kalibrierungsfaktor  $f_{det}$  lässt sich bei einer Messung mit dem FIA-System das zeitabhängige Detektorsignal (beispielhaft dargestellt in Abb. 3.1-4) in einen zeitabhängigen Konzentrationsverlauf umwandeln. Dessen Integration liefert die Stoffmenge des farbigen Komplexes, die in der Probenschleife vorhanden war und den Detektor passiert hat:

$$\text{Gl. 3.1-3} \quad n = \int_0^{\infty} \dot{n}(t) dt = \int_0^{\infty} \dot{V} C(t) dt = \dot{V} \int_0^{\infty} C(t) dt = \dot{V} A_c = \dot{V} f_{det} A_p$$

Hierbei sind:

$n$  die Stoffmenge des farbigen Komplexes in der Probe [mol],  $\dot{n}$  der (zeitabhängige) Stoffmengenstrom des farbigen Komplexes durch den Detektor [ $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ ],  $\dot{V}$  der (zeitlich konstante) Volumenstrom durch den Detektor [ $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ],  $C$  die (zeitabhängige) Konzentration des farbigen Komplexes [ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ],  $A_c$  das Integral des zeitabhängigen Konzentrationsverlaufs [ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}$ ],  $f_{det}$  der Kalibrierungsfaktor des Detektors [ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{mV}^{-1}$ ] und  $A_p$  das Integral des Detektorsignals [ $\text{mV} \cdot \text{min}$ ].

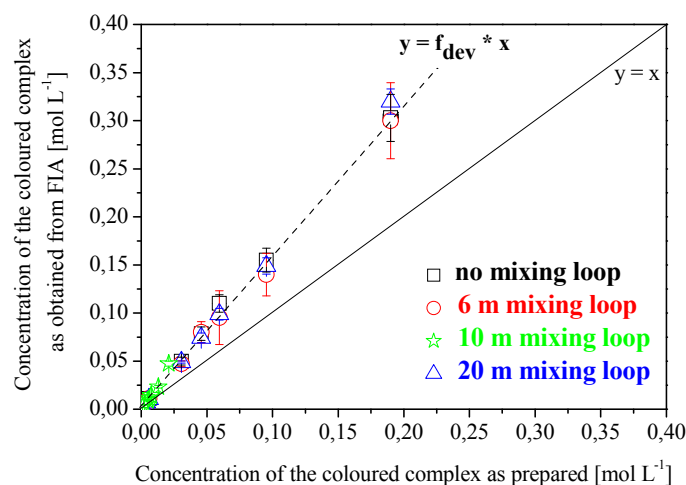
Die Konzentration des Farbstoffes (bzw. von  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) in der Probenschleife  $C_S$  [ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ] ergibt sich durch Division der Stoffmenge  $n$  durch das „effektive Volumen“ der Probe  $V_{SL, eff}$  [L]:

$$\text{Gl. 3.1-4} \quad C_S = \frac{n}{V_{SL, eff}} = \frac{\dot{V} f_{det}}{V_{SL, eff}} A_p$$

Das „effektive Volumen“ steht für die nicht genau bekannte Menge an injizierter Probe, die etwas größer ist als das Nennvolumen der Probenschleife laut Hersteller. Verursacht wird diese Abweichung durch eine zusätzliche kleine Menge Flüssigkeit, die sich in den mit der

Probenschleife verbundenen Bohrungen des Ventils befindet und mit injiziert wird. Bei einem Messvolumen von nur  $5 \cdot 10^{-6}$  L vergrößern bereits kleinste Totvolumina das tatsächliche Probenvolumen signifikant.

Dieser Effekt kann quantifiziert werden und das „effektive Probenvolumen“ bestimmt werden, indem eine Probe mit bekannter Konzentration des  $H_2O_2/Ti$ -Komplexes als „unbekannt“ mit dem kompletten FIA-System vermessen wird. Dafür wurden die neun standardisierten farbigen Lösungen (die auch für die direkte Detektorkalibrierung verwendet wurden) mit dem FIA-System als „unbekannte“ Proben vermessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.1-5 für vier verschiedene FIA-Konfigurationen dargestellt: ohne Verweilstrecke zwischen Mischer und Detektor (kürzeste mögliche Verbindung ca. 20 cm), mit 6 m, 10 m und mit 20 m langer Verweilstrecke. Auf der Abszisse ist die eingesetzte Konzentration aufgetragen, auf der Ordinate die nach Gl. 3.1-4 bestimmte (gemessene) Konzentration mit einem Probenvolumen von  $5 \cdot 10^{-6}$  L. Die durchgezogene schwarze Linie ist die Winkelhalbierende ( $y = x$ ). Zusätzlich zu den Messpunkten sind Fehlerbalken in beide Koordinatenrichtungen eingezeichnet, die durch eine Abschätzung der experimentellen Unsicherheiten erhalten wurden. Der größte Teil der Messunsicherheit (y-Richtung) geht dabei auf eine mäßige Reproduzierbarkeit des Volumenstroms zurück.



**Abb. 3.1-5:** Messungen zur Bestimmung des Korrekturfaktors  $f_{dev}$  für das Probenvolumen. Experimente für vier FIA-Konfigurationen: ohne Verweilstrecke, 6 m, 10 m und 20 m Verweilstrecke.  $\dot{V} = 1 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $f_{det} = (5,09 \pm 0,08) \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ mV}^{-1}$ .

Im Idealfall sollten die Messpunkte auf der Winkelhalbierenden liegen. Im Gegensatz dazu wird eine systematische positive Abweichung der berechneten Konzentrationen für alle FIA-Konfigurationen beobachtet, wobei alle Messpunkte sehr nahe beieinander liegen. Die mittlere Steigung der durch alle Punkte verlaufenden Ausgleichsgerade ergibt den

Abweichungsfaktor  $f_{dev} = 1,66$ . Demzufolge ist das effektive Probenvolumen um diesen Faktor gegenüber dem Nennvolumen der Probenschleife erhöht:

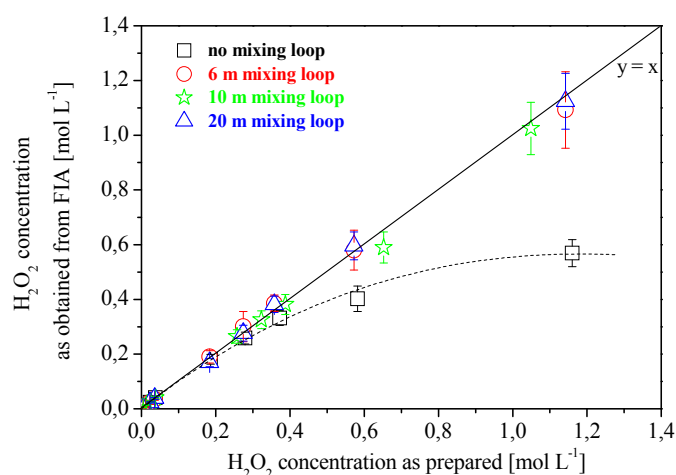
$$\text{Gl. 3.1-5} \quad V_{SL,eff} = f_{dev} \cdot V_{SL}$$

Das Ziel der im System nach dem Mikromischer eingebauten Verweilstrecke besteht darin, genügend Zeit für eine diffusive Quervermischung bereitzustellen, damit die Reaktion zwischen dem in der Probe enthaltenen  $H_2O_2$  und dem im Trägerstrom enthaltenen Ti-Reagenz möglichst vollständig verläuft. Für die in Abb. 3.1-5 gezeigten Messreihen stellt sich die Situation jedoch anders dar: hier lagen in der Probenschleife Lösungen des gefärbten Komplexes vor, d.h. die Reaktion war ohnehin bereits vollständig erfolgt. Demzufolge zeigt sich kein signifikanter Effekt der Verweilstrecke (d.h. der Dispersion) auf die detektierten Konzentrationen.

Die Kombination von Gl. 3.1-4 mit Gl. 3.1-5, führt zur Gl. 3.1-6:

$$\text{Gl. 3.1-6} \quad C_S = \frac{\dot{V} f_{det}}{V_{SL} f_{dev}} A_P = f A_P$$

Für eine bestimmte FIA-Konfiguration (Abb. 3.1-2) und einen konstanten Volumenstrom (Umpumpgeschwindigkeit)  $\dot{V}$ , stellt der Term  $\frac{\dot{V} f_{det}}{V_{SL} f_{dev}}$  eine Konstante  $f$  dar, mit deren Hilfe die integrierte Peakfläche (mittels EuroChrom<sup>®</sup> Software ermittelt) direkt in die Konzentration des farbigen Komplexes im System umgerechnet wird.  $f$  ist somit der Kalibrierungsfaktor des FIA-Systems.



**Abb. 3.1-6:** Kontrolle der Kalibrierung des FIA-Systems mit  $H_2O_2$ -Standardlösungen für vier FIA-Konfigurationen: ohne Verweilstrecke, 6 m, 10 m und 20 m Verweilstrecke.  $\dot{V} = 1 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $f_{det} = (5,09 \pm 0,08) \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ mV}^{-1}$ ,  $f_{dev} = 1,66$ .

Um die Genauigkeit der Kalibrierung (die Gültigkeit von Gl. 3.1-6) zu bewerten für den Fall, dass die Umsetzung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit dem Ti-Reagenz innerhalb der Apparatur erfolgt, wurden Messungen der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Standardlösungen mit dem FIA-System durchgeführt. Die Ergebnisse für die vier FIA-Konfigurationen sind in Abb. 3.1-6 in derselben Form wie in Abb. 3.1-5 dargestellt.

Auf der Abszisse ist die in der Probenschleife vorgelegte Konzentration (in diesem Fall von  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) aufgetragen, auf der y-Achse die mit dem FIA-System gemessene Konzentration, ausgewertet mit Gl. 3.1-6. Die durchgezogene Gerade ist die Winkelhalbierende. Ebenfalls eingetragen sind wieder die aus den abgeschätzten experimentellen Unsicherheiten ermittelten Fehlerbalken in beide Richtungen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass für die FIA-Konfiguration ohne Verweilstrecke die Umsetzung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  zum farbigen Komplex unvollständig ist. In diesem Fall ist die Verweilzeit im System für eine  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration über  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  nicht ausreichend, um eine vollständige Umwandlung zum Komplex zu gewährleisten. Als Folge liefert die FIA-Methode deutlich niedrigere Konzentrationen als tatsächlich eingesetzt, mit Abweichungen bis zu 50% für den höheren Konzentrationsbereich über  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

Für die anderen drei Konfigurationen (6 m, 10 m und 20 m Verweilstrecke) sind keine Abweichungen zu beobachten. Dies bedeutet, dass bereits die kürzeste Verweilstrecke (6 m) eine ausreichende Verweilzeit im System liefert.

Mit zunehmender Länge der Verweilstrecke wird einerseits der detektierbare  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationsbereich zu höheren Konzentrationen hin verschoben, andererseits wird aber auch die Zeit für eine Messung erhöht. Deshalb wurde für die endgültige FIA-Konfiguration eine mittlere Länge von 10 m festgelegt, die einen guten Kompromiss zwischen der Messdauer und der Genauigkeit der Bestimmung darstellt. In diesem Fall ist bis zu einer Konzentration von  $0,39 \text{ mol L}^{-1}$  keine systematische Abweichung der FIA-Methode zu erkennen. Für den höheren Konzentrationsbereich bis  $1,05 \text{ mol L}^{-1}$  liefert die FIA etwas zu niedrige Konzentrationen mit einer Abweichung von maximal 3,5 %.

Zusammenfassend ist unter Bezugnahme auf Abb. 3.1-6 (10 m Verweilstrecke) festzuhalten, dass das FIA-System im Konzentrationsbereich zwischen  $1,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (0,004 Gew. %) und  $1,05 \text{ mol L}^{-1}$  (4,5 Gew. %) mit guter Genauigkeit zur Bestimmung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration eingesetzt werden kann.

### **3.2 Membranpräparation und -charakterisierung (FS 1, FS 2)**

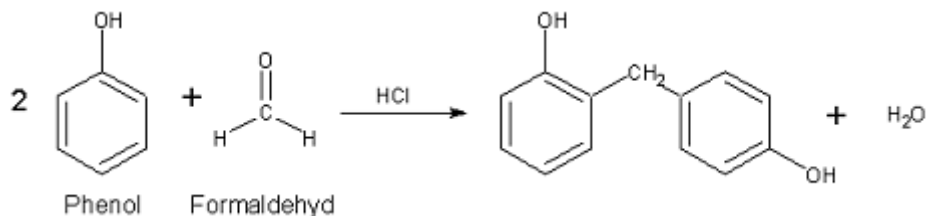
Eine Voraussetzung, um das kontinuierliche Verfahren zur  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Direktsynthese technisch umsetzen zu können, besteht in der Verwendung von Membranelementen mit innen liegender feinporiger aktiver Deckschicht. Solche Membranen besitzen einen wesentlich besser reproduzierbaren Bubble-Point als außen beschichtete Rohre, d.h. sie sind in

erheblich geringerem Umfang von Defekten (unzulässig große Poren) der feinporigen Schicht betroffen. Dies ist auch eine Grundvoraussetzung für die Anwendung des hier verfolgten reaktionstechnischen Prinzips. Zudem bringt es der zur Verringerung der flächenbezogenen Membrankosten angestrebte Übergang zu Mehrkanalelementen ebenfalls mit sich, innen beschichtete Membranen einzusetzen. Da die katalytisch aktiven Metalle selektiv in die feinporige Deckschicht eingebracht werden müssen, ist hiermit eine Übertragung der Beschichtungstechnik für die Metalle auf innen liegende Schichten verbunden. Neben dem selbst als Katalysatorträger in Frage kommendem keramischem Grundmaterial ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{TiO}_2$ ) ist vor allem Kohlenstoff als Trägermaterial für die Direktsynthese von  $\text{H}_2\text{O}_2$  von Bedeutung.

### 3.2.1 Kohlenstoffabscheidung in Einkanalrohre (FS 2)

Bei der Abscheidung von Kohlenstoff sollte eine vollständige Benetzung der inneren Oberflächen des keramischen Trägers erreicht werden, ohne dass eine maßgebliche Einengung der Trägerporen oder deren Abdeckung durch eine separate Kohlenstoffschicht erfolgt.

Es war deshalb eine Lösung zu finden, die in den keramischen Träger vollständig infiltriert, ohne nach der Pyrolyse eine Porenblockierung zu verursachen.



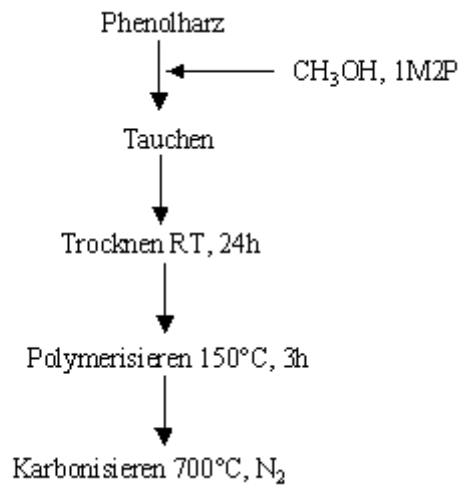
**Abb. 3.2-1:** Reaktion von Phenol und Formaldehyd zu Phenolharzmonomer als Grundbaustein der Polymerisation.

Es wurde zunächst ausschließlich mit Phenolharz als Kohlenstoffquelle gearbeitet (Abb. 3.2-1). Durch Verdünnung in Methanol und Pyrrolidon konnte die Viskosität der Harzlösung eingestellt werden.

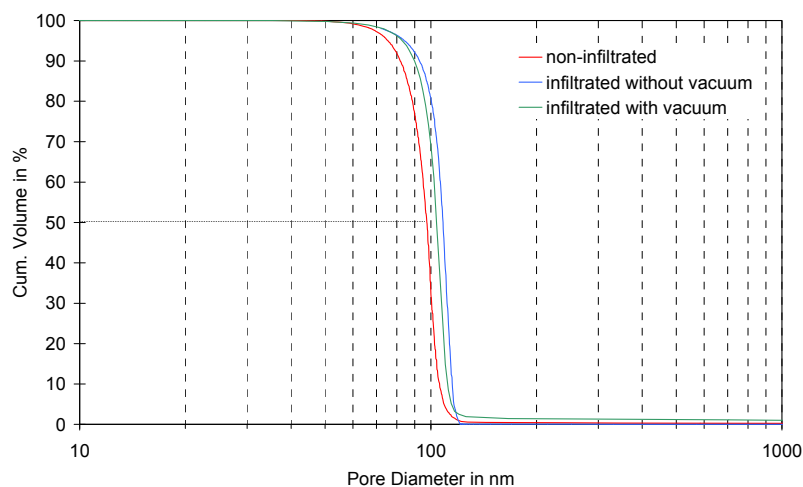
Für grundlegende Untersuchungen der erzielbaren Werkstoffparameter wurden zunächst pulverförmige Proben hergestellt und untersucht. Dafür wurde  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Keramik (mittlerer Porendurchmesser 100 nm) ohne keramische Trägerstruktur präpariert. Anschließend erfolgte eine Infiltration durch Dip-Coating in die Phenolharzlösung, wobei sowohl bei Normaldruck als auch mit Vakuumunterstützung gearbeitet wurde. Die infiltrierten Proben

wurden bei 150°C über 3 Stunden an Luft vernetzt, gefolgt von der Karbonisierung bei 700°C unter N<sub>2</sub> (Abb. 3.2-2). Die Charakterisierung der Proben erfolgte mittels Hg- porosimetrie und N<sub>2</sub>- Sorption.

Die über Hg- Porosimetrie gewonnene Porengrößenverteilung ergab für die uninfiltierte Keramik eine mittlere Porengröße von 95 nm, was dem avisierten Wert von 100 nm nahezu entsprach (Abb. 3.2-3). Durch die Kohlenstoffinfiltration konnte eine leichte Verschiebung zu größeren mittleren Porengrößen beobachtet werden. Ursache konnte nur eine Verblockung kleinerer Poren der Keramik sein.

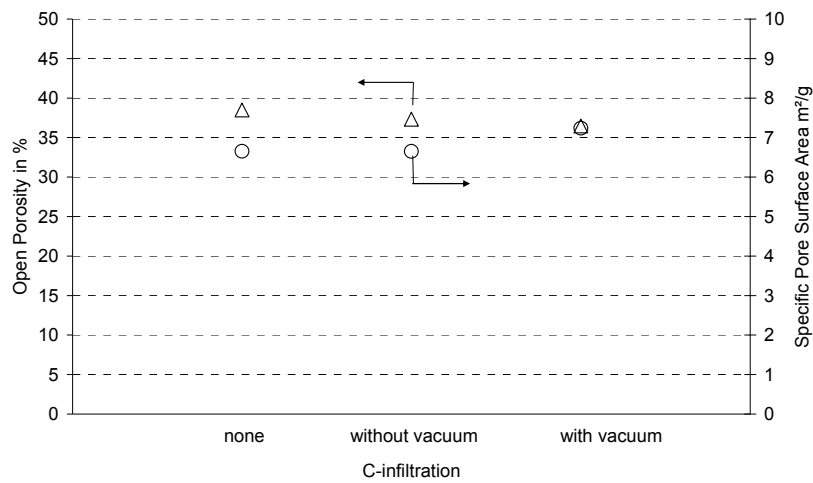


**Abb. 3.2-2:** Schematische Darstellung der Präparation kohlenstoffinfiltrierter Proben mit Phenolharz als Precursor.

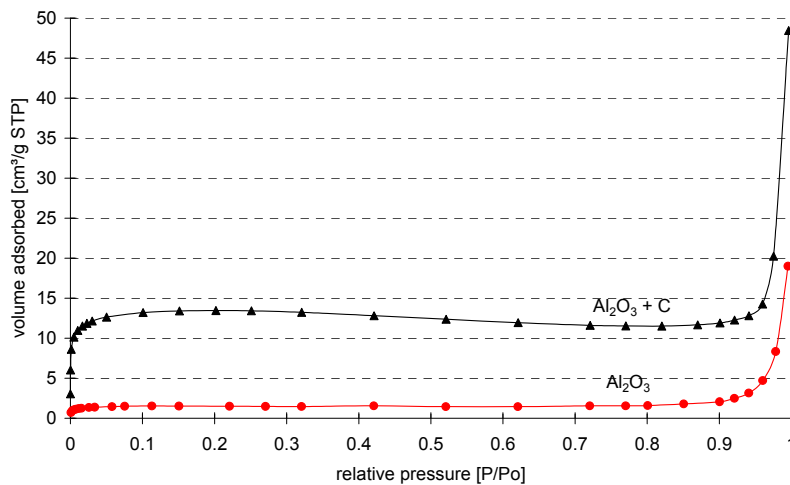


**Abb. 3.2-3:** Porengrößenverteilung für unterschiedlich mit Kohlenstoff infiltrierte  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben (Hg- Porosimetrie).

Die offene Porosität sowie die spezifische Porenoberfläche blieben jedoch nahezu konstant, was beweist, dass der wesentliche Teil des Porenspektrums durch die Kohlenstoffinfiltration nicht blockiert worden war (Abb. 3.2-4).



**Abb. 3.2-4:** Offene Porosität und spezifische Porenoberfläche für unterschiedlich mit Kohlenstoff infiltrierte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben (Hg- porosimetrie).

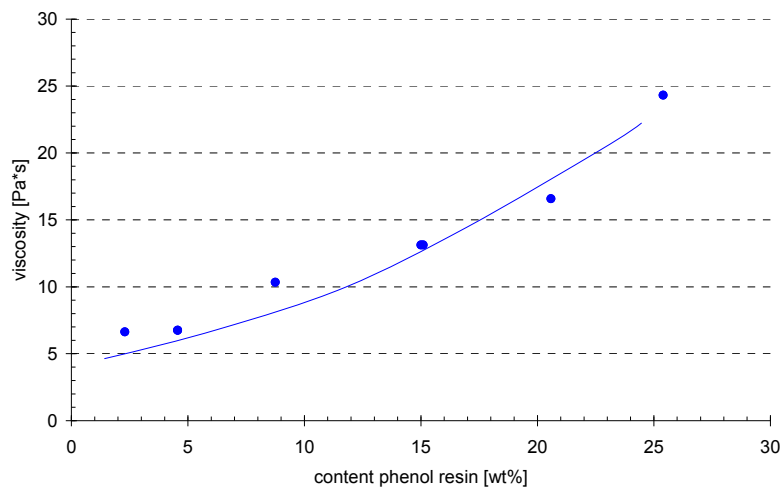


**Abb. 3.2-5:** Adsorptionsisothermen einer uninfiltrierte und einer infiltrierte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe.

Die  $\text{N}_2$ -Sorptionsisothermen wiesen deutliche Unterschiede im Porenvolumen für eine infiltrierte und uninfiltrierte Probe auf (Abb. 3.2-5). Während die reine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe ausschließlich Mesoporen aufwies (Anstieg der Sorptionskurve bei großen  $p/p_0$ ), fand sich für die kohlenstoffinfiltrierte Probe ein erhebliches Mikroporenvolumen (Anstieg der Sorptionskurve bei niedrigen  $p/p_0$ ). Dies zeigte sich auch in einer erheblich höheren BET-Oberfläche von  $41 \text{ m}^2/\text{g}$  für die infiltrierte Probe im Vergleich zu  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  für die reine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Keramik. Damit war gezeigt, dass der infiltrierte Kohlenstoff eine mikroporöse Struktur aufweist.



Für die Infiltration rohrförmiger keramischer Membranen wurden Phenolharzlösungen unterschiedlichen Phenolharzanteiles zwischen 1 % und 25 % hergestellt. Dadurch konnte die Viskosität zwischen 25 Pa·s und < 5 Pa·s (Messgrenze des gewählten Viskosimeters) eingestellt werden (Abb. 3.2-6).

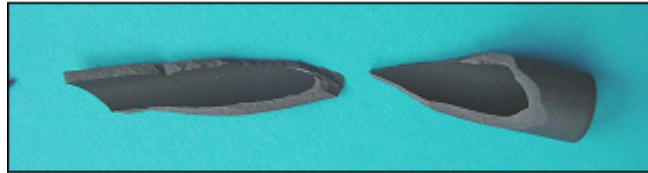


**Abb. 3.2-6:** Viskosität von Phenolharzlösungen als Funktion des Phenolharzanteiles.

Asymmetrisch aufgebaute keramische Einkanalrohre mit einem Außen- und Innendurchmesser von 10 mm bzw. 7 mm und einer finalen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Membranschicht mit einem mittleren Porendurchmesser von 100 nm, wurden durch Dip-Coating mit den Lösungen infiltriert (Abb. 3.2-2). Dabei wurde zunächst mit einer 2,5 %igen Phenolharzlösung die Tauchzeit variiert. Es zeigte sich, dass bereits nach einer Minute Tauchzeit eine vollständige Infiltration des Trägers zu beobachten war. Längere Tauchzeiten führten zu keiner verstärkten Kohlenstoffabscheidung, weshalb die Tauchzeit von einer Minute im weiteren Verlauf als Standardwert beibehalten wurde.

Bei Betrachtung von Bruchflächen der Trägerkörper konnte eine gleichmäßige, schwarze Durchfärbung der ansonsten weißen Trägerkeramik beobachtet werden, was auf eine vollständige Beschichtung der inneren Oberfläche der Trägerkeramik schließen lässt (Abb. 3.2-7).

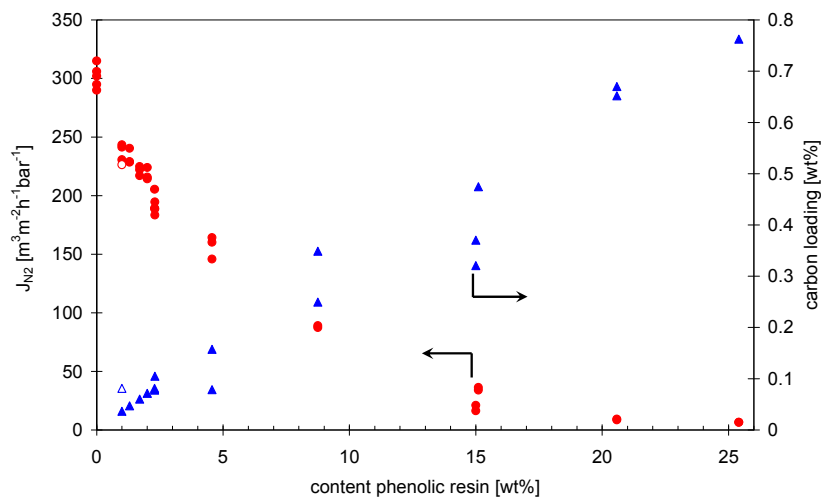
Unter Beibehaltung einer Infiltrationszeit von 1 min wurden diverse Membranproben mit Phenolharzlösungen unterschiedlichen Phenolharzanteiles infiltriert. Erwartungsgemäß wurde mit zunehmender Phenolharzkonzentration eine gesteigerte Kohlenstoffbeladung gefunden (Abb. 3.2-8). Mit 25 %iger Lösung konnten durch einfache Infiltration bis nahezu 0,8 % Kohlenstoff in der keramischen Membran abgeschieden werden.



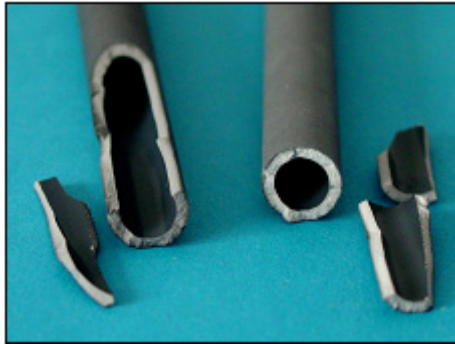
**Abb. 3.2-7:** Bruchstück einer mit 2,5%iger Phenolharzlösung infiltrierten und pyrolysierten Membranprobe.

Bei  $N_2$ -Permeationsmessungen wurde für diese Membranen jedoch eine drastische Reduktion der  $N_2$ -Permeanz durch die C-Infiltration ermittelt, was auf eine zumindest teilweise Porenblockierung schließen ließ (Abb. 3.2-8). Nur bei Verwendung von Lösungen geringen Phenolharzanteiles konnten Membranen präpariert werden, die bei hinreichender C-Abscheidemenge nur eine geringfügige Reduktion der  $N_2$ -Permeanz und damit minimale Porenblockierung aufwiesen.

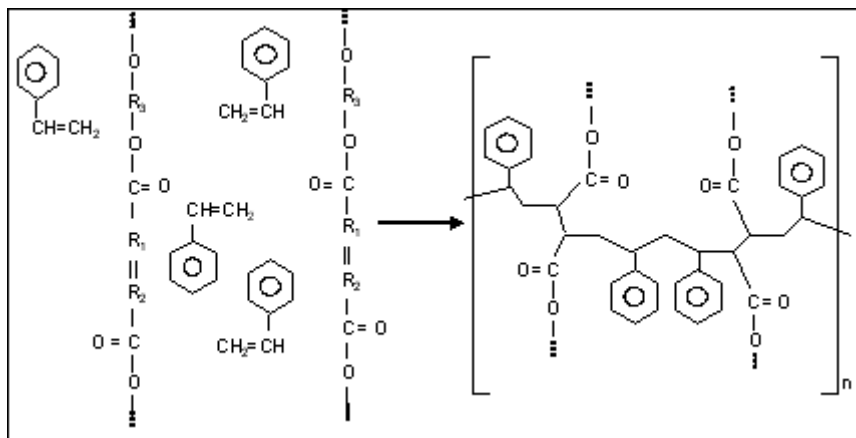
Auch visuell zeichneten sich diese Membranen durch eine ausschließliche Kohlenstoffabscheidung in der letzten Membranschicht (Innenseite des Rohres) sowie an der äußeren Trägeroberfläche aus (Abb. 3.2-9).



**Abb. 3.2-8:** Kohlenstoffbeladung und  $N_2$ -Permeanz für kohlenstoffinfiltrierte Membranen als Funktion des Phenolharzanteiles der Infiltrationslösung (gefüllte Symbole: Einfachinfiltration, leere Symbole: doppelte Infiltration).



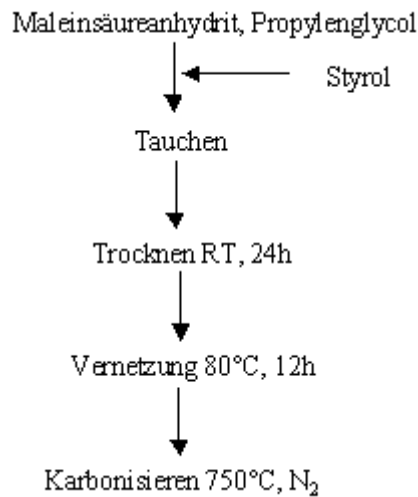
**Abb. 3.2-9:** Mit stark verdünnter Phenolharzlösung infiltrierte Keramikmembran nach der Pyrolyse.



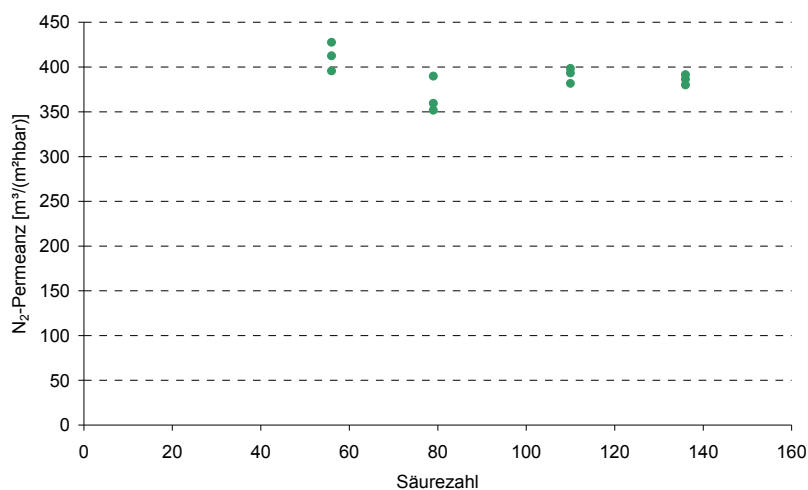
**Abb. 3.2-10:** Vernetzung des linearen Polyesters mit Styrol zum Duroplasten.

Bei doppelter Infiltration mit einer 1%igen Phenolharzlösung konnte im Vergleich zur einfachen Infiltration auch die doppelte Menge Kohlenstoff abgeschieden werden (Abb. 3.2-8). Dennoch lag die N<sub>2</sub>-Permeanz im Bereich einer einfach infiltrierte Probe. Folglich führte auch die zweite Infiltration nicht zu einer Porenverblockung sondern zur weiteren Abscheidung einer dünnen Kohlenstoffschicht an den Wandungen der keramischen Trägerkeramik. Durch Mehrfachinfiltration mit stark verdünnten Lösungen konnten also Membranen mit erhöhter C-Beladung bei gleichzeitig hoher N<sub>2</sub>-Permeanz erzeugt werden.

Neben der Verwendung von Phenolharzen wurden auch Polyesterharze als Precursor für die Kohlenstoffabscheidung getestet (Abb. 3.2-10). Bei Polyestern kann die Kettenlänge unter anderem über die Säurezahl beeinflusst werden: Je höher die Säurezahl, desto kürzer die Polyesterketten. Es wurden daher Beschichtungen keramischer Trägerrohre unter Variation der Säurezahl vorgenommen. Die Beschichtung erfolgte gemäß angegebenen Schema (Abb. 3.2-11).



**Abb. 3.2-11:** Verfahrensschema zur Kohlenstoffabscheidung auf Polyesterbasis in keramischen Membranen.



**Abb. 3.2-12:** N<sub>2</sub>-Permeanz von auf Polyesterbasis karbonisierten Keramikmembranen als Funktion der Säurezahl bei der Polyesterkondensation.

Alle Proben wiesen mit ca. 5 % Massegewinn eine sehr hohe Kohlenstoffbeladung auf. Trotz der hohen Beladung wurden bei der N<sub>2</sub>-Permeationsmessung hohe N<sub>2</sub>-Flüsse ermittelt. Es zeigte sich eine geringe Tendenz zu fallenden Permeanzen mit zunehmender Säurezahl, weshalb für weitere Versuche die Säurezahlen 50 bis 60 als Standard verwendet wurden.

Wie sich beim Brechen der Proben zeigte, verteilte sich bei Polyesterinfiltrierten Proben der abgeschiedene Kohlenstoff über den gesamten Trägerquerschnitt mit Ausnahme der äußeren Rohroberfläche. Dies erklärte die hohe Kohlenstoffbeladung. Dennoch schien gemäß N<sub>2</sub>-Permeation keine Verblockung der 100 nm Poren stattgefunden zu haben.

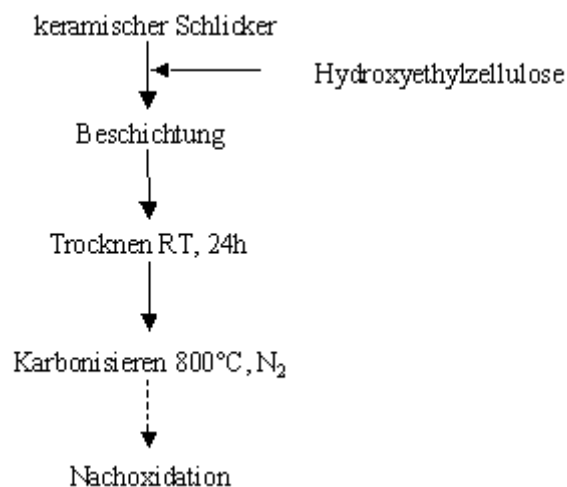


**Abb. 3.2-13:** Mit Polyester infiltrierte Membranprobe nach der Pyrolyse.

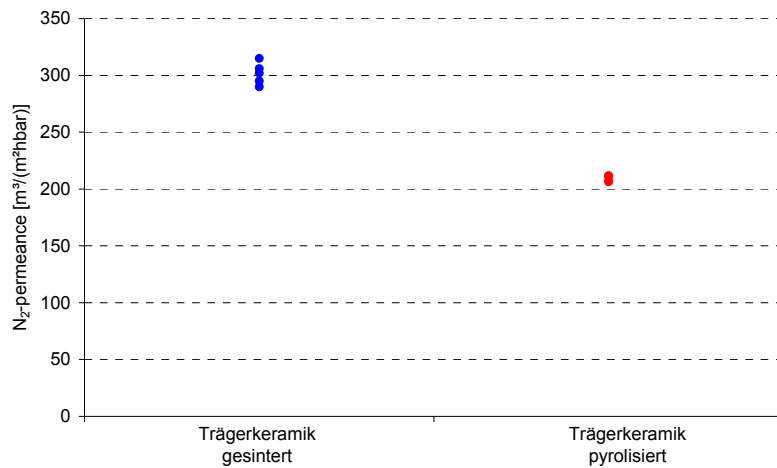
Um die potenziellen Produktionskosten einer karbonisierten Keramikmembran zu reduzieren, wurde versucht, den bei der Schlickerbeschichtung der 100 nm  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Membran ohnehin vorhandenen Binder durch Pyrolyse unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre in Kohlenstoff zu überführen (Abb. 3.2-14).

Die Kohlenstoffbeladung der  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Membran konnte bei diesem Verfahren natürlich nicht bestimmt werden. Die innenseitige Schwarzfärbung ließ jedoch auf eine auf die 100 nm-Membran beschränkte Karbonisierung schließen.

Bei der  $\text{N}_2$ -Permeationsmessung wurden ähnliche Verringerungen der Permeanz ermittelt wie bei der Phenolharzinfiltration (Abb. 3.2-15). Es kann davon ausgegangen werden, dass auch bei Pyrolyse des Binders der Kohlenstoff die 100 nm Poren des Trägers nicht blockiert. Damit wurde eine preiswerte Variante zur Herstellung kohlenstoffinfiltrierter Keramikmembranen gefunden.

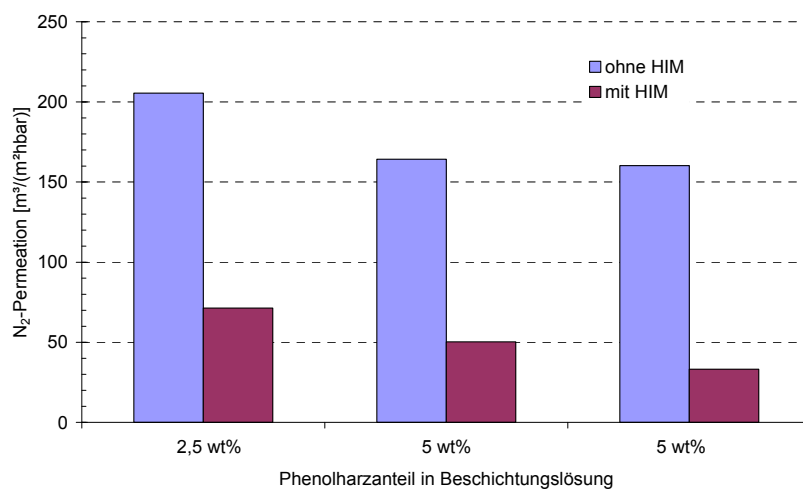


**Abb. 3.2-14:** Verfahrensschema zur Kohlenstoffabscheidung durch Pyrolyse des Binderanteils im keramischen Schlicker.



**Abb. 3.2-15:** N<sub>2</sub>-Permeanz von oxidisch bzw. unter inerten Bedingungen gesintertem  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik.

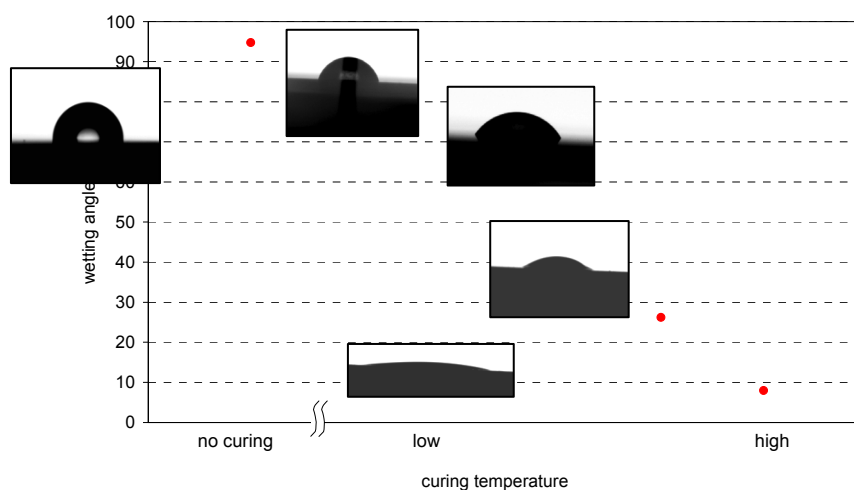
Bei der Untersuchung des Benetzungsverhaltens durch Randwinkelmessung wurde ein stark hydrophober Charakter der infiltrierten Proben ermittelt. Für die Anwendung der Membranen in wässrigen Lösungen könnte jedoch ein hydrophiles Verhalten vorteilhaft sein. Es wurden daher Versuche zur nachträglichen Hydrophilierung mit funktionalen Molekülen, so genannten Hydrophilierungsmitteln (HIM) vorgenommen. Bei der Bestimmung des Benetzungswinkels für Wasser konnte ein deutlicher Hydrophilierungseffekt ermittelt werden. Bei der Bestimmung der N<sub>2</sub>-Permeanz wurde jedoch eine weitere Reduktion der Permeanz bei der Verwendung von HIM beobachtet, was auf eine zusätzliche Porenblockierung schließen ließ (Abb. 3.2-16). Aufgrund dieser Beobachtungen wurde auf die weitere Untersuchung dieser Hydrophilierungsmethode verzichtet.



**Abb. 3.2-16:** N<sub>2</sub>-Permeation mit HIM-hydrophilierten und nicht hydrophilierten, kohlenstoffinfiltrierten Membranen.

Es wurde stattdessen versucht, den Kohlenstoff selbst hydrophil zu gestalten. Durch eine thermische Behandlung in einer oxidierenden Atmosphäre konnte dabei durch Interkalation von Sauerstoff eine Veränderung der Oberflächeneigenschaften des Kohlenstoffs erreicht werden, die sich in einer erheblichen Verringerung des Benetzungswinkels für Wasser äußerte (Abb. 3.2-17).

Die Nachoxidationsuntersuchungen wurden auch an Proben vorgenommen, die auf Polyesterbasis oder durch Pyrolyse des Binderanteils der keramischen Beschichtung hergestellt worden waren. In allen Fällen fand sich dabei eine Hydrophilierung durch die Nachbehandlung unter oxidierender Atmosphäre.



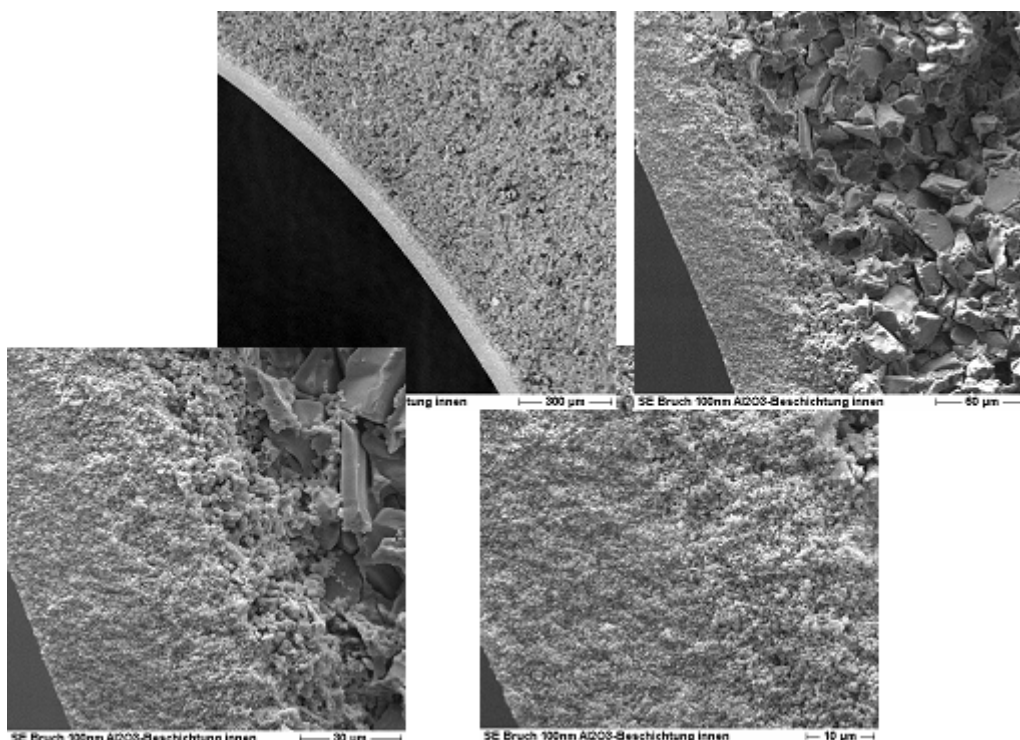
**Abb. 3.2-17:** Benetzungswinkel von kohlenstoffinfiltrierten Keramikproben, die bei unterschiedlichen Temperaturen nachbehandelt wurden.

Damit waren Verfahren gefunden worden, um keramische Membranen mit Kohlenstoff zu infiltrieren, ohne dass die Poren der aktiven Membranschicht durch den Kohlenstoff blockiert wurden. Der abgeschiedene Kohlenstoff konnte durch die thermische Behandlung in dessen Benetzungsverhalten nahezu beliebig eingestellt werden.

### 3.2.2 Anpassung des Schichtaufbaus der keramischen Membranen (FS 2)

Es waren Trägerkeramiken zu entwickeln, die eine hohe offene Porosität bei hinreichender Porengröße aufweisen. Für die Bestimmung der optimalen Porengröße sowie des generellen Membrandesigns sollte zunächst eine Modellierung erfolgen. Diese war jedoch nicht bewilligt worden, so dass bei der Membranentwicklung ausschließlich auf Erfahrungen vorangegangener Forschungen zurückgegriffen werden musste. Danach schien es günstig, die aktive Membran auf der Innenseite von keramischen Einkanalelementen zu positionieren

und einen mittleren Porendurchmesser von ca. 100 nm zu realisieren. Um derartige Membranen herzustellen, wurden keramische  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver durch Mahlung und unter Zugabe von organischen Bindern zu Schlickern verarbeitet. Durch Auswahl geeigneter Binder und deren Anteil konnte die Viskosität der Schlicker in einem weiten Bereich variiert werden, wodurch eine Variation der Schichtdicke der Membranen möglich war. Anschließend erfolgte eine Innenbeschichtung der keramischen Trägerrohre durch ein dem Dip-Coating ähnliches Verfahren. Durch Veränderung der Haltezeit konnte dabei eine weitere Variation der Schichtdicke realisiert werden. Nach der Trocknung bei Raumtemperatur wurden die Träger bei verschiedenen Temperaturen zwischen 1200°C und 1300°C gesintert. Anschließend wurden die Proben im REM untersucht (Abb. 3.2-18). Dabei wurden in jedem Fall geschlossene und fehlerfreie keramische Membranen beobachtet. Die geringste und damit günstigste Schichtdicke wurde mit ca. 20  $\mu\text{m}$  gemessen. Durch Hg-Porosimetrie wurden nach Sinterung bei 1200°C ein mittlerer Porendurchmesser von ca. 100 nm und eine offene Porosität von 30 % ermittelt. Eine weitere Erhöhung der Sintertemperatur führte zwar nur zu einer marginalen Veränderung der Porengröße, reduzierte jedoch erheblich die offene Porosität. Damit erschienen bei 1200°C gesinterte Membranen besonders aussichtsreich für weitere Versuche.



**Abb. 3.2-18:** Schichtaufbau eines keramischen Trägers mit optimierter  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Membranschicht mit 100 nm Porendurchmesser (REM-Aufnahme).



Diese Proben wurden einem Druckhaltetest unterzogen. Dabei wurde in Ethanol für fast alle Probekörper ein Wert von ca. 5 bar ermittelt (Anlagengrenzwert). Dies entspricht einem Bubble-Point in Wasser von ca. 15 bar, womit der angestrebte Zielwert erreicht war.

Damit lagen Membranen vor, die den geforderten Spezifikationen für den zu entwickelnden Membranreaktor entsprachen.

### **3.2.3 Herstellung keramischer Elemente mit größerer spezifischer Membranfläche (FS 2)**

Für die Erhöhung der spezifischen Membranfläche sollten Trägerelemente in Mehrkanalgeometrie hergestellt werden. Es wurden daher keramische  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger in 7- und 19-Kanalgeometrie extrudiert (Abb. 3.2-19, Abb. 3.2-20). Die dabei verwendeten steifplastischen Massen wurden dafür an die Geometrien angepasst.



**Abb. 3.2-19:** Extrusion keramischer Träger in Mehrkanalgeometrie.



**Abb. 3.2-20:** Gesinterte keramische Trägerrohre in 7- und 19-Kanalgeometrie.

Nach der Trocknung der Trägerelemente an Luft wurden diese bei  $1700^{\circ}\text{C}$  gesintert. Um eine Geradheit der Trägerelemente zu garantieren, wurden sie im Ofen vertikal positioniert.

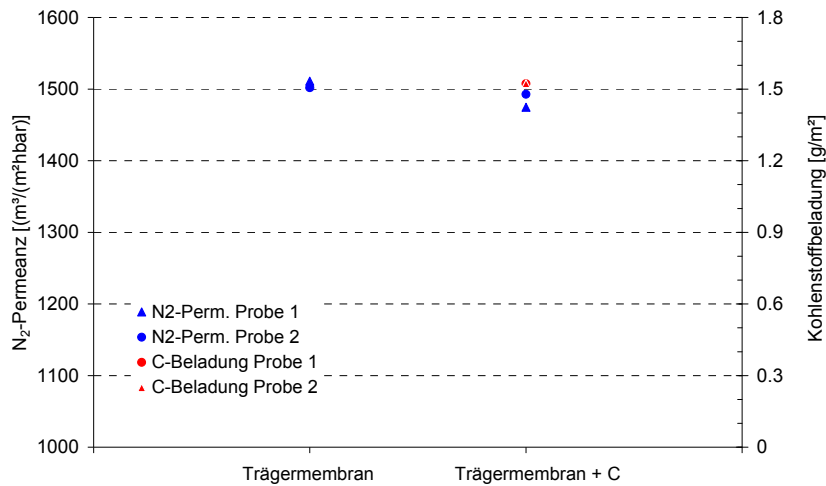
Die Proben wurden mittels Berstdruckversuch überprüft, wobei ein mittlerer Berstdruck von >70 bar gemessen wurde, der weit über dem späteren Einsatzdruck von maximal 16 bar liegt. Anschließend wurden die Proben adäquat zur Herstellung von Membranen auf Einkanalrohren schrittweise mit feinporöseren Schichten versehen. Dies geschah durch Aufmahlung feindisperser Pulver und Verarbeitung zu einem Schlicker mit anschließendem Dip-Coating, Trocknung und Sinterung. In Anlehnung an die Erfahrungen bei der Optimierung der Einkanalrohre wurde als finale Sintertemperatur ein Wert von 1200°C gewählt. Im REM konnten sowohl bei den 7- als auch bei den 19-Kanalgeometrien gleichmäßige, scheinbar rissfreie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Beschichtungen in allen Kanälen ermittelt werden. Bei der Bubble-Point-Messung wurden durchweg hohe Werte im Bereich von 15 bar (in Wasser) ermittelt, was auf eine gute Qualität und Defektfreiheit der Beschichtungen schließen ließ.

Als unerwartetes Problem erwiesen sich jedoch häufige Fehler in der Stirnseitenabdichtung. Durch Mehrfachbeschichtung mit einer Glassuspension und anschließendes Einbrennen konnte jedoch auch eine zuverlässige Stirnseitenabdichtung realisiert werden.

Damit waren Membranen auf Mehrkanalgeometrie entwickelt, die den geforderten Spezifikationen für den zu entwickelnden Membranreaktor im vergrößerten Maßstab entsprachen.

### **3.2.4 Kohlenstoffbeschichtung keramischer Mehrkanal-Membranelemente (FS 2)**

Nach Entwicklung optimierter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger in Mehrkanalgeometrie erfolgten erste Versuche zur Kohlenstoffabscheidung in diesen Trägern. Dabei wurde adäquat zu den Versuchen mit Einkanalrohren Phenolharz sowie Polyester als Precursorlösung eingesetzt. Im Falle der Phenolharze wurde von vornherein mit stark verdünnten Lösungen gearbeitet. In allen Fällen konnte eine mit bloßem Auge sichtbare gleichmäßige Kohlenstoffabscheidung in allen Kanälen der Trägerkeramik beobachtet werden. Gravimetrisch wurde eine hinreichende Abscheidemenge bestimmt. Im Falle der Verwendung von 19-Kanalrohren und Phenolharzlösungen wurden minimale Werte von 1,5 g Kohlenstoff pro m<sup>2</sup> Membranfläche ermittelt. Das entsprach einer Massezunahme um 0,03 %, was in etwa mit den bei Einkanalrohren ermittelten Werten übereinstimmte (Abb. 3.2-21). Bei N<sub>2</sub>-Permeationsversuchen zeigte sich erneut, dass nur mit stark verdünnten Lösungen keine maßgebliche Reduzierung der Permeanz und folglich keine Porenblockierung auftrat (Abb. 3.2-21). Damit waren bereits die wesentlichen Kriterien für eine erfolgreiche Kohlenstoffabscheidung in keramischen Mehrkanalelementen erreicht.



**Abb. 3.2-21:** N<sub>2</sub>-Permeanz und Kohlenstoffbeladung für zwei 250 mm lange Membranproben in 19-Kanalgeometrie.

In Erweiterung zum ursprünglichen Arbeitsplan sollten auch Kapillarbündel in die Untersuchungen mit einbezogen werden. Zunächst erfolgte jedoch die Untersuchung der Kohlenstoff-Abscheidetechnologie an einzelnen Kapillaren mit einem Außendurchmesser von 3 mm und einer Länge von 250 mm. Die Infiltration erfolgte ausschließlich mit 0,1 %iger Phenolharzlösung. Nach der Pyrolyse wurde eine Massenzunahme von 0,04 % ermittelt, was vergleichbar zur Kohlenstoffabscheidung in Einkanalrohren war.



**Abb. 3.2-22:** Kohlenstoffinfiltrierte keramische Kapillaren.

Da alle Kohlenstoffinfiltrationen ohne weitere Nachbehandlungen hydrophob waren, wurde in Anlehnung an das Verfahren mit Einkanalrohren eine Nachbehandlung durch thermische

Interkalation von Sauerstoff durchgeführt. Es zeigte sich, dass bei Wahl der geeigneten Behandlungstemperatur und -atmosphäre eine Hydrophilierung der Mehrkanalträger erfolgte.

### **3.2.5 Methode zur Katalysatorbeschichtung asymmetrischer keramischer Membranrohre mit innen liegender aktiver Schicht (FS1)**

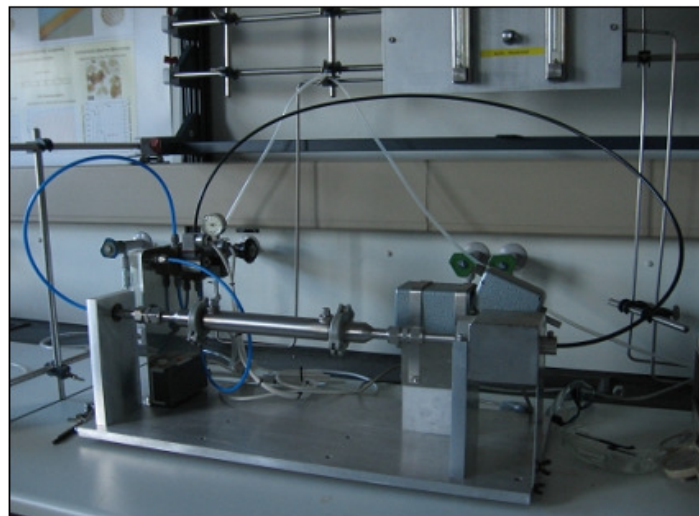
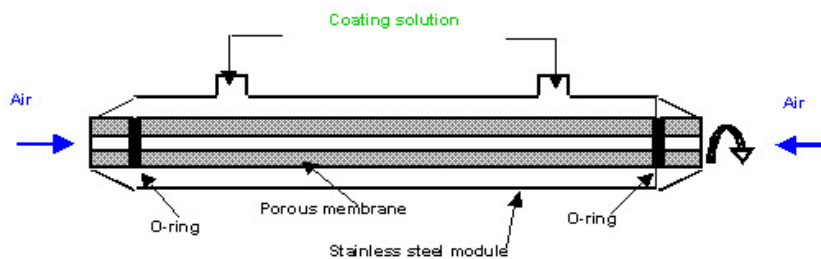
Im Rahmen der Vorarbeiten von Forschungsstelle 1 war ein Verfahren zur kontrollierten Palladiumabscheidung in poröse keramische Membranen entwickelt worden, das auf der metallorganischen chemischen Gasphasenabscheidung MOCVD beruht [51], [52]. Asymmetrische Membranen mit auf der Außenseite liegender feinporiger Deckschicht können hiermit effizient und gleichmäßig beschichtet werden. Voraussetzung für eine gute Kontrolle der Abscheidetiefe des Palladiums ist jedoch das Auftragen einer definierten Menge eines organischen Wachses als Lösungsvermittler für die sublimierte palladiumhaltige Ausgangsverbindung [51], [52]. Bei innen liegender feinporiger Deckschicht, insbesondere bei engen Kanälen, wie sie in Mehrkanalelementen vorliegen, bereitet dies jedoch Probleme, so dass nach einer alternativen Beschichtungsmethode gesucht wurde.

Die Zersetzung von Palladium-II-Acetat (CAS-Nr.: 3375-31-3, Molekulargewicht 226,52 g mol<sup>-1</sup>) erwies sich diesbezüglich als aussichtsreiche Methode. Kern der Methode ist die Verwendung eines leicht flüchtigen organischen Lösemittels wie Aceton. Die Konzentration des Palladium-Salzes im Lösungsmittel ist dabei von dem gewünschten Beladungsgrad und der Membrangeometrie abhängig. In dieser Arbeit wurden mit Konzentrationen von 4 bis 6 mg Pd-Acetat pro mL Aceton sowohl an Einkanalrohren als auch an Mehrkanalelementen gute Ergebnisse erzielt.

Der zu beschichtende Träger (Rohrmembran, Mehrkanalelement, Kapillarenbündel, etc.) wird in ein Gehäuse eingebaut, in das die Beschichtungslösung im Mantelraum eingebracht werden kann. Durchleiten von optional angewärmter Luft auf der Innenseite der Membranen unter gleichzeitigem Rotieren des Gehäuses (0,5 Umdrehungen pro Sekunde) zur Unterstützung einer gleichmäßigen Abscheidung führt zum Verdampfen des Lösemittels zur Innenseite hin. Dort reichert sich das Palladiumacetat an und kristallisiert aus. Diese Trocknungsphase dauert ca. 30 min für 10 cm lange Rohre und 60 min für 25 cm lange Membranelemente. Die Zersetzung zu metallischem Palladium erfolgt im Anschluss der Trocknung durch Erhitzen für 3 Stunden bei 250°C im Rohrofen (Rampe = 40°C min<sup>-1</sup>) unter N<sub>2</sub> Atmosphäre (N<sub>2</sub> Fluss = 15 - 20 L h<sup>-1</sup>). Optional wurde im Anschluss eine Kalzinierung für 5 Stunden bei 550°C (Rampe = 40°C min<sup>-1</sup>) an Luft, gefolgt von einer Reduktion in einer Wasserstoff/Stickstoff-Gasmischung (50/50) für 3 Stunden bei 250°C (Rampe = 40°C min<sup>-1</sup>; F(H<sub>2</sub>) = 10 L h<sup>-1</sup>; F(N<sub>2</sub>) = 20 L h<sup>-1</sup>) durchgeführt. Da zu Beginn des Projektes kein Unterschied in der Aktivität von Katalysatoren, die mit oder ohne Kalzinierungs- und Reduktionsschritt präpariert worden waren, festgestellt werden konnte ebenso wie kein Pd-Leaching im

System, wurde die Beschichtung nur mit dem Zersetzungsschritt praktiziert. Man kann somit davon ausgehen, dass durch die Zersetzung ausschließlich metallisches Palladium erhalten wird. Die abgeschiedene Menge an Palladium lässt sich dann einfach aus der Differenz der Probenmasse vor und nach der Beschichtung bestimmen.

Es wurde eine automatisierte Apparatur speziell für diese Beschichtung konzipiert und gebaut (Abb. 3.2-23), die es ermöglicht, Module mit verschiedener Membrangeometrie (10 cm lange Einkanal- oder 25 cm lange Mehrkanal-Elemente) zu beschichten. Während des Beschichtungsvorgangs wird die Luft-Strömungsrichtung durch den rotierenden Modul alle 10 Sekunden mit der Hilfe eines elektrisch gesteuerten Umschaltventils gewechselt, um eine gleichmäßige Verdampfung des Lösungsmittels und dadurch eine gleichmäßige Beschichtung mit dem aktiven Katalysator längst der Membran zu erreichen.



**Abb. 3.2-23:** Apparatur zur Beschichtung asymmetrischer keramischer Rohrmembranen mit innen liegender feinporiger Schicht.

### 3.2.6 Analysemethoden zur Charakterisierung der Katalysatorbeschichtung

Alle nachfolgend kurz dargestellten Analysemethoden (außer der Laser-Doppler-Anemometrie, LDA) wurden zur Charakterisierung der Katalysatorabscheidung bezüglich der Partikelgröße sowie der radialen und axialen Verteilung von Palladium verwendet. Die LDA wurde zur Analyse des Strömungsverhaltens im Membrankanal herangezogen.

### *Atomabsorptions-Spektroskopie (AAS)*

Um die Palladiumverteilung entlang der Membranen zu untersuchen (axiale Pd-Profile) wurde die Atomabsorptions-Spektroskopie (AAS) verwendet. Hierzu wurden die betreffenden Membranen in gleich lange Stücke gesägt (ca. 0,5 cm) und das abgeschiedene Palladium in jedem Stück durch konzentrierte Salzsäure (rauchend, 36 Gew.-%) mit Hilfe eines Ultraschallbads vollständig in Lösung gebracht. Die Palladiumkonzentration in der Lösung wurde nach Verdünnung auf einen Säuregehalt von ca. 5 Vol.-% mit einem Atomabsorptions-Spektrometer bestimmt. Für die AAS-Messungen stand ein Perkin Elmer Lambda 1100 B Spektrometer zur Verfügung. Die Proben werden hierbei in einer Luft/Acetylen-Flamme ( $10/2,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) ionisiert und mit einer Palladium-Hohlkathodenlampe bei einem eingestellten Strom von  $30 \mu\text{A}$  detektiert. Das Spektrometer wurde mit Palladiumlösungen im Konzentrationsbereich von  $0,4$  bis  $10,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  kalibriert. Der Zusammenhang zwischen Absorption und Palladiumkonzentration erwies sich in diesem Konzentrationsbereich als sehr gut linear.

### *Elektronenstrahl-Mikrosondenanalytik (ESMA)*

Um Tiefenprofile der Palladiumverteilung in der feinporigen Membranschicht zu bestimmen (radiale Pd-Profile) sowie mögliche Unterschiede in Umfangsrichtung, wurde eine Elektronenstrahl-Mikrosonde (ESMA) vom Typ JXA-8100 der Firma Jeol eingesetzt. Die wellenlängendispersive Röntgenanalytik der ESMA eignet sich für eine zuverlässige Bestimmung des Palladiumgehaltes auch in Gegenwart anderer Metalle bzw. Nichtmetalle. Für die Bestimmung wurden die betreffenden Membranen ebenfalls in gleich lange Stücke gesägt (ca. 0,5 cm) und die Proben wurden in Epoxydharz eingebettet und poliert, um die analysenseitig geforderte glatte Oberfläche zu erhalten. Die Oberfläche wurde mit einer dünnen Kohlenstoffschicht bedampft, um sie elektrisch leitfähig zu machen. Die Messungen erfolgten mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einem Strahlstrom von 30 nA. Der Strahldurchmesser wurde auf  $3 \mu\text{m}$  eingestellt. Die Messungen wurden als linienförmige Abfolge von je 20 Messpunkten (Linescans) quer über die Dicke durchgeführt. Der Abstand zwischen den Zentren der Messpunkte betrug je  $6 \mu\text{m}$ . Pro Membranstück wurden vier Linescans (2 mal 2 gegenüberliegend) gemessen.

### *Röntgen-Diffraktometrie (XRD)*

Zur Ermittlung der durchschnittlichen Größe der abgeschiedenen Palladiumpartikeln und damit der für die Reaktion zugänglichen Palladiumoberfläche wurde unter anderem die Röntgen-Diffraktometrie (XRD) eingesetzt. Dabei wird die Probe mit monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt und die Beugung der Röntgenstrahlung am Kristallgitter vermessen.

Wie Licht am Gitter gebeugt wird, so wird Röntgenstrahlung an den Atomlagen der Kristalle gebeugt. Die Position der Interferenzmaxima in Abhängigkeit der Gitterkonstante der Schicht kann quantitativ bestimmt werden. Durch Vergleich des Diffraktogramms mit Beugungsmaxima bekannter Substanzen aus einer Datenbank können Stoffe identifiziert werden. Besteht eine kristalline Substanz aus sehr kleinen Kristalliten deutlich unterhalb von 100 nm, so erzeugen diese keine scharfen Reflexe mehr im Diffraktogramm. Es kommt zu einer Reflexverbreiterung. Je breiter dabei ein Peak wird, desto kleiner sind die Kristallite. Nach Scherrer kann die Linienbreite in Höhe der halben Maximalintensität genutzt werden, um näherungsweise die Kristallitgröße zu bestimmen. Die XRD-Messungen wurden mit einem Röntgen-Diffraktometer vom Typ D500 der Firma Siemens durchgeführt. Hierzu müssen pulverförmige Proben vorliegen; die Membranen wurden deshalb zerkleinert und in einem Achat-Mörser klein gerieben. Bei asymmetrischen Membranen wurde die Deckschicht abgekratzt und im Mörser zerkleinert. Die Messungen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 40 kV aufgenommen. Der Abstand der einzelnen Messpunkte auf der  $2\theta$ -Skala betrug  $0.02^\circ$ , die Bestrahlungsdauer pro Messpunkt jeweils eine Sekunde.

#### *CO-Pulschemisorption*

Auch durch Adsorptionsmessungen kann die verfügbare Palladiumoberfläche bestimmt werden. Dies ist prinzipiell durch volumetrische oder gravimetrische Messung der adsorbierten Gasmenge möglich. Voraussetzung ist die Verwendung eines Gases, das ausschließlich an der Metalloberfläche und nicht am Träger adsorbiert wird; Kohlenmonoxid wird hierzu häufig eingesetzt. Eine weit verbreitete Alternative zu statischen Messungen des Sorptionsgleichgewichtes ist die dynamische Puls-Chemisorption. Bei dieser Methode wird die zu untersuchende Probe zunächst mit Helium als Trägergas gespült. Dann werden Kohlenmonoxidpulse zum Trägergasstrom hinzugegeben. Die Gase werden nach der Probe mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor detektiert. Das in der Probe vorhandene Palladium adsorbiert nun solange einen Teil des Kohlenmonoxids aus den aufgegebenen Pulsen, bis seine Oberfläche vollständig belegt ist und bei weiteren Pulsen kein Kohlenmonoxid mehr aufgenommen werden kann. Die aufgegebene Kohlenmonoxidmenge pro Puls ist bekannt, die nach der Probe jeweils fehlende Menge an Kohlenmonoxid wird detektiert, so dass die insgesamt aufgenommene Menge Kohlenmonoxid auf einfache Weise berechnet werden kann. Aus dieser Information können die zur Verfügung stehende Palladiumoberfläche, der Dispersionsgrad und die mittlere Größe der Palladium-Partikeln bestimmt werden. Die Messungen wurden mit dem Gerät TPDRO1100 der Firma ThermoQuest durchgeführt. Hierzu wurde die zu analysierende, mit Palladium beschichtete Membran zunächst durch temperaturprogrammierte Reduktion bis zu einer Maximaltemperatur von  $250\text{ }^\circ\text{C}$  mit

Wasserstoff vollständig reduziert ( $H_2$ -TPR). Im Anschluss wurde die Probe bei 250 °C für 30 min im  $N_2$ -Strom ausgeheizt, um den im Palladium gelösten Wasserstoff zu entfernen. Danach wurden bei einer Temperatur von 25 °C sukzessive Pulse einer Gasmischung bestehend aus 5.22 Vol.-% Kohlenmonoxid in Helium über die Probe geleitet. Ein einzelner Puls entspricht einem Volumen von ca. 1 ml und enthält etwa 2.5  $\mu$ mol Kohlenmonoxid.

#### *Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)*

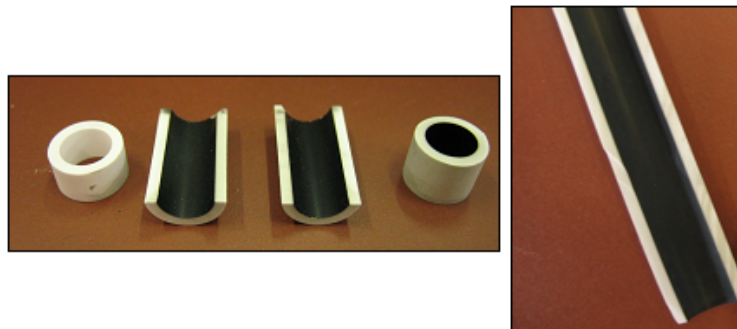
Mit dem bildgebenden Verfahren der Transmissionselektronenmikroskopie können die abgeschiedenen Palladiumpartikeln sichtbar gemacht werden. Durch Vermessung einer genügend großen Zahl solcher Partikeln kann eine Größenverteilung bestimmt werden, aus der schließlich die spezifische Palladiumoberfläche und ein mittlerer Durchmesser berechnet werden können. Teile der TEM-Analysen wurden dankenswerterweise bei Evonik-Degussa (Fa. Aqura) als Vorhaben spezifische Dienstleistung der Industrie. Für TEM-Analysen steht zudem bei Forschungsstelle 1 ein älteres Transmissionselektronenmikroskop EM 420 der Firma Philips mit einer maximalen Beschleunigungsspannung von 120 kV zur Verfügung. Die Untersuchungen wurden an partikulären Proben durchgeführt, die durch Abkratzen der feinporigen Reaktionsschicht von den mit Palladium beschichteten asymmetrischen porösen Membranen und Zerkleinern im Mörser erhalten wurden. Das Pulver wurde danach in wenigen Millilitern Ethanol oder Aceton dispergiert und für 2 Stunden im Ultraschallbad behandelt, um Agglomerate zu zerstören. Ein Tropfen dieser Suspension wurde auf ein mit einem Kohlenstofffilm beschichtetes Kupfernetz (Durchmesser 3 mm, 200 mesh) gegeben und die Probe nach dem Verdampfen des Lösemittels mit einem dreh- und schwenkbaren Probenhalter über eine Vakuumschleuse in das Transmissionselektronenmikroskop eingebracht. Der amorphe Kohlenstofffilm auf dem Kupfernetz erscheint im TEM nahezu transparent.

#### **3.2.7 Pd-Abscheidung in Einkanal-Membranen (FS1)**

Einkanal-Elementen aus  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , C-infiltriertem  $\alpha$ - $Al_2O_3$  und  $TiO_2$  ( $d_i = 0,7$  cm,  $d_o = 1,0$  cm,  $l = 10$  cm,  $d_{Pore} = 100$  nm) wurden mit der zuvor beschriebenen Methode mit Pd beschichtet. Wie in Abb. 3.2-24 visuell zu erkennen ist, funktioniert die Pd-Acetat-Beschichtungsmethode wie erwünscht – Pd hat sich ausschließlich auf der inneren Seite des Membrankanals angereichert und es wird eine gleichmäßige Pd-Verteilung über der Membranlänge beobachtet.

Tabelle 3.2-1 fasst die Ergebnisse der Beschichtung für einige ausgewählte Membranen zusammen. Die theoretisch erwartete Pd-Menge wurde aus der vorgelegten Menge an Pd-Acetat berechnet. Die experimentelle Pd-Menge wurde durch Wägung bestimmt.





**Abb. 3.2-24:** Einkanal-Membranen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (links) und  $\text{TiO}_2$  (rechts) beschichtet mit der Pd-Acetat-Methode.

**Tabelle 3.2-1:** Präparierte katalytische Membranen (Einkanal) mit abgeschiedener Pd-Menge

Membran	Theoretische Pd-Menge, [mg]	Experimentelle Pd-Menge, [mg]	Abscheideeffizienz, [%]
Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (R502_15)	9,68	9,70	100
Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (R474_01)	12,43	12,96	104
Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (R474_23)	12,48	12,23	98
Pd/C- $\text{Al}_2\text{O}_3$ (MC_13)	11,21	9,35	83
Pd/C- $\text{Al}_2\text{O}_3$ (MC_12)	11,98	9,27	77
Pd/C- $\text{Al}_2\text{O}_3$ (MC_0440)	9,24	8,80	95
Pd/ $\text{TiO}_2$ (T_2)	18,12	16,90	93
Pd/ $\text{TiO}_2$ (T_3)	17,71	17,70	100
Pd/ $\text{TiO}_2$ (T_7)	8,36	8,40	100

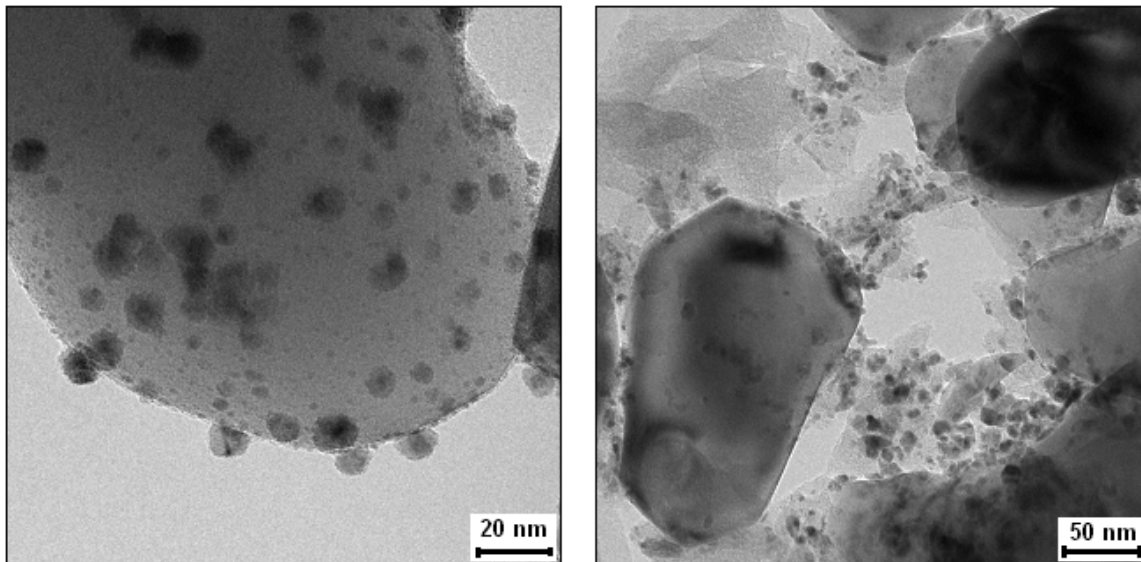
Die Ergebnisse in Tabelle 3.2-1 zeigen eine höhere Abscheideeffizienz für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  Membranen (über 93%) als bei der früher angewandten MOCVD-Methode, die bei 50% bis 70% lag [53]. Bei kohlenstoffmodifizierten Membranen wurde eine etwas niedrigere Abscheideeffizienz von 77-95% gefunden. Ursache hierfür könnte die Präsenz einiger an der Kohlenstoffschicht anhaftender und im Zuge der Beschichtung entfernter Verunreinigungen sein, wie z.B. adsorbierte Feuchte. Dadurch könnte die durch Wägung bestimmte Pd-Menge systematisch zu niedrig bestimmt werden.

Um Form und Größe der Pd-Nanopartikeln besser bestimmen zu können, wurden einige TEM-Untersuchungen von der Firma Evonik-Degussa. Zwei TEM-Aufnahmen für eine Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und eine Pd/C- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Membran sind in Abb. 3.2-25 beispielhaft dargestellt.

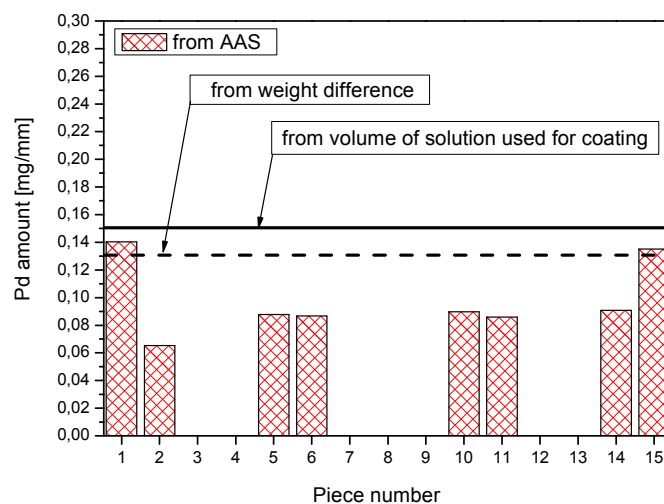
Im Fall der unbehandelten  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Membranen wurden fein verteilte kugelförmige Pd-Nanopartikeln auf der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche beobachtet (Abb. 3.2-25, Links). Bei den kohlenstoffinfiltrierten Membranen kam es dagegen wie gewünscht zur Abscheidung des Palladiums bevorzugt auf den Kohlenstoffpartikeln (Abb. 3.2-25, Rechts). Es wurden auch

einige TEM-Untersuchungen bei Forschungsstelle 1 durchgeführt, die diese Aussage bestätigen.

Die durch TEM ermittelten Pd-Partikelgrößen für die drei Membran-Typen (Tabelle 3.2-1) liegen zwischen 6 und 14 nm. Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie (XRD) und CO-Pulschemisorption zur Pd-Partikelgröße liefern Werte von 8 – 13 nm (CO-Chemisorption) und 9 – 16 nm (XRD). Die mittlere Partikelgröße aus allen drei Methoden beträgt 11 nm.

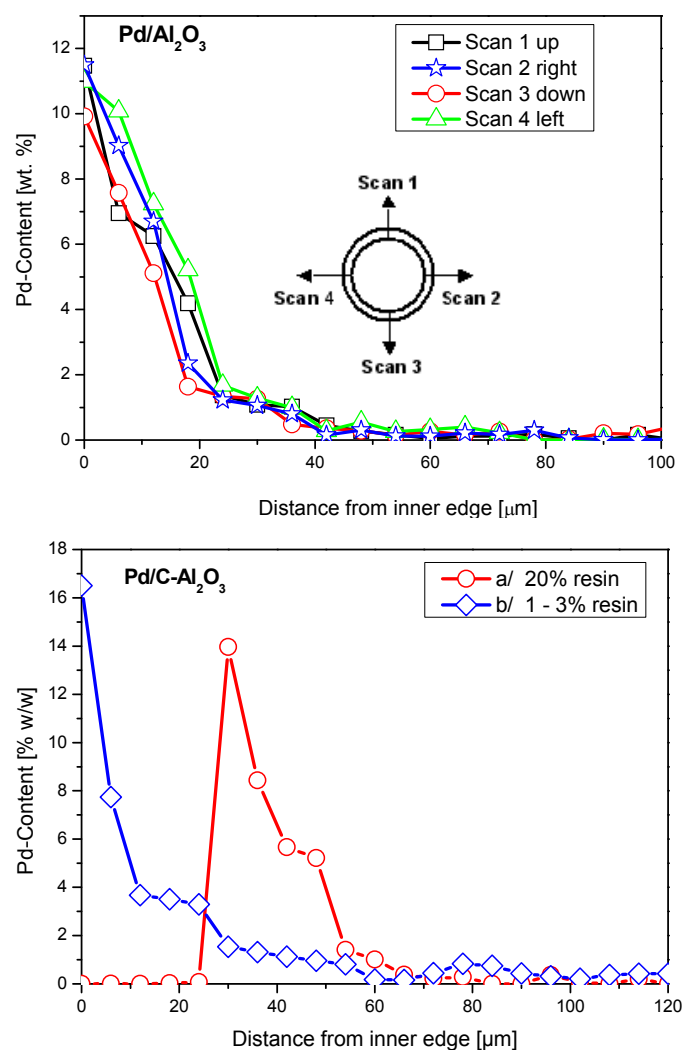


**Abb. 3.2-25:** TEM-Aufnahmen von Pd-beschichteten Membranen: Links - unbehandelte  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Membran; Rechts - kohlenstoffinfiltrierte Membran.



**Abb. 3.2-26:** Pd-Verteilung längst einer Pd/C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Membran: gemessen mit AAS und bestimmt durch Wägung (gestrichelte Linie) bzw. aus der Menge an verbrauchter Beschichtungslösung (durchgezogene Linie).

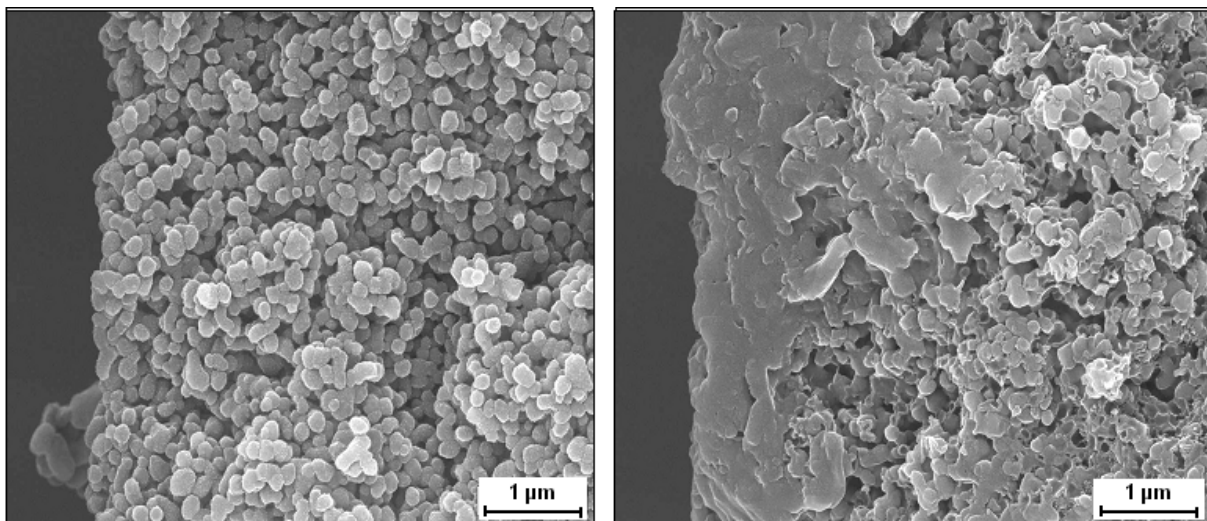
Weiterhin wurde die Pd-Verteilung in der Tiefe (radial) und längst (axial) der Membran untersucht. Messungen der in verschiedenen Bereichen entlang einer mit Kohlenstoff beschichteten Membran abgeschiedenen Pd-Menge (dargestellt als mg Pd pro mm Membran) mit Hilfe der Atomabsorptions-Spektroskopie (AAS) zeigen eine relativ gleichmäßige axiale Verteilung des Katalysators über die gesamte Membranlänge (Abb. 3.2-26), was auch von Abb. 3.2-24 visuell bestätigt wird. Als Referenz ist in Abb. 3.2-26 auch die gemittelte Pd-Menge pro mm eingetragen, einmal bestimmt durch Wägung (d.h. experimentell) und einmal aus der Menge an verbrauchter Beschichtungslösung (d.h. theoretisch).



**Abb. 3.2-27:** ESMA-Profile der radialen Pd-Verteilung. Oben: Membran aus reinem  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gemessen von allen vier Seiten des Kanals (4 Scans). Unten: kohlenstoffinfiltrierte  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Membran präpariert mit a/ 20% Harzlösung, b/ 1 bis 3 % Harzlösung, die Signale sind über die vier Scans gemittelt.

Die radiale Verteilung des Katalysators innerhalb der Membran wurde mit Hilfe einer Elektronenstrahl-Mikrosonde (ESMA) ermittelt. Abb. 3.2-27 zeigt für die  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Membran ohne Kohlenstoffinfiltration (oben) vier aufgenommene Scans von allen Seiten des Membrankanals. Wie deutlich zu erkennen ist, wurde die gewünschte Aufkonzentrierung des Katalysators in der innen liegenden feinporigen Schicht (0 bis 40  $\mu\text{m}$  vom Innenrand) erreicht.

Für die mit Kohlenstoff infiltrierte Membranen wurde dagegen ursprünglich eine Anreicherung von Pd in der tiefer liegenden Schicht etwa 20 bis 80  $\mu\text{m}$  vom Innenrand (Abb. 3.2-27, unten, a/) festgestellt. Diese Verteilung ist nicht optimal und wurde zunächst auf die hydrophobe Natur der Kohlenstoffschicht zurückgeführt, die eine gute Benetzung der kleinsten Poren durch die Beschichtungslösung verhindern könnte. Weitere detaillierte Untersuchungen mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie zeigten jedoch einen anderen Grund für die schlechte Pd-Verteilung. Die REM-Aufnahmen der Membranen aus Abb. 3.2-27 sind in Abb. 3.2-28 dargestellt. Hier ist eine teilweise Blockierung der feinsten Poren der kohlenstoffinfiltrierten Membranen deutlich zu erkennen (Abb. 3.2-28, rechts), entstanden durch zu hoch konzentrierte Harzlösungen (20%) für den Infiltrationsvorgang.



**Abb. 3.2-28:** REM-Aufnahmen der beiden Membran-Typen: Links – unbehandelte  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Membran, feinporige Schicht; Rechts - kohlenstoffinfiltrierte Membran (20% Harzlösung), feinporige Schicht.

Zur Optimierung der Kohlenstoffabscheidung wurden daraufhin C-infiltrierte  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Membranen mit verdünnten Harzlösungen hergestellt (1 bis 3 %). Als Folge funktionierte die Pd-Beschichtung wie erwartet und es wurde eine Anreicherung des Pd in der feinsten Membranschicht erreicht (Abb. 3.2-27, unten, b/).

### 3.2.8 Pd-Abscheidung in Einkanal-Membranen (FS2)

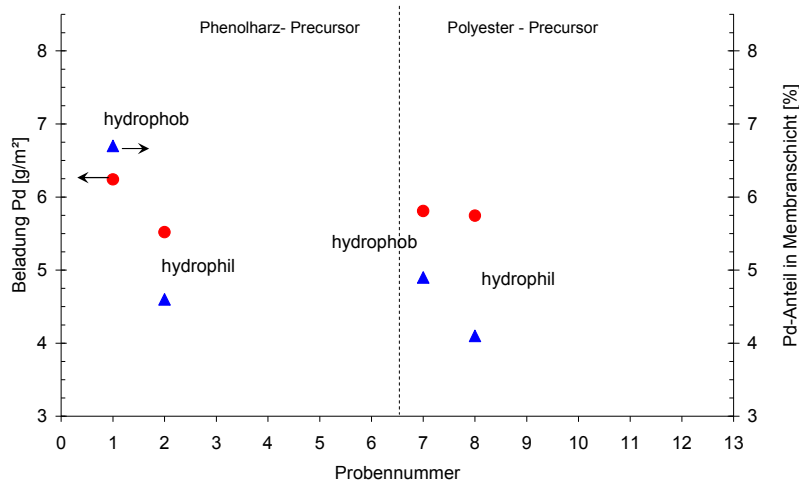
Das durch Forschungsstelle 1 entwickelte Verfahren zur Pd-Abscheidung auf keramischen Trägern wurde an die Forschungsstelle 2 überführt. Dabei erfolgte bei Forschungsstelle 2 gleichzeitig ein Scale-up auf 250 mm lange Einkanalrohre. Zunächst waren entsprechende keramische Trägerrohre mit zweierlei Kohlenstoffprecursoren (Phenolharz, Polyesterharz) infiltriert und pyrolysiert worden. Ein Teil der infiltrierten Proben wurde anschließend durch Sauerstoffintercalation hydrophiliert. In allen Fällen konnte gravimetrisch, durch EDX-Analyse sowie durch N<sub>2</sub>-Permeation nachgewiesen werden, dass Kohlenstoff in gewünschter Weise als die Poren auskleidende Schicht abgeschieden worden waren. Bei Forschungsstelle 2 wurde mit Unterstützung der Firma Junghans eine Apparatur zur Beschichtung der Trägermembranen mit Pd-Acetat aufgebaut (Abb. 3.2-29).



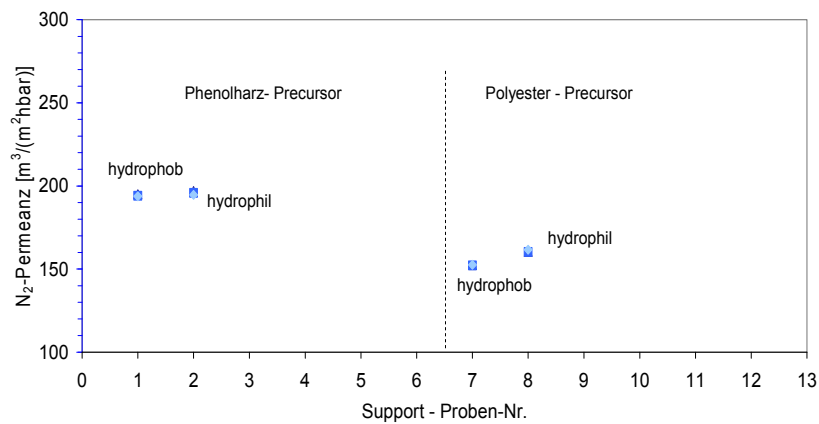
**Abb. 3.2-29:** Apparatur zur Pd-Abscheidung bei Forschungsstelle 2.

Nach Abscheidung des Palladiumsalzes und anschließender thermischer Behandlung konnte gravimetrisch an allen Proben eine hinreichende Abscheidung von Palladium ermittelt werden (Abb. 3.2-30).

Bei der Bestimmung der N<sub>2</sub>-Permeation zeigte sich, dass durch die Pd-Abscheidung eine erneute Reduktion der N<sub>2</sub>-Permeanz auftrat (Abb. 3.2-31). Ursache könnte die Poreneinengung der 100 nm Poren durch eingelagerte Pd-Partikel sein.

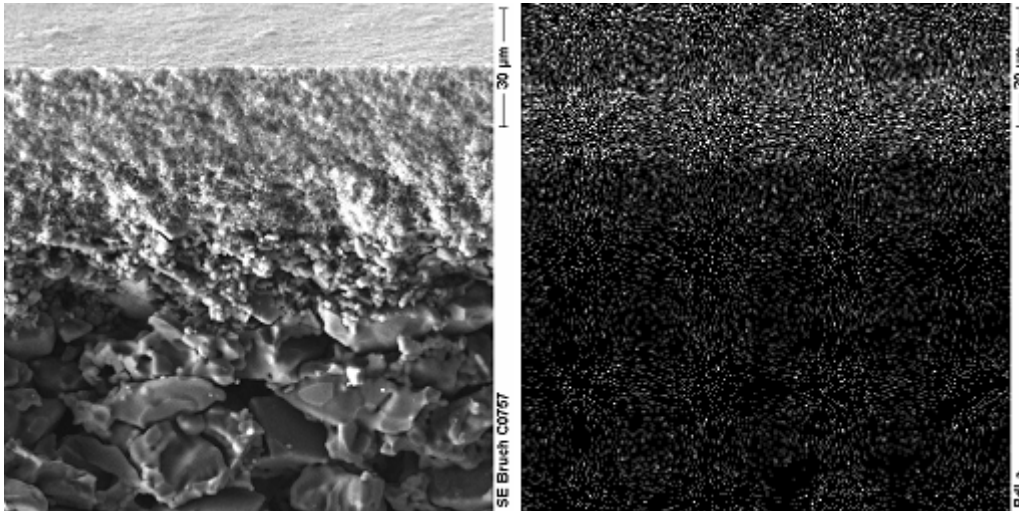


**Abb. 3.2-30:** Gravimetrisch bestimmte Pd-Beladung sowie durch EDX bestimmter Pd-Anteil in der Membranschicht für 250 mm lange Einkanalrohre.



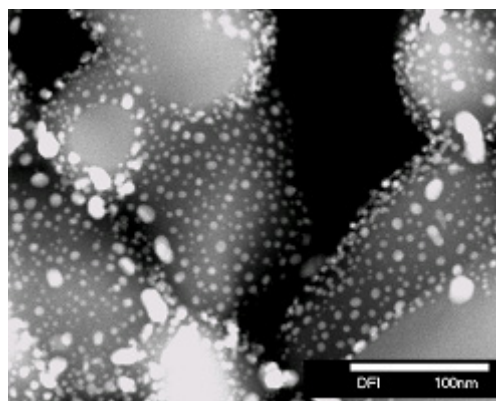
**Abb. 3.2-31:** N<sub>2</sub>-Permeation für Pd-impregnierte Membranproben

Durch EDX-Analyse konnte eine Anreicherung des Pd in der feinporösen Deckschicht des Membranaufbaus nachgewiesen werden (Abb. 3.2-32). Darüber hinaus wurde ein recht hoher lokaler Pd-Gehalt von bis zu 7 % in der Membranschicht gefunden (Abb. 3.2-30). Dabei wurde für beide Precursorsysteme eine höhere Pd-Konzentration für die hydrophoben Membranen gefunden. Aber auch die auf hydrophilen Membranen gefundenen lokalen Konzentrationen von bis zu 4 % Pd sind für die Anwendung im Reaktor unter Umständen noch etwas zu hoch.

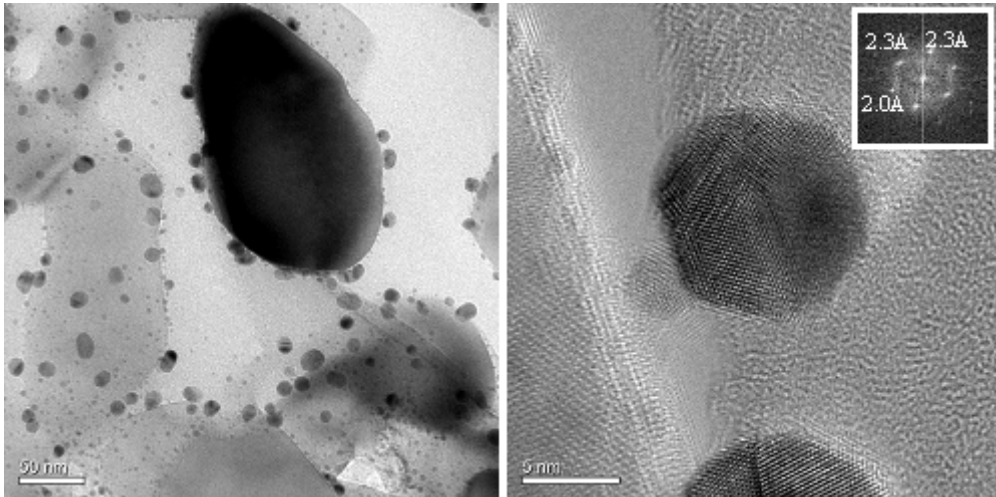


**Abb. 3.2-32:** Bruchaufnahme (REM) und Pd-Verteilung (EDX) einer Pd-infiltrierten keramischen Membran (250 mm Länge, Phenolharz, hydrophil).

Sowohl eine hydrophile als auch eine hydrophobe, über Phenolharzinfiltration hergestellte Probe wurden mittels HREM und TEM untersucht (Abb. 3.2-33, Abb. 3.2-34). Zwischen beiden Proben wurden keine maßgeblichen Unterschiede gefunden. Das Pd befand sich nahezu ausschließlich als Nanopartikeln auf der Oberfläche der Körner und damit in den 100 nm Poren der Membranschicht. Die Größe der Pd-Partikel konnte auf ca. 5 nm bis 20 nm bestimmt werden. Die Elektronenstreuung zeigte, dass es sich dabei um elementares Palladium handelte.



**Abb. 3.2-33:** HREM-Aufnahme von Pd-Partikeln in den Poren einer 100 nm  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Membran mit Kohlenstoffbeschichtung (Phenolharz, hydrophil).



**Abb. 3.2-34:** TEM-Aufnahme und Elektronenbeugungsbild von Pd-Partikeln in den Poren einer 100 nm  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Membran mit Kohlenstoffbeschichtung (Phenolharz, hydrophil).

Damit war ein wesentlicher Schritt zur Überführung der Beschichtungstechnologie von Forschungsstelle 1 zu Forschungsstelle 2 realisiert worden.

### 3.2.9 Pd-Abscheidung in Mehrkanal-Membranen (FS1)

Als nächster Entwicklungsschritt bei Forschungsstelle 1 wurde die Beschichtungsmethode auf Mehrkanalelemente mit 25 cm Länge übertragen. Bei der Erweiterung der Methode wurde die Trocknungszeit auf 60 min erhöht. Der Luftdurchfluss und die Umschaltfrequenz blieben gleich wie für die Beschichtung von Einkanal-Membranen.

**Tabelle 3.2-2:** Präparierte katalytische Membranen (Mehrkanal) mit abgeschiedener Pd-Menge.

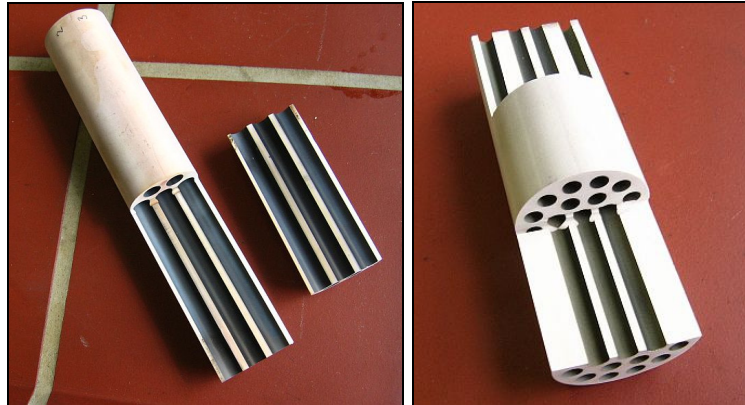
Membran	Theoretische Pd-Menge, [mg]	Experimentelle Pd-Menge, [mg]	Abscheideeffizienz, [%]
7-Kanäle: Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (R362_8)	57	58	102
7-Kanäle: Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (R362_6)	88	92	105
7-Kanäle: Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (R383_D)	84	81	96
7-Kanäle: Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (R362_3)	117	115	98
19-Kanäle: Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (R402_A9)	37	33	89
19-Kanäle: Pd/TiO <sub>2</sub> (R391_E1)	114	92	81

Tabelle 3.2-2 fasst einige Ergebnisse zur Beschichtung von 7-Kanal- und 19-Kanal-Rohren aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> mit 25 cm Länge zusammen. Die theoretische Pd-Menge wurde aus der vorgelegten Menge an Pd-Acetat berechnet. Die experimentelle Pd-Menge wurde durch Wägung bestimmt.

In Abb. 3.2-35 sind zwei Pd-beschichtete Mehrkanalelemente gezeigt. Visuell sind wieder sowohl eine Aufkonzentrierung des Metalls auf der inneren Seite der Kanäle und auch eine



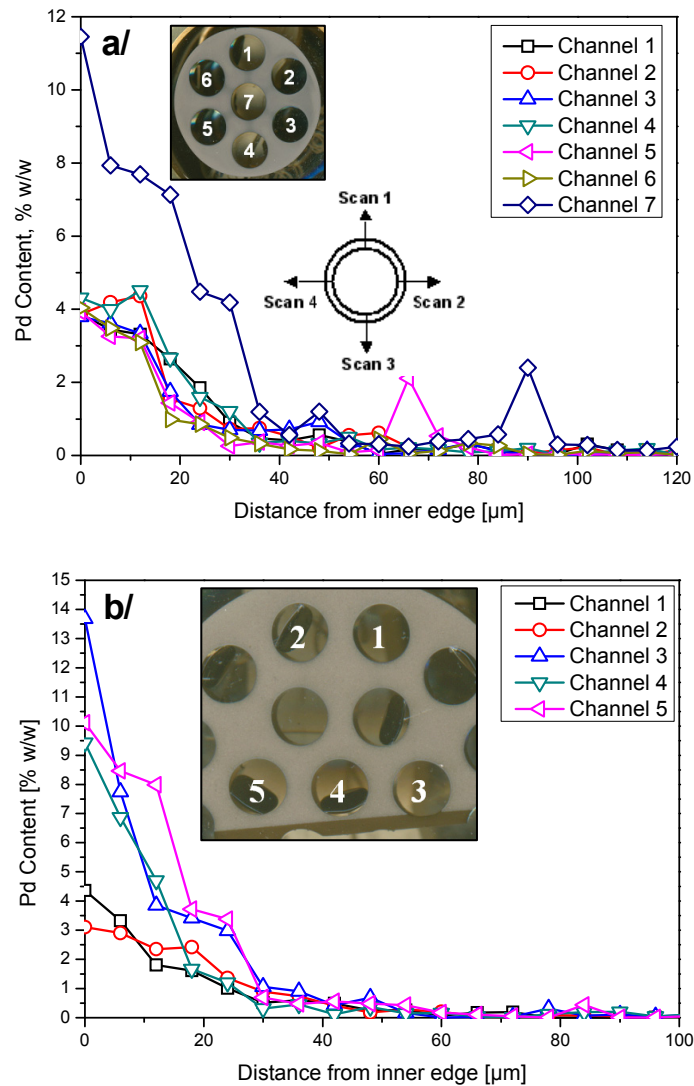
gleichmäßige Verteilung entlang der Membran zu erkennen. An den realen Proben ist in beiden Fällen eine leichte Aufkonzentrierung des Metalls im mittleren Membrankanal zu erkennen.



**Abb. 3.2-35:** Keramische 7-Kanal- (links) und 19-Kanalrohre (rechts) aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschichtet mit der Pd-Acetat Methode.

Die radiale Pd-Verteilung wurde durch ESMA-Untersuchungen quantifiziert und ist in Abb. 3.2-36 wiederum für eine 7-Kanal- und eine 19-Kanal-Membran dargestellt.

Im Fall der 7-Kanal Membran stellen die ESMA-Profile (Abb. 3.2-36 a/) gemittelte Signale über alle vier Scans für den jeweiligen Kanal dar. Beim 19-Kanal Rohr wurde nur ein Teil des gesamten Querschnitts vermessen und zwar nur 5 Kanäle: die drei inneren (Nr. 3, 4 und 5) und zwei der äußeren (Nr. 1 und 2) (Abb. 3.2-36 b/). Die ESMA-Analysen bestätigen, dass im mittleren Kanal mehr Pd abgeschieden wurde als in den äußeren Kanälen, wobei die Differenz im Fall des 7-Kanal Elementes deutlicher ausfällt (auch visuell) als für das 19-Kanal-Element.



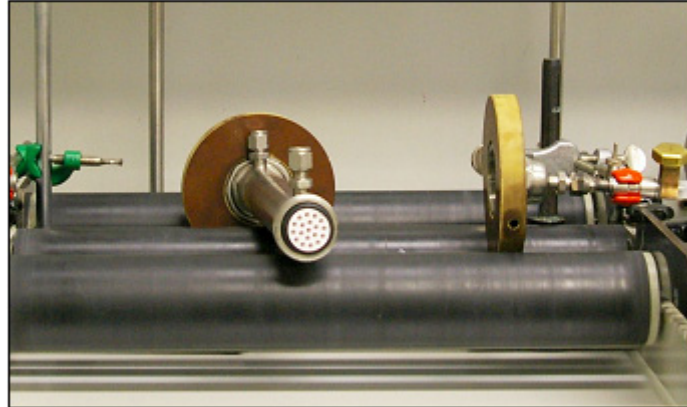
**Abb. 3.2-36:** Mit ESMA bestimmte radiale Pd-Profile für eine: a/ 7-Kanal-Membran aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und 25 cm Länge, die Signale sind gemittelt über die vier Scans; b/ 19-Kanal-Membran aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und 25 cm Länge, die Signale sind gemittelt über Scan 2 und Scan 4.

### 3.2.10 Pd-Abscheidung in Mehrkanal-Membranen (FS2)

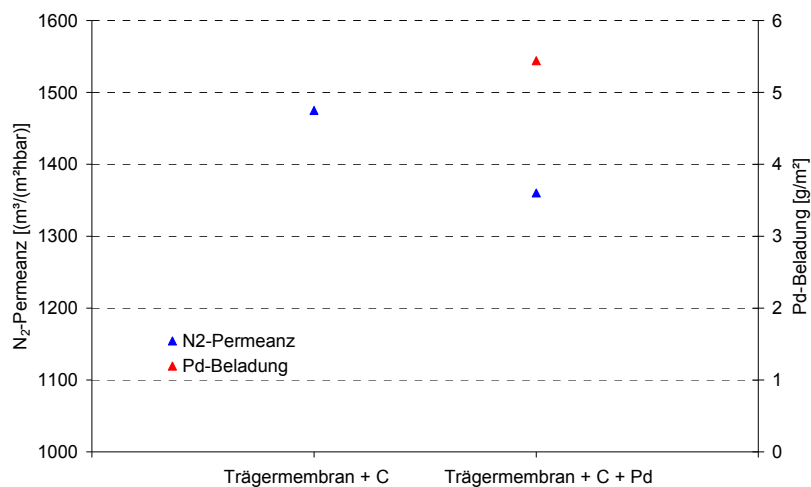
Bei Forschungsstelle 2 erfolgte ebenfalls eine Pd-Abscheidung auf 250 mm langen Mehrkanalelementen. Dafür wurde in die Beschichtungsanlage der Forschungsstelle 2 mit Unterstützung durch die Firma Junghans ein entsprechendes Edelstahlgehäuse (Modul) eingebaut (Abb. 3.2-37).

Die Abscheideversuche beschränkten sich nunmehr auf die Verwendung von Phenolharz als Precursor. Auch wurde auf eine Hydrophilierung verzichtet. Die Mehrkanalrohre wurden vor und nach der Pd-Imprägnierung mittels  $\text{N}_2$ -Permeation vermessen. Wie es für 19-Kanalrohre üblich ist, lagen die  $\text{N}_2$ -Permeanzen etwas höher als für Einkanalrohre, was an den geringeren Wandstärken liegt.

Nach der Pd-Abscheidung konnte erneut eine leichte Reduktion der  $N_2$ -Permeanz beobachtet werden. Gravimetrisch konnte eine Pd-Beladung von ca.  $5,5 \text{ g/m}^2$  bestimmt werden, was recht genau mit den auf Einkanalrohren ermittelten Werten übereinstimmte.



**Abb. 3.2-37:** Anlage zur Pd-Abscheidung bei Forschungsstelle 2 mit Modul zur Aufnahme von Mehrkanalrohren.

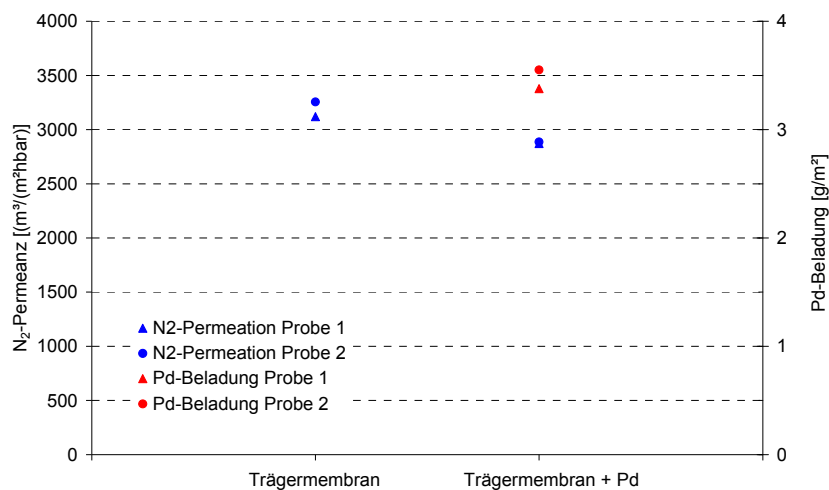


**Abb. 3.2-38:**  $N_2$ -Permeanz und Pd-Beladung für ein 250 mm langes Mehrkanalrohr aus  $Al_2O_3$  mit Kohlenstoffbeschichtung (Phenolharz, hydrophob).

Bei Forschungsstelle 1 zeigte sich, dass nicht nur Pd auf kohlenstoffinfiltrierter  $Al_2O_3$ -Keramik, sondern auch Pd auf  $TiO_2$ -Keramik vorteilhafte katalytische Eigenschaften aufweist. Entgegen zur ursprünglichen Planung wurden daher auch Versuche zur Pd-Abscheidung auf  $TiO_2$ -Membranen in 19-Kanalgeometrie vorgenommen (100 nm Porengröße). Die Membranen wurden vor und nach der Pd-Imprägnierung mittels  $N_2$ -Permeation vermessen. Die  $N_2$ -Permeanzen waren deutlich höher als für  $Al_2O_3$ -Membranen, was vermutlich an der etwas anderen Porenstruktur lag (Abb. 3.2-40).



**Abb. 3.2-39:** Unbeschichtetes und mit Pd imprägnierte 19-Kanalrohre aus TiO<sub>2</sub>.



**Abb. 3.2-40:** N<sub>2</sub>-Permeanz und Pd-Beladung für ein 250 mm langes Mehrkanalrohr aus TiO<sub>2</sub> ohne Kohlenstoffbeschichtung.

Nach der Pd-Abscheidung konnte auch für TiO<sub>2</sub>-Elemente eine leichte Reduktion der N<sub>2</sub>-Permeanz beobachtet werden (Abb. 3.2-39). Gravimetrisch wurde eine Pd-Beladung von ca. 3,5 g/m<sup>2</sup> bestimmt, was etwas geringer als für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Membranen, aber dennoch völlig ausreichend ist. Auf Grund der hellen Färbung der Trägerkeramik ohne Kohlenstoffbeschichtung konnte die Pd-Abscheidung auch an der äußeren Oberfläche teilweise erkannt werden (Abb. 3.2-40).

Mit der Abscheidung von Pd auf 250 mm lange Einkanalrohre und Mehrkanalrohre bei Forschungsstelle 2 war sowohl eine Übertragung der Technologie von der Forschungsstelle 1 als auch ein Scale-up der beschichteten Membranflächen in zwei Schritten gelungen.

### 3.2.11 Abscheidung der Zweitmetalle Au, Ir, Ag für bimetallische katalytische Membranen (FS 1)

Es wurden einige Versuche zur Präparation bimetallischer Katalysatoren durchgeführt. Ursprünglich waren Katalysatoren vom Typ Pd/Ag, Pd/Au und Pd/Ir vorgesehen. Hiervon wurde das System Pd/Ag bereits zu Beginn des Vorhabens ausgeschlossen, da aus dem Projekt begleitenden Ausschuss und auch aus der Literatur Hinweise auf eine hohe Aktivität dieses Systems für die Zersetzung von Wasserstoffperoxid kamen [32], [34]. Pd/Au wurde als einziges bimetallisches Katalysatorsystem getestet, da in Literaturstellen jüngerer Datums über eine erhöhte Aktivität und Selektivität von Pd/Au-Katalysatoren für die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Direktsynthese berichtet wird [6], [17], [19], [20]. Genaue Untersuchungen zur Zusammensetzung und Legierung der beiden Metalle (Pd/Au) konnten aus Zeitgründen allerdings nicht durchgeführt werden. Ebenso konnten Pd/Ir-Beschichtungen aus zeitlichen Gründen nicht realisiert werden.

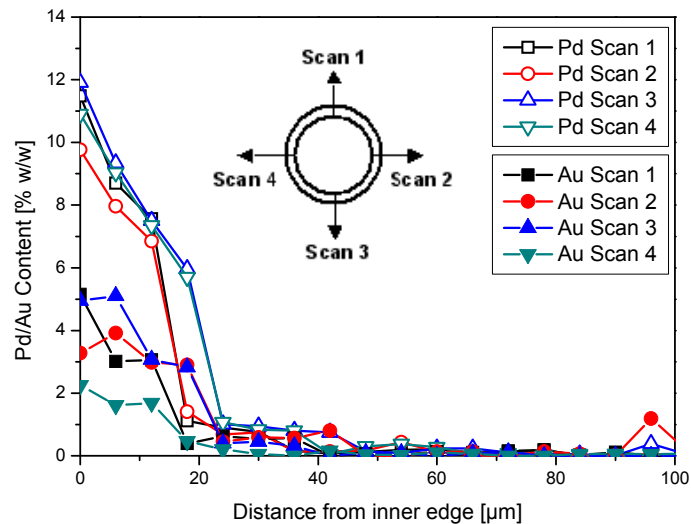
Die Vorgehensweise bei der Bimetall-Beschichtung ist die gleiche, wie bei der Monometall-Variante – Imprägnieren mit Präkursor-Lösung, Trocknen und Zersetzen. Grundsätzlich bestehen zwei Möglichkeiten:

**Vorgehensweise 1:** die drei Schritte zuerst für Pd durchzuführen und anschließend denselben Zyklus bei den gleichen Bedingungen für Au durchzuführen.

**Vorgehensweise 2:** die erste zwei Schritte zuerst für Pd und danach für Au durchzuführen, gefolgt von einem gemeinsamen letzten Schritt - gleichzeitige Zersetzung der beiden Präkursoren.

Beide Varianten wurden ausprobiert. Als Gold-Präkursor wurde H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> verwendet (CAS-Nr. 16903-35-8; Molekulargewicht: 339,785 g mol<sup>-1</sup>). Als Lösungsmittel für den Au-Präkursor diente ebenfalls Aceton.

Visuell beurteilt ist in beiden Fällen die qualitative Abscheidung der beiden Metalle in der feinporigen innen liegenden Schicht der Membran sehr gut gelungen, was auch durch ESMA-Analysen bestätigt wird. Abb. 3.2-41 zeigt die Pd- und Au-Profile für eine 10 cm lange Einkanalmembran. Die Beschichtung wurde nach der Vorgehensweise 1 durchgeführt. Es wurden durch Wägung 15,1 mg Pd und 5,2 mg Au (Pd/Au = 3/1) bestimmt. Die Signale zeigen auch hier eine gute Aufkonzentrierung auf der Innenseite des Kanals bis zu einer Tiefe von maximal 40 µm.



**Abb. 3.2-41:** Radiale Pd- und Au-Profile mittels ESMA nach einer bimetallic Beschichtung auf einer  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Membran (1-Kanal,  $l = 10$  cm),  $m(\text{Pd}) = 15,1$  mg,  $m(\text{Au}) = 5,2$  mg.

### 3.3 Laborexperimente zur $\text{H}_2\text{O}_2$ Direktsynthese (FS1)

In diesem Abschnitt werden die Experimente zur  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Direktsynthese vorgestellt und diskutiert. Zuerst wurden Messungen mit selbst präparierten pulverförmigen Trägerkatalysatoren durchgeführt, um die Katalysatorbeschichtungsmethode zu verifizieren und den besten Katalysator für die Reaktion auszuwählen. Zusätzlich dienten die Messungen mit den Trägerkatalysatoren dazu, die Kinetik der Synthesereaktion experimentell zu ermitteln und unter Zugrundelegung eines mathematischen Modells kinetische Parameter wie Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien für die einzelnen Reaktionen zu bestimmen. Die Kinetik wurde dann in ein weiteres Simulationsmodell implementiert, das den katalytischen Membrankontaktor beschreibt.

#### 3.3.1 Experimente mit selbst präparierten Trägerkatalysatoren

Bei der Durchführung der Experimente mit selbst präparierten Trägerkatalysatoren wurden die folgenden beiden Ziele verfolgt:

- Es sollte nachgewiesen werden, dass die Präparationsmethode geeignet ist, um aktive Katalysatoren für die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Direktsynthese zu produzieren, bevor mit dieser Methode katalytisch aktive Membranen hergestellt wurden.
- Das beste Katalysatorsystem für die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Direktsynthese sollte identifiziert werden. Hierfür wurde den Einfluss des Trägermaterials auf die Aktivität und Selektivität des Katalysators untersucht.

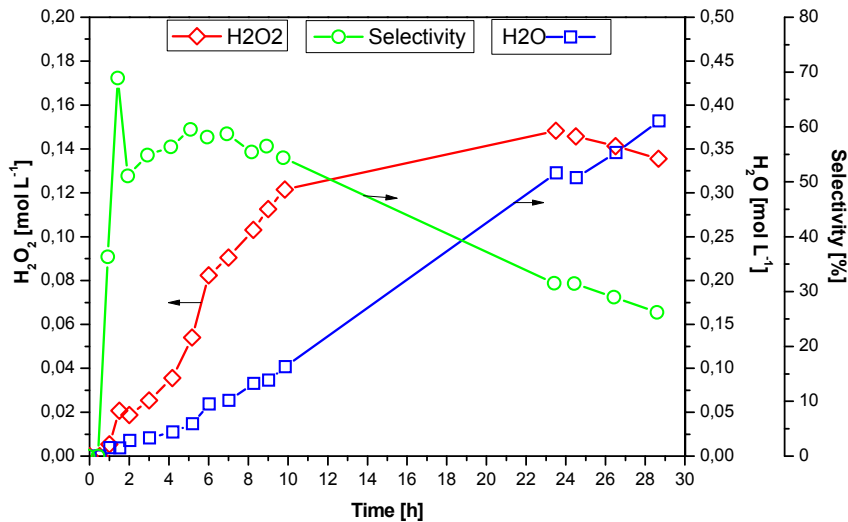
Für die präparierten Pulverkatalysatoren wurden drei unterschiedliche Trägermaterialien ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und C-infiltriertes  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), die auch bei der Membranherstellung zum Einsatz

kommen, verwendet. Für die Beschichtung dieser Trägermaterialien wurde eine vergleichbare Vorgehensweise angewandt wie bei der Membranbeschichtung (Imprägnierung mit der Aceton-Lösung des Präkursors, Trocknung und Zersetzung des Präkursors bei 250°C). Die bimetallische Beschichtung (Au/Pd) des Trägers erfolgte ebenfalls analog der bimetallischen Membranbeschichtung (Vorgehensweise 1). Die Pd-Gehalte wurden auf den Stufen 2 Gew. %, 1 Gew. % und 0,5 Gew. % variiert. Tabelle 3.3-1 fasst die unterschiedlichen Katalysatortypen mit ihren charakteristischen Eigenschaften wie Größe der Trägerpartikel, BET-Oberfläche des Trägers und Pd-Partikelgröße, sowie die Art der durchgeführten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Syntheseexperimente zusammen.

**Tabelle 3.3-1:** Selbst präparierte Trägerkatalysatoren mit charakteristischen Eigenschaften und Art der durchgeführten Experimente zur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Direktsynthese.

Katalysatortyp	Träger [µm]	BET [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Pd-Partikelgröße [nm]	Experimenttyp
2%Pd/TiO <sub>2</sub> -MJ	< 1000	<10	2,5	<b>Semibatch</b> in MeOH
2%Pd/a-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MJ	315-500	16	2,2	
2%Pd/C (StröhleinAK)-MJ	< 500	75	19,2	
2%Au2%Pd/TiO <sub>2</sub>	< 1000	<10	22,9 (Au+Pd)	
1%Pd/TiO <sub>2</sub> -HITK	160-250	10,5	1,8	<b>Batch</b> in H <sub>2</sub> O
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HITK	160-250	7,8	1,4	
2%Pd/C (Hydraffin23e)-MJ	315-500	937	5,3	
0,5%Pd/1%C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HITK	<100	135	2,44	<b>Batch</b> in MeOH

Die Versuche im Semibatch-Modus (Gaszufuhr kontinuierlich, flüssiges Reaktionsmedium vorgelegt) wurden im Sättiger der Kreislauf-Apparatur durchgeführt. Die experimentellen Bedingungen waren für alle Messungen sehr ähnlich: Druck im Reaktor 60 oder 64 bar (H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 8/27/65), Katalysatormenge ca. 1 g, Flüssigkeitsvolumen 1,2 L MeOH mit 0,02 - 0,03 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 13 - 15 mg L<sup>-1</sup> NaBr als Stabilisatoren. Für alle Experimente wurde MeOH für die HPLC (ROTH) als Lösungsmittel verwendet. Vor der Messung wurde der Katalysator unter Rühren in der Flüssigkeit eingegeben. Danach wurde das System zuerst mit N<sub>2</sub> auf den gewünschten Druck gebracht. Die Reaktanden (O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>) wurden in einer Leitung vorgemischt und gleichzeitig in die Flüssigkeit geleitet, was auch den Anfangspunkt des Experimentes markiert. Jede Messung dauerte 4 bis 10 Stunden. In regelmäßigen Zeitabschnitten wurden Proben gezogen und in Bezug auf die Produkte (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O) analysiert. Eine Beispielmessung mit dem Katalysator 2%Pd/TiO<sub>2</sub> ist in Abb. 3.3-1 gezeigt.



**Abb. 3.3-1:** Semibatch-Experiment zur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Direktsynthese mit dem Katalysator 2%Pd/TiO<sub>2</sub>-MJ. Bedingungen: m<sub>kat</sub> = 0,97 g, P<sub>total</sub> = 60 bar, H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 8/27/85, 1,2L MeOH, 13,75 mg L<sup>-1</sup> NaBr, 0,03 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Die Batch-Experimente wurden in einem separaten Hochdruckreaktor mit vorgelegter Flüssig- (300 mL) und Gasphase (300 mL), durchgeführt. Die experimentellen Bedingungen waren: Druck im Reaktor 60 bar (H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 5/20/75), Katalysatormenge 0,5 oder 1 g, Flüssigkeitsvolumen 0,3 L H<sub>2</sub>O (oder MeOH) mit 0,03 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 15 mg L<sup>-1</sup> NaBr als Stabilisatoren. Der Katalysator wurde ebenfalls vorab unter Rühren in der Flüssigkeit dispergiert. Das System wurde zuerst mit N<sub>2</sub> bei 45 bar gesättigt. Danach wurden 12 bar O<sub>2</sub> addiert. Als letztes wurden 3 bar H<sub>2</sub> zudosiert, wobei dies den Start der Messung bedeutete. Die Reaktion wurde für 1 oder 2 Stunden durchgeführt und der Druckabfall im Reaktor aufgenommen. Danach wurde eine Probe gezogen und bezüglich der Produkte analysiert.

Tabelle 3.3-2 fasst die Ergebnisse der Semibatch- und Batch-Experimente mit Trägerkatalysatoren zusammen. Es sind deutliche Unterschiede zu beobachten. Von allen Katalysatoren zeigte 0,5%Pd auf kohlenstoffimprägniertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die beste Leistung, mit einer Aktivität von 90,47 [gH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gPd<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>] und einer Selektivität von 49 %. Ein viel versprechender Katalysator ist zudem Pd auf TiO<sub>2</sub>. Beide Katalysatoren (2%Pd/TiO<sub>2</sub>-MJ und 1%Pd/TiO<sub>2</sub>-HITK) haben recht hohe Aktivitäten bei guter Selektivität bis zu 80 % gezeigt. Die Katalysatoren mit Kohlenstoff als Trägermaterial (2%Pd/C-StröhleinAK und 2%Pd/C-Hydriffin23e) zeigten sehr unterschiedliche Aktivitäten. Die Produktivität von 2%Pd/C-StröhleinAK ist relativ gut und vergleichbar mit Literaturdaten. Der Katalysator 2%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ergab dagegen überraschenderweise kein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Es wurde nur H<sub>2</sub>O gebildet, und zwar mit einer geringen Produktivität von 5,64 [gH<sub>2</sub>O gPd<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>]. Auch der zweite Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator (mit einem geringeren Pd-Gehalt von 1%Pd) zeigte eine niedrige Aktivität mit schlechter



Selektivität. Das Experiment mit dem Bimetall-Katalysator 2%Au2%Pd/TiO<sub>2</sub> ergab eine deutlich schlechtere Leistung als für den monometallischen Katalysator 2%Pd/TiO<sub>2</sub>. Literaturquellen berichten dagegen über die positive Wirkung von Au als Zweitmetall für die Direktsynthese. Unsere Ergebnisse haben diese Erwartung bis jetzt nicht bestätigt, was darauf hindeutet, dass die Bedingungen bzw. die Durchführung der Bimetall-Beschichtung optimiert werden müssen.

**Tabelle 3.3-2:** Ergebnisse der Experimente zur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Direktsynthese mit Träger-Katalysatoren.

Katalysatortyp	Experiment	Aktivität [g <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> g <sub>Pd</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	Selektivität zu H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]
2%Pd/TiO <sub>2</sub> -MJ	Semi-Batch, MeOH	31,67	78,9
2%Pd/a-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MJ		0	0
2%Pd/C (StröhleinAK)-MJ		26,54	68,8
2%Au2%Pd/TiO <sub>2</sub>		1,92	62,2
1%Pd/TiO <sub>2</sub> -HITK	Batch, H <sub>2</sub> O	30,65	69,2
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HITK		8,66	47,5
2%Pd/C (Hydraffin23e)-MJ		2,48	19,4
0,5%Pd/1%C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HITK	Batch, MeOH	90,47	49,0

Als Zusammenfassung lässt sich festhalten, dass die Experimente mit Trägerkatalysatoren Ihren Zweck erfüllt haben. Es konnte gezeigt werden, dass die verwendete Präparationsmethode, die auf der Imprägnierung/Zersetzung mit Pd-Acetat beruht, in der Lage ist aktive Katalysatoren zu liefern, wobei ein erheblicher Einfluss des Trägermaterials auf die Katalysatoraktivität für die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Direktsynthese beobachtet wurde. Es wurden zwei viel versprechende Kombinationen für katalytisch aktive asymmetrische poröse Membranen identifiziert – Pd auf TiO<sub>2</sub> und Pd auf kohlenstoffinfiltriertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.3.2 Modellierung der Reaktionskinetik

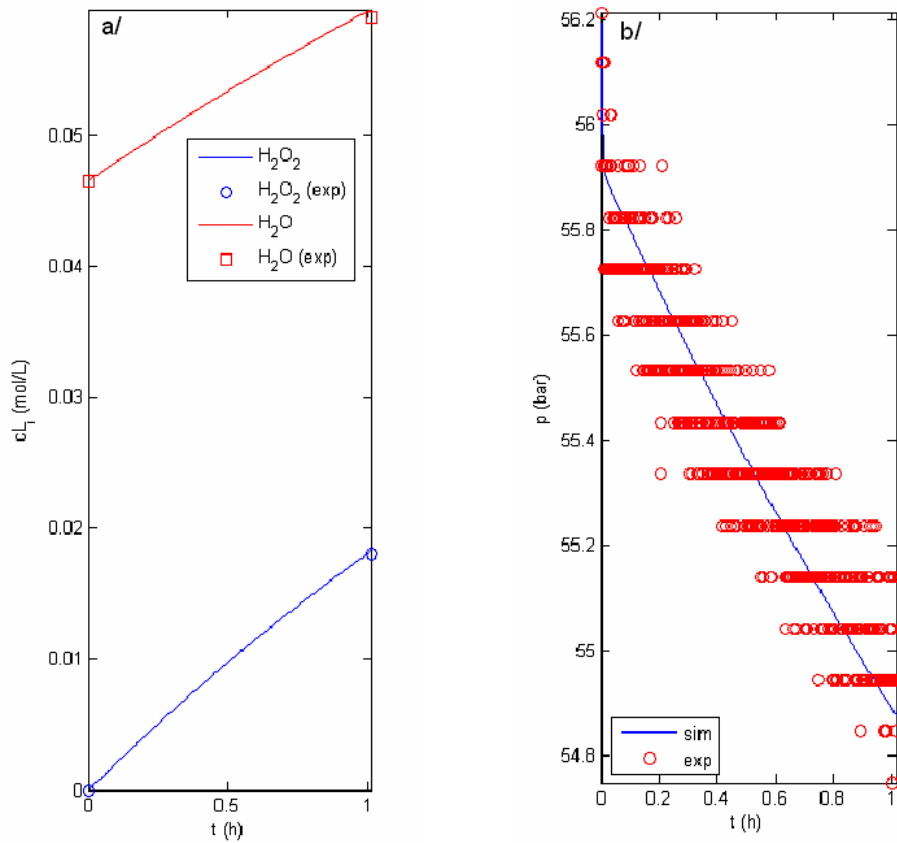
Eine genauere Charakterisierung der Reaktionskinetik der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Direktsynthese wurde an dem Katalysator 0,5%Pd/C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durchgeführt, der die beste Aktivität bei den Messungen mit Trägerkatalysatoren gezeigt hatte. Um die Kinetik der einzelnen Reaktionen (Gl. 3.3-1 bis Gl. 3.3-4) so gut wie möglich getrennt erfassen zu können, wurden zunächst Experimente zur Zersetzung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, gefolgt von Versuchen zur Hydrierung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und schließlich zum Gesamtsystem der Direktsynthese von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, jeweils im Batch-Betrieb bei unterschiedlichen Bedingungen (Temperatur und Anfangskonzentrationen). Zur Auswertung der Versuchsdaten wurde ein mathematisches Modell (Matlab) entwickelt, mit dessen Hilfe kinetische Parameter wie Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren für die einzelnen Reaktionen ermittelt wurden.



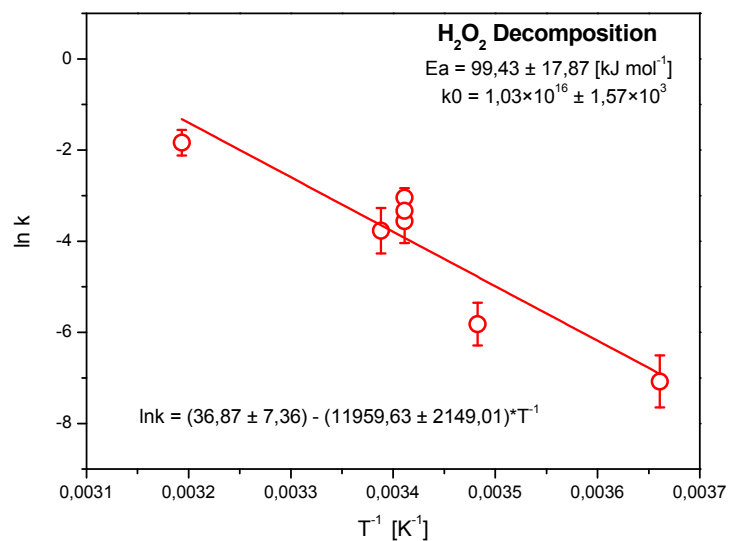
Das Matlab-Modell berücksichtigt die Heterogenität des Systems (Katalysatorpartikel – fest, Lösungsmittel – flüssig, Reaktanden – gasförmig) und den Stofftransport im Inneren der Katalysatorpartikeln. Input-Parameter sind die Reaktionsbedingungen: Gesamtdruck, Temperatur, Partialdrücke der Reaktanden, Lösungsmittel und Menge, Katalysatormenge, Metallgehalt des Katalysators; Anfangs- und Endkonzentrationen der Komponenten, bzw. Produkte (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O) und der gemessene Druckverlauf in der Gasphase.

Ein Vergleich zwischen Simulation und Experiment für die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Synthese in Methanol als Lösungsmittel und den Katalysator 0,5%Pd/1%C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist in Abb. 3.3-2 beispielhaft dargestellt. Das Batch-Experiment wurde in der Art und Weise wie unter Punkt 3.3.1 beschrieben durchgeführt. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Messung und Experiment zu beobachten, die nur erreicht werden konnte, wenn für die parallele H<sub>2</sub>O-Bildung (Gl. 3.3-2) ebenfalls eine Kinetik erster Ordnung bezüglich der H<sub>2</sub>-Konzentration angenommen wurde, und nicht eine Kinetik zweiter Ordnung formal gemäß der Reaktionsgleichung.

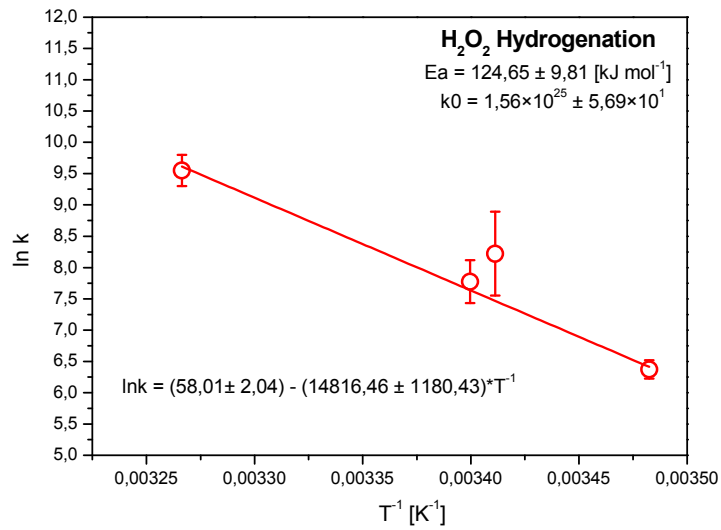
Als Ergebnis liefert das Matlab-Programm Parameterschätzwerte für die Geschwindigkeitskonstanten der jeweiligen Reaktionen, aus deren logarithmierter Darstellung über dem Kehrwert der Temperatur (Arrhenius-Diagramm) entsprechende Parameterschätzwerte für die Aktivierungsenergien (aus der Steigung der Geraden) und die präexponentiellen Faktoren (aus dem Achsenabschnitt) erhalten werden. Das Programm liefert zudem die individuellen linearisierten Vertrauensintervalle der Parameterschätzwerte und bei mehr als einem Parameter auch die Korrelationskoeffizienten sowie die linearisierten paarweise gemeinsamen Vertrauensbereiche der Parameterschätzwerte. Abb. 3.3-3, Abb. 3.3-4 und Abb. 3.3-5 zeigen die Arrhenius-Diagramme für alle Reaktionen, die an der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Direktsynthese beteiligt sind. Tabelle 3.3-3 fasst die erhaltenen Schätzwerte für die kinetischen Parameter zusammen.



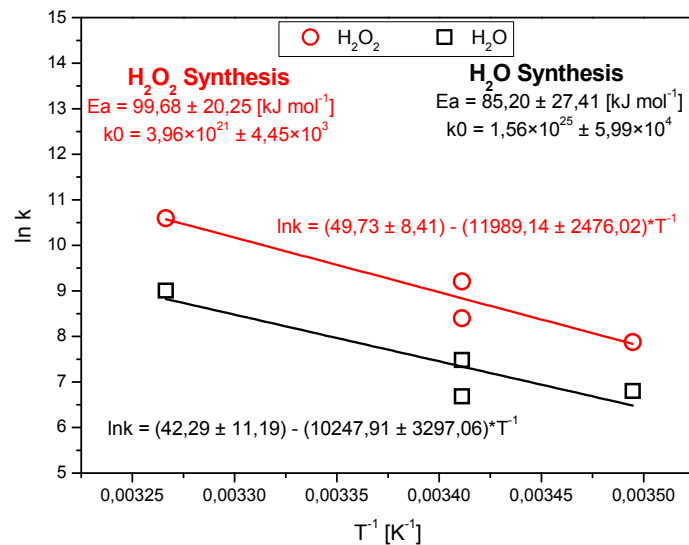
**Abb. 3.3-2:** Vergleich zwischen Experiment (geöffnete Symbole) und Simulation (durchgezogene Linien) für den Konzentrationsverlauf (a/) und den Druckverlauf (b/) bei einem Experiment zur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Direktsynthese im Batch-Betrieb mit dem selbst präparierten Pulverkatalysator 0,5%Pd/1%C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bedingungen: Lösungsmittel 300 mL MeOH mit 0,03 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 15 mg L<sup>-1</sup> NaBr als Zusätze, Temperatur = 13°C, Gesamtdruck = 60,6 bar, Partialdrücke N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 44,4/12,7/3,5 bar (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 73,2/21/5,8 Vol. %),  $m_{\text{kat}} = 0,506$  g,  $m_{\text{Pd}} = 2,53$  mg, Reaktionszeit = 1 Stunde.



**Abb. 3.3-3:** Arrhenius-Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zersetzung.



**Abb. 3.3-4:** Arrhenius-Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Hydrierung.



**Abb. 3.3-5:** Arrhenius-Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Hauptreaktion ( $\text{H}_2\text{O}_2$ -Synthese) sowie der konkurrierenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Bildung.

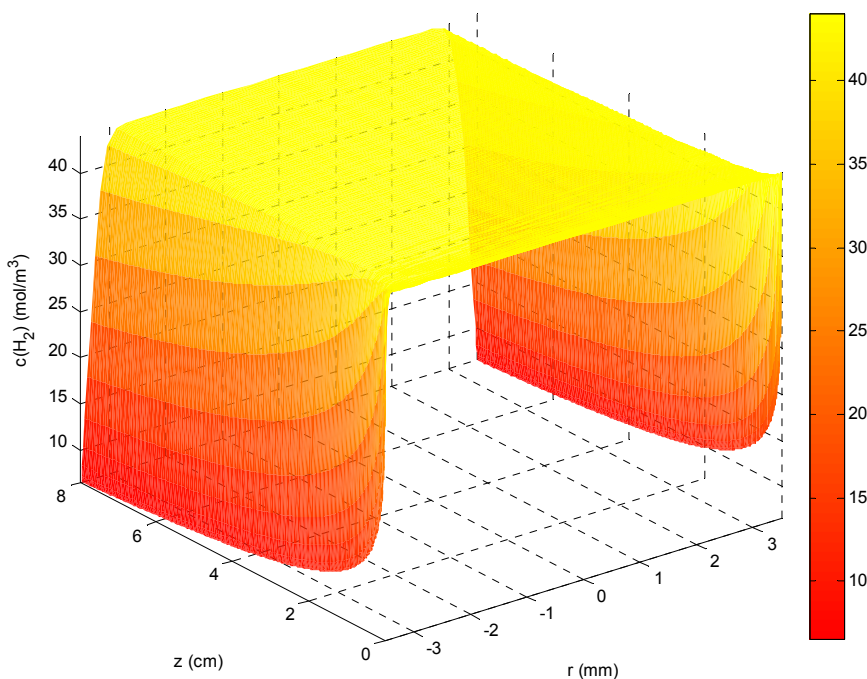
**Tabelle 3.3-3:** Zusammenfassung der kinetischen Parameter – Aktivierungsenergien  $E_A$  und Stossfaktoren  $k_0$ .

	Stossfaktor $k_0$	Aktivierungsenergie $E_A$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
<b>Reaktion 1: <math>\text{H}_2\text{O}_2</math>-Synthese</b>	$3,96 \cdot 10^{21} \pm 4,45 \cdot 10^3$ [L <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$99,68 \pm 20,25$
<b>Reaktion 2: <math>\text{H}_2\text{O}</math>-Bildung</b>	$2,57 \cdot 10^{21} \pm 5,99 \cdot 10^4$ [L <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$85,20 \pm 27,41$
<b>Reaktion 3: <math>\text{H}_2\text{O}_2</math>-Zersetzung</b>	$1,03 \cdot 10^{16} \pm 1,57 \cdot 10^3$ [L g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$99,43 \pm 17,87$
<b>Reaktion 4: <math>\text{H}_2\text{O}_2</math>-Hydrierung</b>	$1,56 \cdot 10^{25} \pm 5,69 \cdot 10^1$ [L <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$124,60 \pm 9,81$

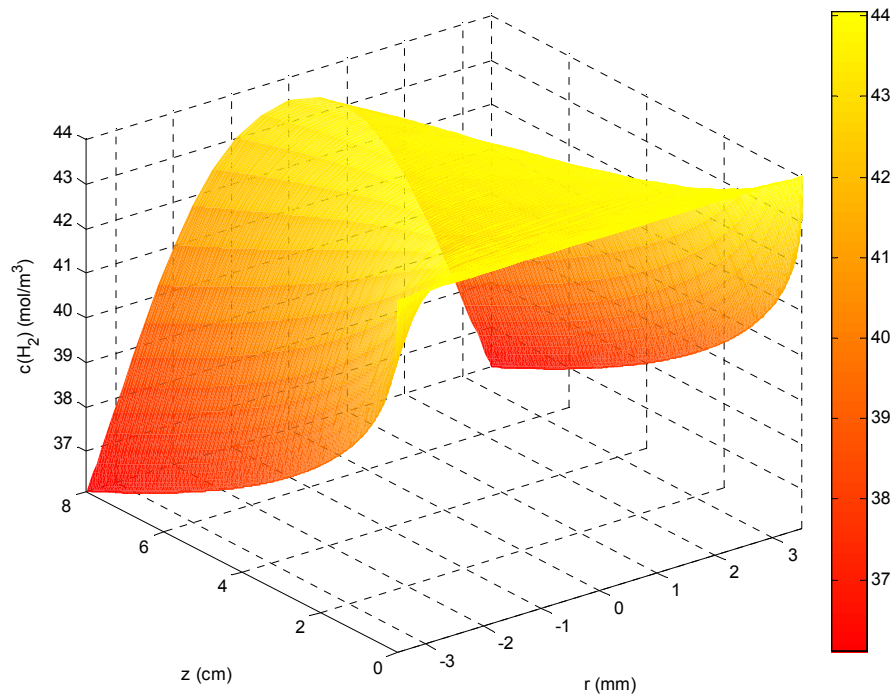
### 3.3.3 Mathematisches Modell zur Simulation des Membran-Kontaktors

Die Parameter in Tabelle 3.3-3 wurden in ein weiteres Matlab-Modell, das die Reaktion und den Stofftransport im Membrankontaktor berücksichtigt, implementiert.

Zuerst wurde das Modell für die qualitative Bewertung des Systems genutzt. Hierzu wurden die  $H_2$ -Konzentrationsprofile in Membrankanal simuliert (Abb. 3.3-6), um zu verstehen warum die ersten Experimente mit Einkanalmembranen nur eine sehr geringe  $H_2O_2$ -Bildung gezeigt hatten. Es stellte sich ein starker Einfluss Art der Strömung im Kanal heraus. Bei rein laminarer Strömung im leeren Rohr ist die Diffusion von  $H_2$  quer zur Strömungsrichtung so langsam, dass nur sehr wenig  $H_2$  die katalytisch aktive Schicht an der Kanalwand erreicht. Der Großteil des  $H_2$  passiert den Membrankontaktor ohne zu reagieren und es ist folglich kaum eine Konzentrationsabnahme zu erkennen (Abb. 3.3-6a). Um die Quervermischung im Kanal zu verbessern, wurde eine Schüttung aus Glassperlen mit 0,5 mm Durchmesser eingebaut. Das Programm berücksichtigt den erhöhten Transport quer zur Strömungsrichtung in Form eines von der Partikelschüttung und den Strömungsbedingungen abhängigen radialen Dispersionskoeffizienten, der anhand von Literatur-Korrelationen bestimmt wird. Die Simulation zeigte einen positiven Effekt der Schüttung (Abb. 3.3-6b). Die daraufhin durchgeführten Experimente zur Direktsynthese, die im Folgenden diskutiert werden, wurden daher stets mit der Glasperlen-Schüttung im Membrankanal durchgeführt.



a/



**b/**

**Abb. 3.3-6:** Berechnete  $H_2$ -Konzentration im Membrankanal. Druck im Sättiger: 50 bar, Druck in der Membran: 55 bar, Flüssigkeitsdurchsatz: = 50 ml/min, Gasdurchsatz ( $H_2$ , Sättiger) = 100 ml/min, a/ leerer Membrankanal, b/ Membrankanal gefüllt mit 0,5 mm Glasperlen.

### 3.3.4 Experimente mit katalytisch aktiven Membranen

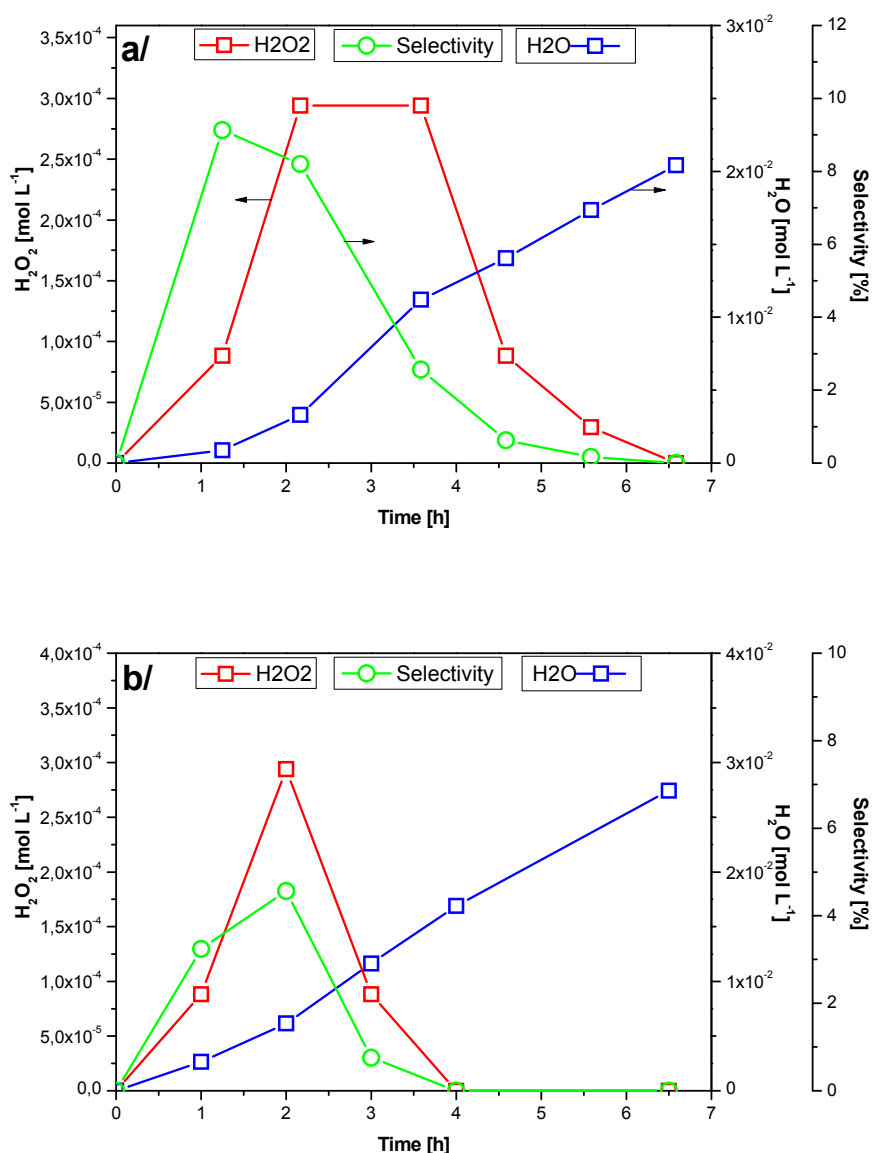
Experimente zur  $H_2O_2$ -Direktsynthese mit katalytischen Membranen wurden ebenfalls durchgeführt, wobei wegen hartnäckiger Abdichtungsprobleme bei den Mehrkanalelementen meistens 10 cm lange Einkanalrohre zum Einsatz kommen mussten. Membranen aus  $TiO_2$  und  $\alpha-Al_2O_3$  wurden mit Pd (Pd/Au) beschichtet (Tabelle 3.3-4) und für die  $H_2O_2$ -Synthesereaktion im Kreislaufmodus eingesetzt.

**Tabelle 3.3-4:** Präparierte katalytisch aktive Membranen mit abgeschiedener Aktivmetallmenge

Membran	Pd (Pd/Au) Menge [mg]
1-Kanal: Pd/ $TiO_2$ (T2)	16,7
1-Kanal: Pd/ $TiO_2$ (T3)	17,7
1-Kanal: PdAu/ $TiO_2$ (T4)	21,7(Pd+Au)
1-Kanal: Pd/ $TiO_2$ (T7)	8,4
1-Kanal: Pd/ $Al_2O_3$ (R104-05)	15,7
19-Kanäle: Pd/ $TiO_2$ (R391-E1)	114

Die meisten Versuche wurden mit MeOH als Lösungsmittel (mit den Zusätzen  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$   $H_2SO_4$  und  $15 \text{ mg L}^{-1}$  NaBr) durchgeführt, weil dies den Vorteil bietet beide Produkte ( $H_2O_2$

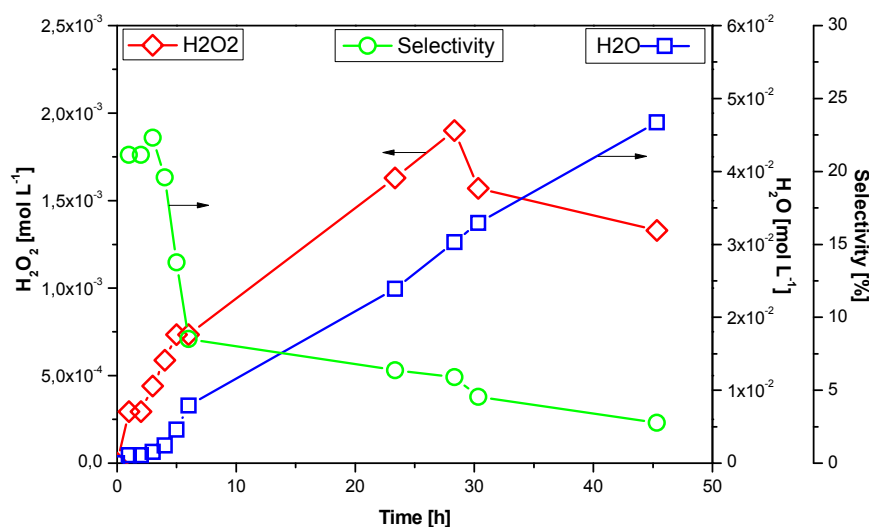
und H<sub>2</sub>O) analysieren zu können und dadurch die Selektivität des Katalysators zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> direkt (genauer) bestimmen zu können. Als alternatives Lösungsmittel kam auch H<sub>2</sub>O zum Einsatz. Die ersten Experimente mit zwei unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Membranen (Pd/TiO<sub>2</sub>-T3) und PdAu/TiO<sub>2</sub>-T4) bei vergleichbaren Bedingungen im Kreislaufmodus sind in Abb. 3.3-7 zusammengefasst. Beide Experimente führten zu sehr geringen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen (ca. 3·10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>) bei schlechter Selektivität zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – ca. 9% für den monometallischen Katalysator. Der bimetallische Katalysator erreichte sogar eine noch schlechtere Selektivität von nur 5 %.



**Abb. 3.3-7:** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Direktsynthese mit katalytisch aktiven Membranen in MeOH: a/ Pd/TiO<sub>2</sub>-T3, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 20/80, P<sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></sub> = 55 bar, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 58 bar, F = 20 ml min<sup>-1</sup>; b/ PdAu/TiO<sub>2</sub>-T4, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 20/80, P<sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></sub> = 50 bar, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 52 bar, F = 20 ml min<sup>-1</sup>.

Ein Versuch, die Produktivität der Anlage zu erhöhen, bestand in der Integration eines zusätzlichen Katalysatorfestbettes im Kreislauf nach dem Membrankontaktor. Hierfür wurde ein selbst präparierter Pulverkatalysator verwendet (0,5%Pd/TiO<sub>2</sub>-HITK). Das Festbett wurde zwischen dem Membranmodul und dem Entspannungsventil in die Anlage eingebaut.

Die beiden Reaktanden wurden nach wie vor separat dem System zugeführt (H<sub>2</sub> wurde in der Flüssigkeit unter Druck vorgesättigt und O<sub>2</sub> wurde über die Druckdifferenz von der Außenseite der Membran zudosiert). Nach dem Membranmodul passierte die Reaktionslösung das Katalysatorfestbett und wurde am Ausgang entspannt. Die Messung mit der Membran Pd/TiO<sub>2</sub>-T3 in diesem Modus ist in Abb. 3.3-8 gezeigt. Die Reaktion wurde über mehr als 40 Stunden verfolgt. Es wurde eine erhöhte H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung beobachtet, und zwar bis zu 1,9·10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> nach 28 Stunden bei einer Anfangsselektivität von 22%.



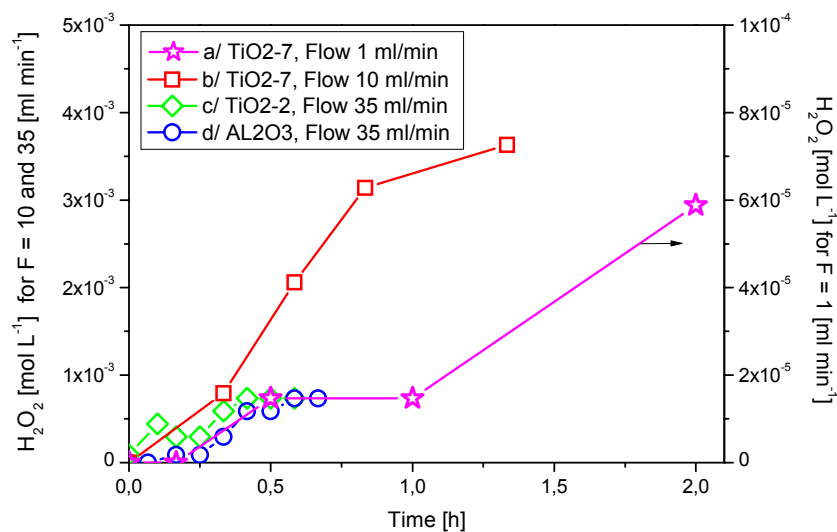
**Abb. 3.3-8:** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Direktsynthese mit der Membran Pd/TiO<sub>2</sub>-T3 (17,7 mg Pd) und einem zusätzlich eingebauten Katalysatorfestbett mit 0,5%Pd/TiO<sub>2</sub>-Pulver (11 mg Pd). Bedingungen: Medium MeOH, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 20/80, P<sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></sub> = 50 bar, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 55 bar, F = 6,5 ml min<sup>-1</sup>, m<sub>Pd</sub> = 28,7 mg.

Trotz der besseren Ergebnisse mit dem zusätzlich eingebauten Katalysatorfestbett (Abb. 3.3-8), war das wichtigste Frage jedoch zu klären, warum das Konzept des katalytischen Diffusors bislang nicht wie erwartet funktionierte. Hinweise auf mögliche Gründe ergaben sich aus der Simulation, bei der die Kopplung der chemischen Reaktion mit den Transportvorgängen im Membrankontaktor berücksichtigt wurde. Die Ergebnisse der Rechnungen deuteten darauf hin, dass wegen der laminaren Strömung im Inneren des Membranrohres der H<sub>2</sub>-Stofftransport durch Diffusion von der Rohrmitte zum Rand (an die katalytische Zone) zu langsam ist. Eine Möglichkeit, um die Quervermischung zu verbessern, bestand im Einbau einer Schüttung aus inertem Material. Glasperlen mit 0,5 mm Durchmesser, die durch feine Netze am Eingang und Ausgang des Membranmoduls fixiert



wurden, wurden hierzu verwendet. Dabei wurde die Reaktion zunächst im einfachen Durchgang getestet. Der Unterschied zum Kreislaufmodus war, dass nach der Entspannung das Reaktionsgemisch nicht in den Gas/Flüssig-Separator geleitet wurde, um die Flüssigphase zu rekomprimieren, sondern in einem separaten Behälter gesammelt wurde. Die Probenahmestelle wurde ebenfalls geändert. Statt aus der flüssigen Phase im Separator, wurde die Probe direkt nach dem Membranmodul gezogen.

Die ersten Messungen mit Glasperlen in einfachem Durchgang sind in Abb. 3.3-9 dargestellt und wurden in H<sub>2</sub>O als Lösungsmittel mit 3 unterschiedlichen Membranen durchgeführt – Pd/TiO<sub>2</sub>-T2, Pd/TiO<sub>2</sub>-T7 und Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R104-05.



**Abb. 3.3-9:** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Direktsynthese in einfachem Durchgang mit eingebauten Glasperlen (d = 0,5 mm) und H<sub>2</sub>O als Lösungsmittel: a/TiO<sub>2</sub>-T7 Membran, F = 1 ml min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 10/90, P<sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></sub> = 50 bar, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 56 bar; b/ TiO<sub>2</sub>-T7 Membran, F = 10 ml min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 30/70, P<sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></sub> = 50 bar, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 57 bar; c/ TiO<sub>2</sub>-T2 Membran, F = 35 ml min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 33/67, P<sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></sub> = 30 bar, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 35 bar; d/ AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Membran, F = 35 ml min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 33/67, P<sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></sub> = 30 bar, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 35 bar.

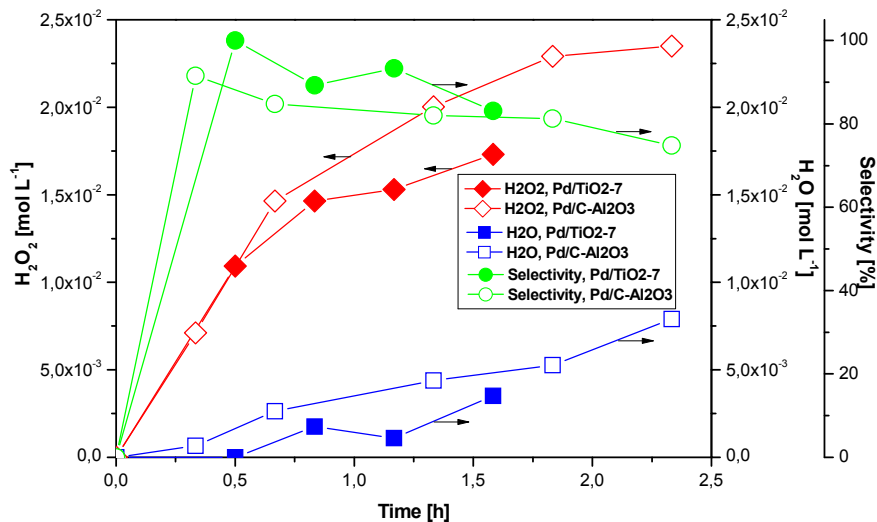
Anhand der Abb. 3.3-9 sind zwei wichtige Zusammenhänge zu erkennen:

(1) Der positive Effekt der eingebauten Inertschüttung auf der Produktivität des Katalysators. Im Vergleich zu den Experimenten mit TiO<sub>2</sub>-Membranen ohne Schüttung (Abb. 3.3-7a), hat sich die gebildete H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Menge mit Schüttung (Abb. 3.3-9b,c) erheblich erhöht, und zwar von 3·10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> auf 3,6·10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. Sogar die Membran aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die bei vielen Vorexperimenten gar keine Aktivität gezeigt hatte, ergab nun eine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung von ca. 0,1·10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> (Abb. 3.3-9d).

(2) Der Effekt des Flüssigkeitsdurchsatzes auf die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration. Der Durchsatz, der die Verweilzeit im Membrankontaktor bestimmt, zeigt einen erheblichen Einfluss auf die Reaktion. Bei sehr kleinen Flüssen (1 ml min<sup>-1</sup>, Abb. 3.3-9a) ist die Verweilzeit zu lang, und

vermutlich wird das gebildete  $\text{H}_2\text{O}_2$  direkt weiter zu  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt. Bei  $10 \text{ ml min}^{-1}$  und ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen (Abb. 3.3-9b) dagegen erhöhte sich die maximal erreichte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration um einen Faktor von ca. 60 von  $5,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  auf  $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ .

Um die Selektivität zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  bestimmen zu können, wurden weitere Experimente in einfachem Durchgang mit zwei Einkanal-Membranen ( $\text{Pd/TiO}_2$  und  $\text{Pd/C-Al}_2\text{O}_3$ ) bei ähnlichen Bedingungen in MeOH als Lösungsmittel durchgeführt (Abb. 3.3-10).

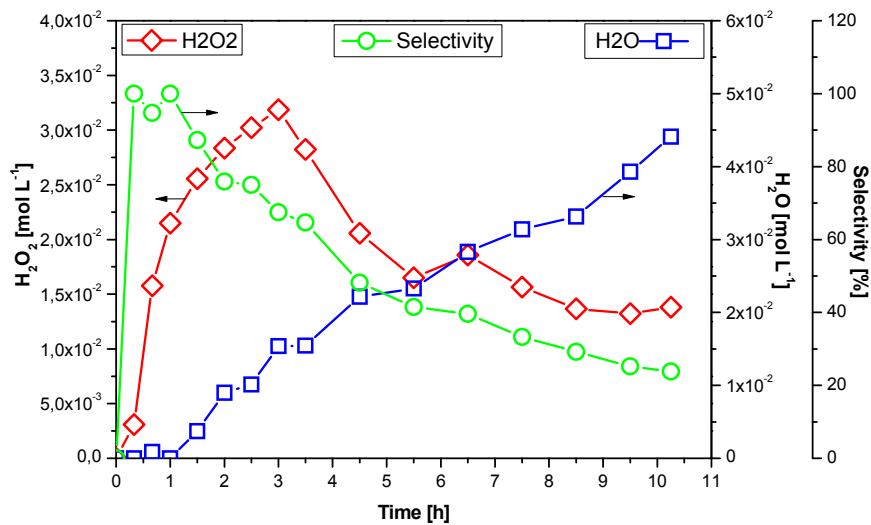


**Abb. 3.3-10:**  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Direktsynthese in einfachem Durchgang mit eingebauten Glasperlen ( $d = 0,5 \text{ mm}$ ) und MeOH als Lösungsmittel: a/ Geöffnete Symbole –  $\text{Pd/C-Al}_2\text{O}_3$  Membran,  $F = 8 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{N}_2 = 30/70$ ,  $P_{\text{H}_2/\text{N}_2} = 50 \text{ bar}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 54,5 \text{ bar}$ ; b/ Gefüllte Symbole –  $\text{Pd/TiO}_2\text{-T7}$  Membran,  $F = 13 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{N}_2 = 30/70$ ,  $P_{\text{H}_2/\text{N}_2} = 50 \text{ bar}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 54 \text{ bar}$ .

Es ist ein vergleichbares Verhalten beider Membranen zu beobachten, mit erreichten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen bis  $2,27 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  (für die Membran  $\text{Pd/C-Al}_2\text{O}_3$ ) und stabiler Selektivität von über 70 %.

Weiterhin wurde die Reaktion in MeOH mit eingebauten Glasperlen im Kreislaufmodus durchgeführt (mit Rekomprimierung der Flüssigphase) mit einer der bisher besten katalytischen Membranen ( $\text{Pd/TiO}_2\text{-7}$ ). Das Ergebnis ist in Abb. 3.3-11 gezeigt. Die Reaktion wurde mehr als 10 Stunden lang verfolgt. Die maximal erreichte Konzentration von  $\text{H}_2\text{O}_2$  betrug  $3,18 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  (0,14 Gew. %) bei einer akzeptablen Selektivität von über 60 %. Es wurde dann leider nach drei Stunden Reaktionszeit wieder eine Konzentrationsabnahme von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf  $1,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  nach 10 Stunden beobachtet. Die maximale Produktivität der Membran betrug  $1,27 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  ( $43,18 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) bzw. bezogen auf die Membranfläche  $6,06 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  ( $206,04 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ). Dieses Ergebnis nähert sich recht gut an die Ergebnisse früherer Experimente mit außen beschichteten katalytischen

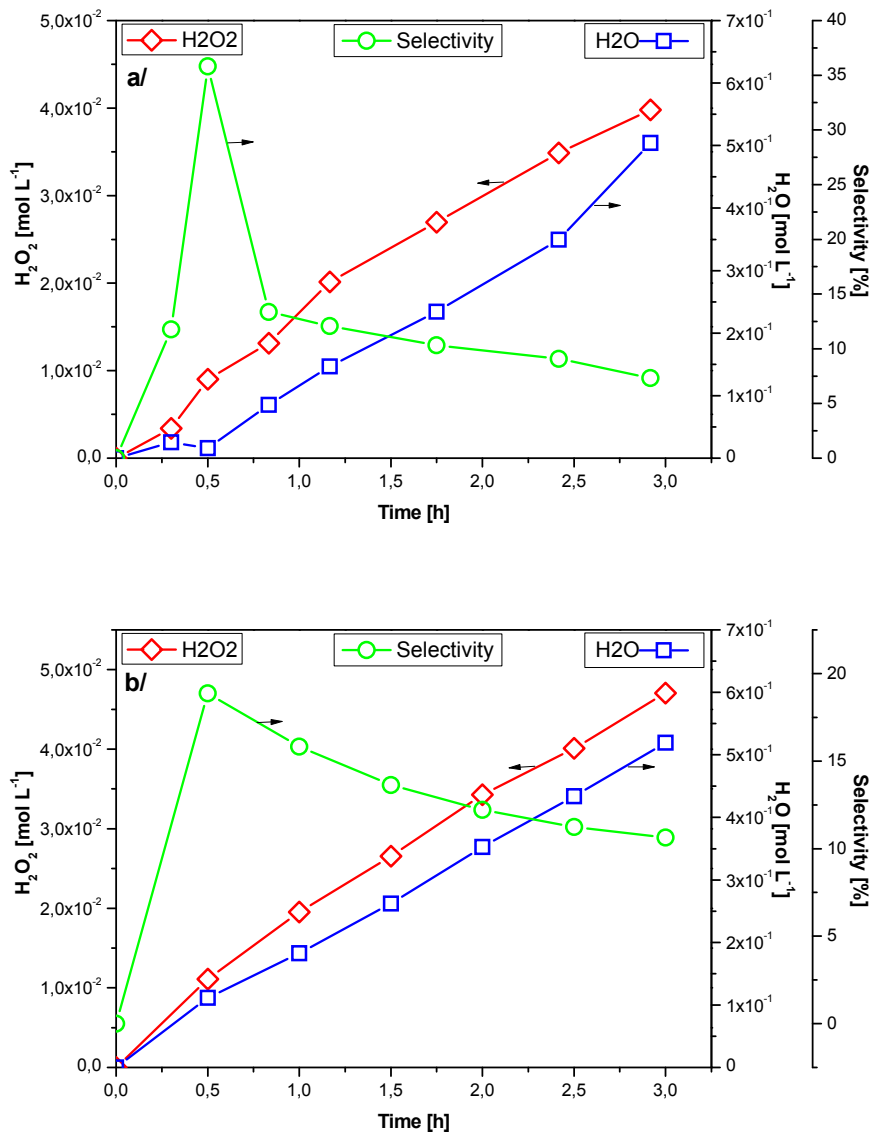
Membranen an (NEOPS-Projekt) –  $1,65 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  ( $56,1 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) bzw.  $16,8 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  ( $544 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ).



**Abb. 3.3-11:** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Direktsynthese mit der Membran Pd/TiO<sub>2</sub>-7 in MeOH im Kreislaufmodus. Die Membran ist mit 0,5 mm Glasperlen gefüllt.  $P_{\text{H}_2/\text{N}_2} = 50 \text{ bar}$ ,  $\text{H}_2/\text{N}_2 = 30/70$ ,  $P_{\text{O}_2} = 54,5 \text{ bar}$ ,  $F = 5 \text{ ml min}^{-1}$ .

Die beobachtete Abnahme der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration mit der Zeit könnte auf eine Deaktivierung des Katalysators hindeuten, aber auch durch andere Faktoren wie z.B. eine Zersetzung des gebildeten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in der Versuchsanlage verursacht werden. Mittels AAS-Analysen in Bezug auf Pd in der Reaktionslösung und auch mit einem sehr empfindlichen Pd-Reagenz (5% Dymethylglyoxim-Lösung in EtOH; Nachweisgrenze 2 ppm) konnte kein Pd-Leaching detektiert werden.

Aus Zeitgründen und hauptsächlich wegen der Abdichtungsprobleme konnten nur einige wenige Experimente zur Direktsynthese mit Mehrkanal-Membranen in Kreislaufmodus durchgeführt werden. Zwei Messungen für die gleiche 19-Kanal Membran aus TiO<sub>2</sub> bei zwei unterschiedlichen Flüssigkeitsdurchsätzen sind in Abb. 3.3-12 dargestellt.



**Abb. 3.3-12:**  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Direktsynthese mit einer 19-Kanal Membran Pd/TiO<sub>2</sub>, im Kreislaufmodus, mit eingebauten Glasperlen ( $d = 0,5 \text{ mm}$ ) und MeOH ( $1,3 \text{ L} + 0,03 \text{ Mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 15 \text{ mg L}^{-1} \text{ NaBr}$ ) als Lösungsmittel: a/  $F = 50 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{N}_2 = 30/70$ ,  $P_{\text{H}_2/\text{N}_2} = 50 \text{ bar}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 52,2 \text{ bar}$ ,  $m_{\text{Pd}} = 114 \text{ mg}$ ; b/  $F = 100 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{N}_2 = 30/70$ ,  $P_{\text{H}_2/\text{N}_2} = 50 \text{ bar}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 52 \text{ bar}$ ,  $m_{\text{Pd}} = 114 \text{ mg}$ .

Bei beiden Experimenten wurde über einem Zeitraum von 3 Stunden eine stabile  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung beobachtet bis zu einer Konzentration von  $4,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  für das Experiment mit  $100 \text{ ml min}^{-1}$  Flüssigkeitsdurchsatz. Die Selektivität des Katalysators war dabei bereits zu Beginn recht gering und nahm im Laufe der Zeit von 20 % auf 10 % noch weiter ab. Es müssen daher sicherlich noch weitere Experimente mit Mehrkanal-Membranen durchgeführt werden, um optimale Bedingungen für die Reaktion zu finden.

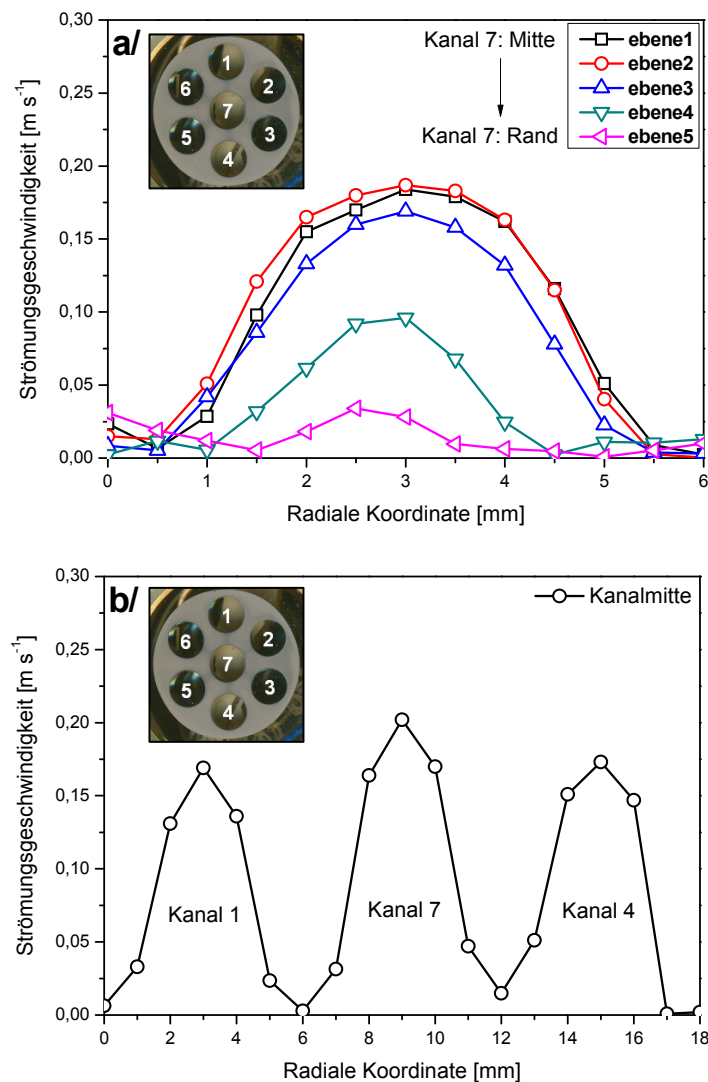
### 3.3.5 Strömungsverhalten in der Membran

Um die Strömungsverteilung auf die einzelnen Kanälen bewerten zu können, wurden einige Messungen mit einem Laser-Doppler-Anemometer (LDA) durchgeführt, deren Ergebnisse in Abb. 3.3-13 dargestellt sind.

Die Laser-Doppler-Anemometrie (LDA) ist ein berührungsloses optisches Messverfahren zur Bestimmung von Geschwindigkeitskomponenten in Fluidströmungen (Flüssigkeiten und Gase). Hierbei wird ein Laserstrahl mit Hilfe eines Strahlteilers in zwei Strahlen aufgeteilt. Am Messpunkt kreuzen sich diese Strahlen wieder und es entsteht ein Interferenzstreifenmuster. Ein Detektor misst hinter der Probe die beiden Streulichtwellen, die von den Strömungspartikeln im Fluid ausgesandt werden. Die zu messenden Partikel werden dem Fluid beigemischt und dürfen nicht zu klein (Fehler durch Brownsche Bewegung) und nicht zu groß (Fehler, weil die Partikel dann gleichzeitig in mehreren Interferenzstreifen liegen) sein. Das Messsignal ist eine Überlagerung der beiden Streuwellen, die durch eine Frequenzverschiebung (Doppler-Effekt) eine Schwebung erzeugen. Die Frequenz der Schwebung ist proportional zur Geschwindigkeitskomponente der Partikel und nennt sich Dopplerfrequenz. Aus diesem Frequenzunterschied berechnet ein Auswertungsprogramm die lokale Partikelgeschwindigkeit. Eine Tracerpartikel bewegt sich im Idealfall mit derselben Geschwindigkeit wie die Strömung, somit kann auf die Strömungsgeschwindigkeit rückgeschlossen werden. Das zur Verfügung stehende FlowLite-System der Firma Dantec Dynamics ist ein 1D-LDA-System und basiert auf einem 100 mW Laser ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) und einem per Glasfaser angeschlossenen Photomultiplier-Detektor. Es verfügt über eine Vorrichtung zur Montage der Optik für horizontale und vertikale Messungen. Die Software (BSA Flow Software, Dantec) ermöglicht die komfortable Steuerung des LDA und des 1D-Traversiersystems sowie die Datenaufnahme und -auswertung. Es wurde ein spezielles Gehäuse für die Membran (7-Kanalrohr mit 25 cm Länge) mit einem optischen Durchgang für die Laserstrahlung gebaut. Die Messungen wurden im  $90^\circ$ -Winkel zur Strömungsrichtung durchgeführt. Wasser wurde als Medium gewählt. Es wurde ein Volumenstrom von  $2,5 \text{ L min}^{-1}$  eingestellt, der einer Strömungsgeschwindigkeit im einzelnen Kanal ( $d = 0,6 \text{ cm}$ ) von  $0,21 \text{ m s}^{-1}$  entspricht.

Die Messungen wurden quer zur Strömungsrichtung durchgeführt, in fünf Ebenen für den einzelnen Kanal Nr. 7 (von der Mitte bis zum Rand, Abb. 3.3-13a), und zusätzlich nur durch die Mitte für Kanal 1, 7 und 4 Abb. 3.3-13b. Die Ergebnisse zeigen recht gut, wie für eine laminare Strömung auch zu erwarten ist, eine maximale Strömungsgeschwindigkeit in der Mitte des einzelnen Kanals (Abb. 3.3-13a). Weiterhin wird aber auch deutlich, dass im mittleren Kanal die Strömungsgeschwindigkeit etwas höher ist als in den äußeren Kanälen (Abb. 3.3-13b). Das könnte auch beim Trocknungsschritt die der Katalysatorbeschichtung

(Luftströmung) zu einer Aufkonzentrierung des Präkursors bevorzugt in der Innenschicht des mittleren Kanals beitragen.



**Abb. 3.3-13:** Geschwindigkeitsprofile der Strömung in einer 7-Kanal-Membran: a/ Messung für den mittleren Kanal (Nr. 7) in fünf verschiedenen Ebenen - von der Mitte (Ebene 1) zum Rand (Ebene 5); b/ Messung für drei Kanäle 1, 7 und 4, durch die Mitte.

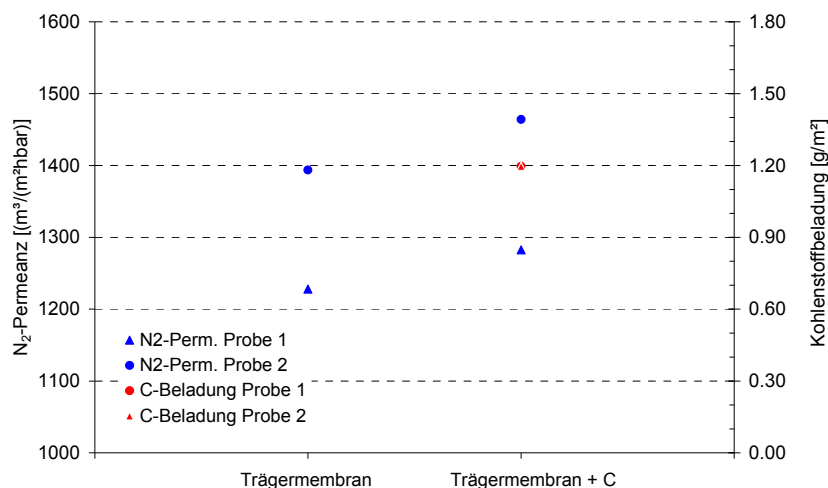
### 3.4 Scale-up und Demonstration (FS 2)

Die Kohlenstoffimprägnierung und Pd-Abscheidung waren schrittweise im Maßstab vergrößert worden. Zunächst erfolgten Versuche auf 250 mm langen Einkanalrohren, in einem zweiten Schritt erfolgten Versuche mit 250 mm langen 19-Kanalrohren. Es zeigte sich, dass auch in der kompliziert geformten Struktur eine gleichmäßige und vollständige Belegung der Trägerkanäle mit Kohlenstoff und Pd erfolgte. Bei N<sub>2</sub>-Permeationsmessungen wurde bei jedem Prozessschritt nur eine geringfügige Verringerung der N<sub>2</sub>-Permeanzen

ermittelt. Folglich waren der Kohlenstoff und das Pd erfolgreich an den Wandungen der Trägerkeramik abgeschieden worden, ohne dass eine Porenblockierung auftrat.

Im nächsten Schritt sollte eine Kohlenstoffabscheidung und Pd-Imprägnierung auf 0,5 m langen 19-Kanalmembranen erfolgen. Es wurden zunächst zwei Membranrohre mit 0,1%iger Phenolharzlösung infiltriert und pyrolysiert. Gravimetrisch wurden für beide Membranelemente eine Kohlenstoffbeladung von 1,4 g/m<sup>2</sup> ermittelt, was sehr genau dem für kürzere Mehrkanalrohre ermittelten Werten entsprach (Abb. 3.4-1).

Bei der N<sub>2</sub>-Permeationsmessung wiesen beide Proben bereits vor der Beschichtung große Unterschiede auf (Abb. 3.4-1). Da beide Rohre vor der Verwendung mittels Bubble-Point-Untersuchung überprüft worden waren, kommen Defekte als Ursache für die Unterschiede nicht in Frage. Es ist anzunehmen, dass die Unterschiede auf leichten Variationen der Porenform und der offenen Porosität beruhen, was durch geringfügige Schwankungen der Sintertemperatur hervorgerufen werden kann.

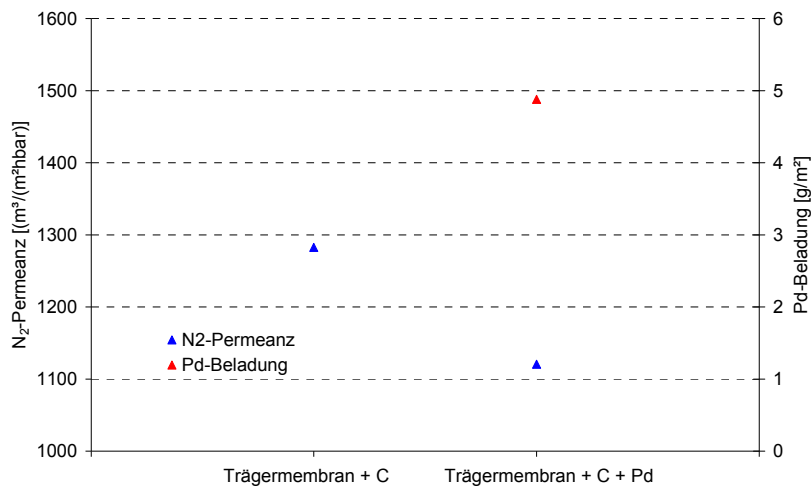


**Abb. 3.4-1:** N<sub>2</sub>-Permeanz und Kohlenstoffbeladung für zwei 0,5 m lange 19-Kanalrohre.

Nach der Beschichtung war überraschenderweise die N<sub>2</sub>-Permeation gestiegen. Ursache kann nur eine unzureichende Vorbehandlung (Trocknung) der Trägermembranen vor der ersten Messung gewesen sein. Die Unterschiede zwischen beiden Membranrohren blieben aber auch über die Kohlenstoffbeschichtung erhalten.

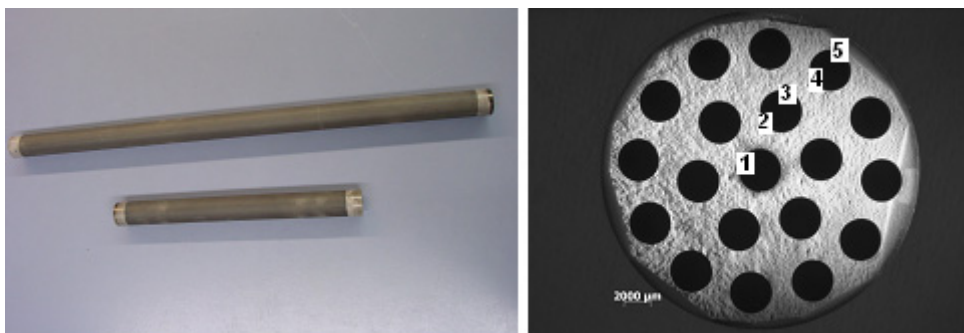
Eine der beiden Membranen wurde letztlich mit Pd imprägniert. Dafür wurde die Beschichtungsanlage von Forschungsstelle 2 erneut erweitert und umgesetzt. Nach der Imprägnierung wurde erwartungsgemäß eine leichte Reduktion der N<sub>2</sub>-Permeanz festgestellt (Abb. 3.4-2). Die Pd-Beladung lag bei 4,8 g/m<sup>2</sup> und war damit etwas höher als rechnerisch

möglich. Ursache könnte eine nicht ganz vollständige Umsetzung des Pd-Acetates in Teilen der Trägerkeramik sein.



**Abb. 3.4-2:** N<sub>2</sub>-Permeanz und Pd-Beladung für ein 0,5 m lange 19-Kanalrohre.

Parallel zur Beschichtung des 0,5 m langen 19-Kanalrohres wurde ein weiteres 19-Kanalrohr der Länge 250 mm allen Prozessschritten unterzogen. Das Rohr wurde zum Zwecke der Analyse geteilt. Bereits mit bloßem Auge konnte eine stärkere Dunkelfärbung des Innenkanals erkannt werden, was auf eine verstärkte Pd-Abscheidung in diesem Bereich hindeutete (Abb. 3.4-3). Es wurden daher EDX-Mappings am Innen und Außenkanal vorgenommen sowie quantitative EDX-Analysen in der 100 nm-Schicht des Innenkanals, sowie jeweils auf der Innen- und Außenseite eines mittleren und eines äußeren Kanals (siehe eingetragene Punkte in Abb. 3.4-3).



**Abb. 3.4-3:** 19-Kanalrohre der Länge 0,25 m und 0,5 m nach Kohlenstoffabscheidung und Pd-Imprägnierung (links) sowie Bruchfläche eines 19-Kanalrohres mit EDX-Messpunkten (rechts).

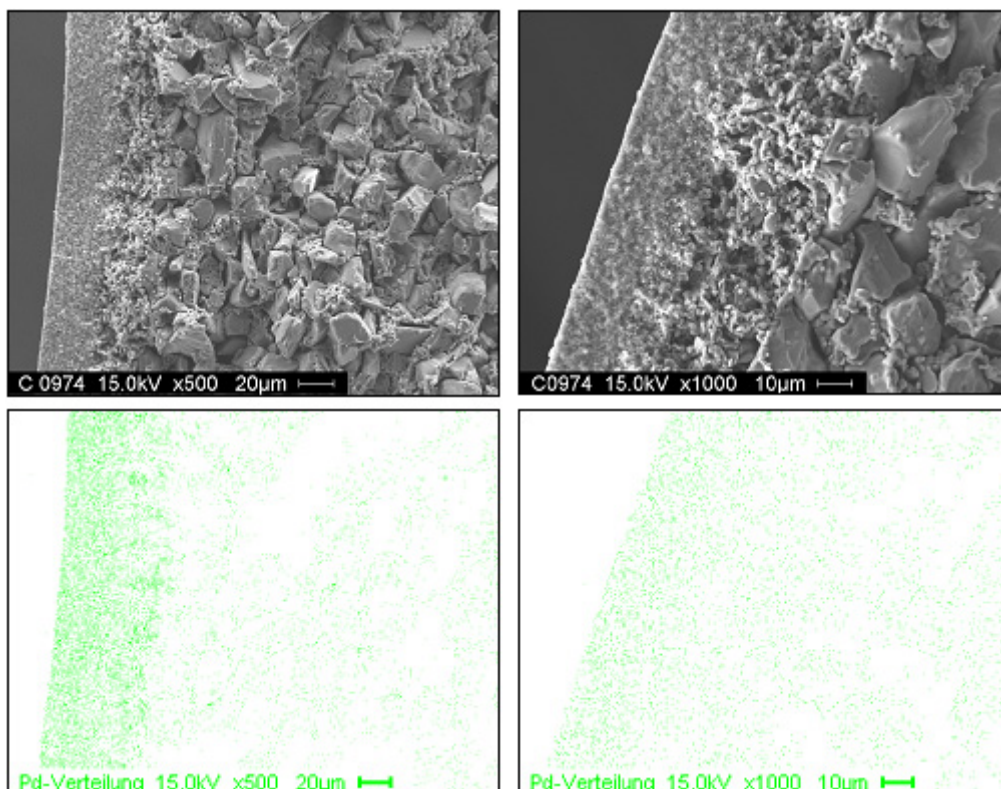


Im EDX-Mapping konnten ebenfalls deutliche Unterschiede im Pd-Anteil im inneren und im äußeren Kanal der 19-Kanalgeometrie erkannt werden (Abb. 3.4-4). Dennoch war in beiden Kanälen Pd vorhanden und in der feinsten Membranschicht angereichert.

Bei der quantitativen EDX-Analyse zeigte sich, dass hohe Mengen von Pd im inneren Kanal sowie auf der Innenseite der Mittelkanäle angereichert war (Tabelle 3.4-1, Punkte 1 und 2). Der Pd-Anteil nahm dann kontinuierlich bis zur Außenseite des Außenkanales ab. Dennoch wurde auch dort eine Pd-Menge von 1,9 wt% ermittelt, was für die katalytische Anwendung ausreichend ist. Eine Homogenisierung der Pd-Verteilung könnte vermutlich durch eine bessere Führung des N<sub>2</sub>-Stromes bei der Pd-Acetatabscheidung erreicht werden. Prinzipiell lagen jedoch kohlenstoffbeschichtete und mit Pd imprägnierte 19-Kanalrohre mit einer Länge von 0,5 m vor, womit das Scale-up auf eine anwendungsrelevante Größe gelungen war.

**Tabelle 3.4-1:** Pd-Anteil an verschiedenen Messpunkten der 19-Kanalgeometrie.

Messpunkt	1	2	3	4	5
Pd-Anteil [wt%]	14,9	14,4	5,0	3,3	1,9



**Abb. 3.4-4:** REM-Aufnahmen und EDX-Mapping der Pd-Verteilung am Innenkanal (links) und Außenkanal (rechts) einer 19-Kanalgeometrie.

Zusätzlich zur Beschichtung von 19-Kanalgeometrien wurde auch ein Kapillarmodul der Länge 250 mm mit Kohlenstoff beschichtet und mit Pd imprägniert. Dabei konnten gravimetrisch die üblichen Kohlenstoff- und Pd-Beladungen erreicht werden. Damit lag eine weitere Geometrie zur Realisierung größerer Membranflächen vor. Ein Kapillarmodul hätte den Vorzug, dass ohne Weiteres der gesamte Membranaufbau einschließlich Kohlenstoffabscheidung und Pd-Imprägnierung auf die Kapillaraußenseite gebracht werden könnte. Dadurch würde man zusätzliche Membranfläche gewinnen und eine laminare Strömung an den Reaktionsflächen vermeiden.

Im Rahmen des Projektes sind Kohlenstoff und Pd auf diversen Membrangeometrien unterschiedlicher Länge abgeschieden worden. Dabei war von außenbeschichteten Einkanalrohren der Länge von 105 mm ausgegangen worden. Durch das Umstellen auf eine Innenbeschichtung eröffnete sich der Weg zu Mehrkanalgeometrien. Durch deren Verlängerung auf bis zu 0,5 m konnten letztlich Membranen mit einer Membranfläche von fast 0,1 m<sup>2</sup> pro Element hergestellt werden, was eine Maßstabsvergrößerung um den Faktor 40 bedeutet (Tabelle 3.4-2:). Eine weitere Erhöhung der Membranfläche durch Verwendung von 1,2 m langen 19-Kanalrohren scheint möglich und lässt keine größeren Probleme bei der Membranherstellung erwarten. Als kompliziert erwiesen sich die laminaren Strömungsverhältnisse innerhalb der Membrankanäle. Eine Alternative könnten außenbeschichtete Kapillarbündel sein. Bereits mit der jetzt entwickelten Technologie könnten Elemente mit 0,05 m<sup>2</sup> Membranfläche hergestellt werden, was immer noch eine Vergrößerung des Maßstabes gegenüber der Ausgangssituation um den Faktor 20 darstellt. Auch bei diesen Geometrien steht ein Scale-up, zunächst auf die Länge von 0,5 m, in Aussicht.

**Tabelle 3.4-2:** Vergleich der Membranflächen für unterschiedliche Membrangeometrien.

Membrangeometrie	Länge [mm]	Membranfläche [m <sup>2</sup> ]	
		innen	außen
1-Kanalrohr	105	0,0016	0,0023
1-Kanalrohr	250	0,005	0,007
7-Kanalrohr	250	0,029	-
19-Kanalrohr	250	0,046	-
19-Kanalrohr	500	0,097	-
Kapillarbündel	250	0,036	0,053

### 3.5 Technoökonomische Verfahrensanalyse (FS1, FS2)

Um die Herstellkosten für  $\text{H}_2\text{O}_2$  produziert mit unserem System abschätzen zu können, wurde eine vereinfachte technoökonomische Bewertung des Verfahrens durchgeführt. Die Hauptfaktoren, welche die Herstellkosten bestimmen, sind:

#### *Investitionen für die Anlage*

Hauptkomponenten der Laboranlage, die in Abb. 3.1-1 dargestellt ist, sind der Sättiger (ca. 2.000 €), der Durchflussmesser (ca. 2.500 €), der Membranmodul (ca. 1.000 €), das Entspannungsregelventil (ca. 2.200 €), der Separator (ca. 500 €) und die Hubkolbenpumpe (ca. 3.400 €). Die Kosten addieren sich auf Brutto 9.100 €.

#### *Materialkosten*

Hier sind die Membrankosten (Träger), die Kosten für die Kohlenstoffinfiltration und die Kosten für den Pd-Präkursor zu nennen.

Als Maßstab wurde eine 19-Kanal Membran mit 0,5 m Länge ausgewählt. Der Preis für ein solches innen beschichtetes 19-Kanal-Element mit 0,5 m Länge liegt zurzeit bei 840 €/m<sup>2</sup>. Bei 1,2 m Länge sinkt der Preis auf 630 €/m<sup>2</sup>. Der Preis für die Kohlenstoffabscheidung liegt bei ca. 7,70 € pro Membranrohr (egal wie lang). Entsprechend erhöht sich der spezifische Preis mit Kohlenstoffbeschichtung beim 19-Kanalrohr auf derzeit 850 €/m<sup>2</sup> (0,5 m Länge) bzw. potenziell 665 €/m<sup>2</sup> (1,2 m Länge).

Der Preis des Pd-Präkursors für Kleinmengen beträgt ca. 50 €/g und könnte laut Herstellerinformationen auf etwa 16 €/g sinken (für Mengen im Multi-Kilogramm-Bereich). Die Abscheideeffizienz der Pd-Acetat-Beschichtung ist mit ca. 94 % sehr hoch (Mittelwert der Werte in Tabelle 3.2-1).

#### *Betriebskosten*

Aus Vereinfachungsgründen werden hier zunächst nur die Kosten für die Reaktanden – Sauerstoff und Wasserstoff berücksichtigt. Sauerstoffpreis - 50 €/t, Wasserstoffpreis – 800 €/t.

Als Basis für die weitere Berechnung dient das Experiment mit einer kohlenstoffinfiltrierten katalytischen Membran aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dargestellt in Abb. 3.3-10:

#### Bedingungen:

- Kontinuierlicher Betrieb (einfacher Durchgang)
- Membran: Pd/2%C- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Messung am 02.03.2009)
- $d_i=0,7$  cm,  $L = 8$  cm,  $V_i = 3,1$  ml,  $S_i = 17,6$  cm<sup>2</sup> =  $17,6 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup>

- $m_{Pd} = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ , Pd-Beladung =  $3,92 \text{ g}_{Pd}/\text{m}^2$
- Lösungsmittel: MeOH +  $0,03 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  +  $15 \text{ mg/L NaBr}$
- $P_{liq}=50 \text{ bar}$  ( $\text{H}_2/\text{N}_2=30/70 \text{ Vol.-%}$ ),  $C(\text{H}_2) = 6,96 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  (nach Henry-Gesetz)
- $F_{liq} = 8 \text{ ml/min}$
- $P(\text{O}_2) = 54 \text{ bar}$  (100%),  $C(\text{O}_2)=0,511 \text{ mol/L}$  (nach Henry-Gesetz)
- $F(\text{O}_2) = O_{2,in} (200 \text{ ml/min}) - V_{out} (136 \text{ ml/min}) = 64 \text{ ml/min}$
- Verweilzeit =  $V_{in}/F_{liq} = 0,3875 \text{ min} = 6,46 \cdot 10^{-3} \text{ h}$
- Erreichte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration =  $2,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
- Erreichte  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration =  $7,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
- Selektivität =  $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}) = 75 \%$
- Produktivität:  $6,41 \text{ mol H}_2\text{O}_2/\text{m}_2,\text{h}$  bzw.  $1,63 \text{ mol H}_2\text{O}_2/\text{g}_{Pd},\text{h}$
- $\text{H}_2$ -Umsatz =  $(\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O})/\text{H}_{2,in} = (2,35 \cdot 10^{-2} + 7,9 \cdot 10^{-3})/6,96 \cdot 10^{-2} = 3,14 \cdot 10^{-2}/6,96 \cdot 10^{-2} = 0,45$

Übertragen auf ein 19-Kanal-Element mit der gleichen Produktivität und Pd-Beladung wie in diesem Experiment festgestellt ergeben sich unter Annahme einer Lebensdauer der Membranen von 3 Jahren Herstellkosten für  $\text{H}_2\text{O}_2$  von:

Für 50 cm 19-Kanal:  $360 \text{ €/t H}_2\text{O}_2$

Für 1,2 m 19-Kanal:  $271 \text{ €/t H}_2\text{O}_2$

Noch nicht darin enthalten sind die Investitionen für die Anlage. Würde man ein 1,2 m langes 19-Kanal-Element in die vorhandene Laboranlage integrieren, so hätte die Anlage eine Membranfläche von  $0,23 \text{ m}^2$  und würde bei 8000 Betriebsstunden pro Jahr etwa  $340 \text{ kg H}_2\text{O}_2$  produzieren. Auch bei einer relativ langen Abschreibungsdauer von 10 Jahren würde daraus noch ein prohibitiv hoher zusätzlicher Kostenbeitrag der Anlage von  $2.690 \text{ €/t H}_2\text{O}_2$  resultieren. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass es sich um eine Laboranlage handelt, die in keiner Weise bezüglich der Kosten optimiert ist, und dass bisher keine systematischen Untersuchungen dazu vorliegen, in welcher Höhe für eine technische Anlage die Anlagenkosten pro Membranfläche anzusiedeln wären. Um konkurrenzfähige Herstellkosten für  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu erreichen, wären allerdings spezifische Anlagenkosten von ca.  $2.000\text{-}4.000 \text{ €}$  sicherlich einzuhalten. Bei einer Abschreibungszeit der Anlage von 5-10 Jahren würde daraus ein zusätzlicher Kostenbeitrag in Höhe von  $115\text{-}460 \text{ €/t H}_2\text{O}_2$  für die Anlageninvestitionen resultieren. Für 1,2 m lange 19-Kanal-Elemente, Anlagenkosten von  $2.000 \text{ €/m}^2$  und 5 Jahre Abschreibungszeit ergäben sich damit erwartete Herstellkosten von ca.  $500 \text{ €/t H}_2\text{O}_2$ .

## 4 Zusammenfassung

Der Schwerpunkt der Arbeiten im Rahmen des Projektes lag auf zwei wichtigen Aspekten:

### *Membranpräparation und Charakterisierung*

Um das kontinuierliche Verfahren zur  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Direktsynthese realisieren zu können, war das Umsteigen von außen beschichteten katalytischen Membranrohren auf Membranelemente mit innen liegender aktiver Schicht notwendig. Hierzu wurden Ergebnisse zur Entwicklung einer neuen Katalysatorbeschichtungsmethode, basierend auf die Imprägnierung und Zersetzung von Palladiumacetat, und Charakterisierung der beschichteten asymmetrischen Rohrmembranen dargestellt und diskutiert. Die Methode wurde bei Forschungsstelle 1 entwickelt und für Membranelemente aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und kohlenstoffinfiltriertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit unterschiedlicher Geometrie (Ein- und Mehrkanal-Elemente) verifiziert. Sie wurde im Anschluss von Forschungsstelle 2 übernommen und erfolgreich für Membranlängen bis 50 cm adaptiert. Der Fokus lag bisher auf der Monometall-Beschichtung der Membranen mit Pd und deren umfassender Charakterisierung bezüglich der Partikelgröße und der Pd-Verteilung. Mit der Pd-Acetat-Beschichtungsmethode wurden fest haftende Pd-Nanopartikel mit einer Größe von etwa 10 nm, die nahezu quantitativ in der feinporigen Schicht auf der Innenseite des Membrankanals (bis etwa 40  $\mu\text{m}$  Tiefe) abgeschieden wurden.

### *Experimente zur Direktsynthese von Wasserstoffperoxid*

Am Anfang des Projektes wurde die vorhandene Laboranlage erweitert und in Betrieb genommen. Hierzu musste ein neues Regelungskonzept für den kontinuierlichen Prozess entwickelt werden. Es wurde ein stabiler Betrieb mit eingestellter Druckdifferenz Gas/Flüssigkeit bis zu 10 bar in Wasser und bis zu 5 bar in Methanol über mehrere Tage mit kurzen Einkanal-Membranen erreicht (10 cm Länge und 1 cm Außendurchmesser).

Die Integration von Mehrkanal-Elementen hat sich wegen hartnäckiger Abdichtungsprobleme bis zuletzt verzögert. Dennoch gelang es in der Endphase des Vorhabens noch, auch mit 25 cm langen 19-Kanal-Elementen (2,5 cm Außendurchmesser) einen stabilen Betrieb (bis 2 bar Druckdifferenz) über mehrere Stunden aufrecht zu erhalten.

Um die beste Katalysatorkombination (Aktivmetall und Träger) für die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Synthese auswählen zu können, wurden systematische Experimente mit selbst präparierten Trägerkatalysatoren im Batch-Betrieb durchgeführt. Die Messungen zeigten einen erheblichen Effekt des Trägers auf die Aktivität der Katalysatoren. Es konnten zwei viel versprechende Katalysatortypen identifiziert werden ( $\text{Pd/TiO}_2$  und  $\text{Pd/C-Al}_2\text{O}_3$ ). Im Anschluss wurden diese Materialien als Membranträger ausgewählt. Die Experimente im Batch-Betrieb dienten auch als Nachweis, dass die hier entwickelte Pd-Acetat-Methode zur Präparation katalytisch aktiver Membranen, tatsächlich zu aktiven Katalysatoren für die Direktsynthese

von  $\text{H}_2\text{O}_2$  führt. Anhand dieser Messungen wurde auch die Kinetik der Reaktion exemplarisch am Katalysator Pd/C- $\text{Al}_2\text{O}_3$  untersucht, indem die verschiedenen Teilreaktionen (Reaktionsschema Abb. 1.2-1) separat bei unterschiedlichen Bedingungen vermessen wurden. Die ermittelten Schätzwerte für die kinetischen Parameter (Aktivierungsenergien und Stossfaktoren) dienten als Basis für ein Matlab-Modell, das den Membrankontaktor beschreibt und die Kopplung von Stofftransport und chemischer Reaktion innerhalb des Reaktionskanals berücksichtigt. Die ersten Simulationen zeigten, dass die laminare Strömung im Membrankanal sich ungünstig auf die Reaktion auswirkt, weil in diesem Fall der Stofftransport des Wasserstoffs durch Diffusion von der Mitte des Kanals bis zur Reaktionszone am Rand stark limitierend wirkt. Dies war der wichtigste Hinweis für weitere Experimente mit den katalytisch aktiven Membranen. Um die Durchmischung im Kanal zu intensivieren, wurde die Innere des Membranrohrs mit einer Inertschüttung aus Glasperlen mit 0,5 mm Durchmesser gefüllt, was zu einer deutlichen Verbesserung der Aktivität der katalytischen Membranen geführt hat. Bei Experimenten im Kreislaufmodus wurde dennoch eine unerwünschte Abnahme der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration mit der Zeit registriert, die eventuell auf eine Deaktivierung des Katalysators mit der Zeit (möglicherweise als Folge eines veränderten Oxidationszustands des Palladiums) oder auf eine zusätzliche unkontrollierte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung in der Apparatur zurückzuführen sein könnte. Leaching von Pd konnte ausgeschlossen werden. Aufgrund dieser Problematik wurden die Messungen im einfachen Durchgang durchgeführt, wodurch eine direkte Bewertung der Membranaktivität nach einem Experiment möglich wurde. Weiterhin wurden die Mehrkanal-Elemente erfolgreich im System implementiert, wobei die Reaktionsbedingungen mit solchen Membranen sicherlich noch optimiert werden müssen. Die besten Ergebnisse wurden bislang mit Pd-beschichteten Einkanalrohren aus kohlenstoffinfiltriertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{TiO}_2$  ( $d_o = 1$  cm,  $d_i = 0,7$  cm,  $l = 10$  cm) im einfachen Durchgang erzielt. Hierbei wurden Produktivitäten bis zu  $6,41 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  bzw.  $1,63 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  bei einer Selektivität über 70% gemessen.

## 5 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrages

Die im Antrag vorgesehenen Ziele konnten größtenteils erreicht werden.

Ein Katalysatorbeschichtungsverfahren für asymmetrische anorganische Membranen mit innen liegender feinporiger aktiver Schicht wurde entwickelt und erfolgreich für verschiedene Membrangeometrien und Membranlängen eingesetzt (Ein- und Mehrkanalelemente mit Längen bis zu 0,5 m). Die präparierten katalytischen Membranen wurden in Bezug auf Palladiummenge-, -Verteilung und -Partikelgröße umfassend charakterisiert. Bimetall-Beschichtungen mit Pd/Aq, Pd/Au und Pd/Ir waren ursprünglich geplant, konnten aber nur zum Teil realisiert werden. Es wurden Beschichtungen mit Pd/Au, dem nach Literaturangaben aussichtsreichsten System [6], [17], [19], [20], durchgeführt und die

Membranen auf die Verteilung der Aktivmetalle hin untersucht. Umfassende Untersuchungen zur Zusammensetzung und Legierung der beiden Metalle (Pd/Au) konnten aus Zeitgründen allerdings nicht durchgeführt werden. Nach Hinweisen in der Literatur ist das System Pd/Ag ungünstig für die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Synthese [32], [34]. Pd/Ir-Beschichtungen konnten aus zeitlichen Gründen nicht realisiert werden.

Die Erweiterung der bestehenden Versuchsanlage für den kontinuierlichen Betrieb wurde erfolgreich abgeschlossen und die stabile Betriebsweise mit Ein- und Mehrkanal-Membranen verifiziert. Es wurden mehrere Laborexperimente zur  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Direktsynthese durchgeführt und dadurch wichtige Erkenntnisse über die Betriebsbedingungen und die Aktivität der katalytischen Membranen gewonnen.

Die geplante Umsetzung des Verfahrens als Prototyp und eine in situ-Erzeugung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit Anwendung für die Wasserreinigung konnten aus Zeitgründen leider nicht mehr realisiert werden.

## **6 Darstellung der Auswirkungen der erzielten Ergebnisse auf den wissenschaftlich-technischen Fortschritt und ihren Nutzen für kleine und mittlere Unternehmen**

Aus technischer Hinsicht sind die erzielten Ergebnisse zur Präparation der katalytischen Membranen von direktem Nutzen für kleine und mittlere Unternehmen. Es steht ein Verfahren zur katalytischen Beschichtung von Membranmodulen zur Verfügung, das in die Praxis übertragen werden kann. Dabei ist die Verteilung der Aktivkomponente direkt in der feinporigen Deckschicht auf der inneren Seite des Membrankanals gut steuerbar. Die teure Aktivkomponente wird in hochdisperser Form als gut haftende Nanopartikel mit einer Größe von ca. 10 nm abgeschieden. Katalysatorhersteller, Hersteller anorganischer Membranen, Unternehmen der chemischen Industrie und Verfahrensentwickler, die im Bereich katalytischer Verfahren tätig sind, können von diesen Erfahrungen profitieren.

In wissenschaftlicher Hinsicht könnten die gewonnenen Erkenntnisse über die Funktionsweise des Membrankontakts weiter zu Optimierung solcher Systeme benutzt werden. Die katalytisch aktiven, keramischen Membranen können außer zur  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Direktsynthese auch für andere katalysierte Gas/Flüssig-Reaktionen eingesetzt werden, wie z.B. Hydrierungen organischer Verbindungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Das Konzept des katalytischen Membrankontakts bietet unter anderem eine kompaktere Bauweise und eine verbesserte Anlagensicherheit.

Die erzielten Ergebnisse zur Kinetik der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Direktsynthese können von Nutzen für die Durchführung der Reaktion unter anderen Bedingungen und ggf. auch mit anderen Arten von Lösungsmitteln ( $\text{CO}_2$  als grünes Lösungsmittel) sein.

Die Nutzung der Projektergebnisse ist hauptsächlich den Fachgebieten Umwelttechnik (Reinigung von Industrieabwässern mit Wasserstoffperoxid), Chemie und Verfahrenstechnik

zuzuordnen. Auch möglich ist eine Nutzung der Projektergebnisse im Bereich Werkstoffe/Materialien (Funktionsmaterialien). Betroffene Wirtschaftszweige sind in erster Linie die chemische Industrie (Verfahrensentwickler und -betreiber) und die keramische Industrie (Membranhersteller), das Textil- und Bekleidungsgewerbe sowie auch das Papier-, Verlags- und Druckgewerbe als potentielle Nutzer von Wasserstoffperoxid. Auf den Sektoren Anlagenbau und Umwelttechnik sowie anorganische Membranen sind viele kleine und mittlere Unternehmen tätig, welche die gewonnenen Forschungsergebnisse nutzen und auch wirtschaftlich davon profitieren können.

## **7 Zusammenstellung aller Arbeiten, die im Zusammenhang mit dem Vorhaben veröffentlicht wurden, oder in Kürze veröffentlicht werden sollen**

Die Ergebnisse des Vorhabens wurden im Rahmen von Vorträgen und Poster-Präsentationen auf folgenden Tagungen und Seminaren vorgestellt:

- Aneta Pashkova, "Entwicklung eines inhärent sicheren, kostengünstigen und flexiblen Verfahrens zur Herstellung von Wasserstoffperoxidlösungen durch Direktsynthese mittels katalytisch beschichteter Membranen", Seminarvortrag zur Projektvorstellung am Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e.V., 16. Februar 2007, Frankfurt am Main, Deutschland.
- Aneta Pashkova, Karel Svajda, Roland Dittmeyer, „Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide in a Catalytic Membrane Contactor“, Poster, 40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14 - 16 März 2007, Weimar, Deutschland.
- Aneta Pashkova, Karel Svajda, Roland Dittmeyer, „Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide in a Catalytic Membrane Contactor“, Vortrag, Europacat VIII, 26 - 31 August 2007, Turku/Abo, Finnland.
- Roland Dittmeyer, Karel Svajda, Aneta Pashkova, „Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide in a Catalytic Membrane Contactor“, Vortrag, European Congress of Chemical Engineering 6 (ECCE 6), 16 - 21 September 2007, Kopenhagen, Dänemark.
- Aneta Pashkova, Roland Dittmeyer, „Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide in a Catalytic Membrane Contactor“, Vortrag, 15. Jahreskolloquium des Karl-Winnacker-Instituts der DECHEMA e.V., November 2007, Frankfurt am Main, Deutschland.
- Aneta Pashkova, Roland Dittmeyer, „Process development for small-scale direct synthesis of hydrogen peroxide in a catalytic membrane contactor“, Vortrag, 20. Internationalen Symposium für Chemische Reaktionstechnik (ISCRE 20), 7 - 10 September 2008, Kyoto, Japan.



- Aneta Pashkova, Roland Dittmeyer, „Direktsynthese von Wasserstoffperoxid in einem katalytischen Membrankontaktor“, Seminarvortrag am Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e.V., 24. Oktober 2008, Frankfurt am Main, Deutschland.

Darüber hinaus wurden jährlich Poster im Rahmen des im November stattfindenden Jahreskolloquiums des Karl-Winnacker-Instituts präsentiert (2006-2008) sowie auch im Rahmen derACHEMA 2009, vom 11. bis 15. Mai 2009 in Frankfurt am Main.

Teile der Ergebnisse wurden in der folgenden Zeitschrift veröffentlicht:

- Aneta Pashkova, Karel Svajda, Gary Black and R. Dittmeyer, „Automated system for spectrophotometric detection of liquid phase hydrogen peroxide for concentrations up to 5% w/w“, Review of Scientific Instruments, 80, 2009, 055104.

Folgende Aktivitäten sind für 2009 geplant:

- Vortrag, 9th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors (ICCMR 9), 28. Juni – 02. Juli 2009, Lyon, France.
- Vortrag, 8th World Congress of Chemical Engineering (WCCE 8), 23-27 August 2009, Montreal/Quebec, Kanada.
- Ein Manuskript über die Ergebnisse zur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Direktsynthese mittels katalytisch aktiver Membranen ist derzeit in Vorbereitung; es soll in der Zeitschrift „Chemical Engineering Science“ oder „Chemical Engineering Journal“ veröffentlicht werden.

In allen Veröffentlichungen und Vorträgen wird darauf hingewiesen, dass das Vorhaben aus Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie über die AiF gefördert worden ist.

## **8 Angaben darüber, ob gewerbliche Schutzrechte aus dem Vorhaben erworben wurden und ob ihre Anmeldung beabsichtigt ist**

Für die hier verfolgte spezielle Verfahrensvariante der Direktsynthese von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde im Vorfeld des Antrages eine Patentanmeldung beim Deutschen Patentamt (DE 10 2005 042 920.3, Anmeldedatum: 08.09.2005) und später eine korrespondierende PCT-Anmeldung (PCT/DE2006/001584) eingereicht. Bei der Diskussion der Verwertungsinteressen im projektbegleitenden Ausschuss wurde deutlich, dass die dort vertretenen Firmen an einer Übernahme der Schutzrechte derzeit nicht interessiert sind. Die DECHEMA wird die Patentanmeldung nur in Deutschland sowie in Indien weiter verfolgen.

## **9 Projektförderung**

Das Forschungsprojekt wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen – Otto von Guericke e.V. (AiF) unter der Projektnummer AiF-14872 BG/1 gefördert.

## 10 Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1.1-1: Regionaler  $H_2O_2$ -Verbrauch für 2008 [2]. 6
- Abb. 1.2-1: Vereinfachtes Reaktionsschema der direkten Oxidation von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid. 6
- Abb. 1.3-1: Schematische Darstellung des Konzeptes des katalytischen Membrankontaktors. 10
- Abb. 3.1-1: Regelungskonzept für den kontinuierlichen Betrieb: (1) Sättiger, (2) Flussmesser, (3) Membranmodul, (4) Entspannungsventil, (5) Separator Gas/Flüssigkeit, (6) Micro-GC zur Gasphasenanalyse, (7) Hubkolbenpumpe, (8) Regelventil, (9) Produktbehälter, (10) Vorlagebehälter, (11) HPLC-Pumpe. 13
- Abb. 3.1-2: FIA - Apparatur: (1) Pumpe für die Probe; (2) Umschaltventil; (3) Mikromischer; (4) Pumpe für das Ti-Reagenz; (5) Verweilstrecke; (6) Detektor. 15
- Abb. 3.1-3: Direkte Kalibrierung des UV-Detektors für verschiedene Konzentrationen des  $H_2O_2$ /Ti-Komplexes. a/ Kompletter Messbereich; b/ Linearer Bereich unter 1000 mV Signalhöhe. 17
- Abb. 3.1-4: Messung mit dem FIA-System für eine Farbstoffkonzentration von  $2,57 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 10 m Verweilstrecke,  $0,9 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  Volumenstrom und 5  $\mu\text{L}$  Probe. Peakfläche  $A_V = 474,26 \pm 1,25 \text{ mV min}$ . 18
- Abb. 3.1-5: Messungen zur Bestimmung des Korrekturfaktors  $f_{dev}$  für das Probenvolumen. Experimente für vier FIA-Konfigurationen: ohne Verweilstrecke, 6 m, 10 m und 20 m Verweilstrecke.  $\dot{V} = 1 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $f_{det} = (5,09 \pm 0,08) \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ mV}^{-1}$ . 19
- Abb. 3.1-6: Kontrolle der Kalibrierung des FIA-Systems mit  $H_2O_2$ -Standardlösungen für vier FIA-Konfigurationen: ohne Verweilstrecke, 6 m, 10 m und 20 m Verweilstrecke.  $\dot{V} = 1 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $f_{det} = (5,09 \pm 0,08) \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ mV}^{-1}$ ,  $f_{dev} = 1,66$ . 20
- Abb. 3.2-1: Reaktion von Phenol und Formaldehyd zu Phenolharzmonomer als Grundbaustein der Polymerisation. 22
- Abb. 3.2-2: Schematische Darstellung der Präparation kohlenstoffinfiltrierter Proben mit Phenolharz als Precursor. 23
- Abb. 3.2-3: Porengrößenverteilung für unterschiedlich mit Kohlenstoff infiltrierte  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Proben (Hg-Porosimetrie). 23
- Abb. 3.2-4: Offene Porosität und spezifische Porenoberfläche für unterschiedlich mit Kohlenstoff infiltrierte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben (Hg-Porosimetrie). 24
- Abb. 3.2-5: Adsorptionsisothermen einer uninfiltrierten und einer infiltrierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe. 24
- Abb. 3.2-6: Viskosität von Phenolharzlösungen als Funktion des Phenolharzanteiles. 25

<i>Abb. 3.2-7: Bruchstück einer mit 2,5%iger Phenolharzlösung infiltrierten und pyrolysierten Membranprobe.</i>	26
<i>Abb. 3.2-8: Kohlenstoffbeladung und N<sub>2</sub>-Permeanz für kohlenstoffinfiltrierte Membranen als Funktion des Phenolharzanteiles der Infiltrationslösung (gefüllte Symbole: Einfachinfiltration, leere Symbole: doppelte Infiltration).</i>	26
<i>Abb. 3.2-9: Mit stark verdünnter Phenolharzlösung infiltrierte Keramikmembran nach der Pyrolyse.</i>	27
<i>Abb. 3.2-10: Vernetzung des linearen Polyesters mit Styrol zum Duroplasten.</i>	27
<i>Abb. 3.2-11: Verfahrensschema zur Kohlenstoffabscheidung auf Polyesterbasis in keramischen Membranen.</i>	28
<i>Abb. 3.2-12: N<sub>2</sub>-Permeanz von auf Polyesterbasis karbonisierten Keramikmembranen als Funktion der Säurezahl bei der Polyesterkondensation.</i>	28
<i>Abb. 3.2-13: Mit Polyester infiltrierte Membranprobe nach der Pyrolyse.</i>	29
<i>Abb. 3.2-14: Verfahrensschema zur Kohlenstoffabscheidung durch Pyrolyse des Binderanteils im keramischen Schlicker.</i>	29
<i>Abb. 3.2-15: N<sub>2</sub>-Permeanz von oxidisch bzw. unter inerten Bedingungen gesinterter <math>\alpha</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik.</i>	30
<i>Abb. 3.2-16: N<sub>2</sub>-Permeation mit HIM-hydrophilierten und nicht hydrophilierten, kohlenstoffinfiltrierten Membranen.</i>	30
<i>Abb. 3.2-17: Benetzungswinkel von kohlenstoffinfiltrierten Keramikproben, die bei unterschiedlichen Temperaturen nachbehandelt wurden.</i>	31
<i>Abb. 3.2-18: Schichtaufbau eines keramischen Trägers mit optimierter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Membranschicht mit 100 nm Porendurchmesser (REM-Aufnahme).</i>	32
<i>Abb. 3.2-19: Extrusion keramischer Träger in Mehrkanalgeometrie.</i>	33
<i>Abb. 3.2-20: Gesinterte keramische Trägerrohre in 7- und 19-Kanalgeometrie.</i>	33
<i>Abb. 3.2-21: N<sub>2</sub>-Permeanz und Kohlenstoffbeladung für zwei 250 mm lange Membranproben in 19-Kanalgeometrie.</i>	35
<i>Abb. 3.2-22: Kohlenstoffinfiltrierte keramische Kapillaren.</i>	35
<i>Abb. 3.2-23: Apparatur zur Beschichtung asymmetrischer keramischer Rohrmembranen mit innen liegender feinporiger Schicht.</i>	37
<i>Abb. 3.2-24: Einkanal-Membranen aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (links) und TiO<sub>2</sub> (rechts) beschichtet mit der Pd-Acetat-Methode.</i>	41
<i>Abb. 3.2-25: TEM-Aufnahmen von Pd-beschichteten Membranen: Links - unbehandelte <math>\alpha</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Membran; Rechts - kohlenstoffinfiltrierte Membran.</i>	42

- Abb. 3.2-26: Pd-Verteilung längst einer Pd/C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Membran: gemessen mit AAS und bestimmt durch Wägung (gestrichelte Linie) bzw. aus der Menge an verbrauchter Beschichtungslösung (durchgezogene Linie). 42
- Abb. 3.2-27: ESMA-Profile der radialen Pd-Verteilung. Oben: Membran aus reinem  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gemessen von allen vier Seiten des Kanals (4 Scans). Unten: kohlenstoffinfiltrierte  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Membran präpariert mit a/ 20% Harzlösung, b/ 1 bis 3 % Harzlösung, die Signale sind über die vier Scans gemittelt. 43
- Abb. 3.2-28: REM-Aufnahmen der beiden Membran-Typen: Links – unbehandelte  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Membran, feinporige Schicht; Rechts - kohlenstoffinfiltrierte Membran (20% Harzlösung), feinporige Schicht. 44
- Abb. 3.2-29: Apparatur zur Pd-Abscheidung bei Forschungsstelle 2. 45
- Abb. 3.2-30: Gravimetrisch bestimmte Pd-Beladung sowie durch EDX bestimmter Pd-Anteil in der Membranschicht für 250 mm lange Einkanalrohre. 46
- Abb. 3.2-31: N<sub>2</sub>-Permeation für Pd-imprägnierte Membranproben 46
- Abb. 3.2-32: Bruchaufnahme (REM) und Pd-Verteilung (EDX) einer Pd-infiltrierten keramischen Membran (250 mm Länge, Phenolharz, hydrophil). 47
- Abb. 3.2-33: HREM-Aufnahme von Pd-Partikeln in den Poren einer 100 nm  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Membran mit Kohlenstoffbeschichtung (Phenolharz, hydrophil). 47
- Abb. 3.2-34: TEM-Aufnahme und Elektronenbeugungsbild von Pd-Partikeln in den Poren einer 100 nm  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Membran mit Kohlenstoffbeschichtung (Phenolharz, hydrophil). 48
- Abb. 3.2-35: Keramische 7-Kanal- (links) und 19-Kanalrohre (rechts) aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichtet mit der Pd-Acetat Methode. 49
- Abb. 3.2-36: Mit ESMA bestimmte radiale Pd-Profile für eine: a/ 7-Kanal-Membran aus  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 25 cm Länge, die Signale sind gemittelt über die vier Scans; b/ 19-Kanal-Membran aus  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 25 cm Länge, die Signale sind gemittelt über Scan 2 und Scan 4. 50
- Abb. 3.2-37: Anlage zur Pd-Abscheidung bei Forschungsstelle 2 mit Modul zur Aufnahme von Mehrkanalrohren. 51
- Abb. 3.2-38: N<sub>2</sub>-Permeanz und Pd-Beladung für ein 250 mm langes Mehrkanalrohr aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Kohlenstoffbeschichtung (Phenolharz, hydrophob). 51
- Abb. 3.2-39: Unbeschichtetes und mit Pd imprägnierte 19-Kanalrohre aus TiO<sub>2</sub>. 52
- Abb. 3.2-40: N<sub>2</sub>-Permeanz und Pd-Beladung für ein 250 mm langes Mehrkanalrohr aus TiO<sub>2</sub> ohne Kohlenstoffbeschichtung. 52

- Abb. 3.2-41: Radiale Pd- und Au-Profile mittels ESMA nach einer bimetallischen Beschichtung auf einer  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Membran (1-Kanal,  $l = 10$  cm),  $m(\text{Pd}) = 15,1$  mg,  $m(\text{Au}) = 5,2$  mg. 54
- Abb. 3.3-1: Semibatch-Experiment zur  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Direktsynthese mit dem Katalysator 2%Pd/TiO<sub>2</sub>-MJ. Bedingungen:  $m_{\text{kat}} = 0,97$  g,  $P_{\text{total}} = 60$  bar,  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2 = 8/27/85$ , 1,2L MeOH, 13,75 mg L<sup>-1</sup> NaBr, 0,03 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 56
- Abb. 3.3-2: Vergleich zwischen Experiment (geöffnete Symbole) und Simulation (durchgezogene Linien) für den Konzentrationsverlauf (a/) und den Druckverlauf (b/) bei einem Experiment zur  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Direktsynthese im Batch-Betrieb mit dem selbst präparierten Pulverkatalysator 0,5%Pd/1%C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bedingungen: Lösungsmittel 300 mL MeOH mit 0,03 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 15 mg L<sup>-1</sup> NaBr als Zusätze, Temperatur = 13°C, Gesamtdruck = 60,6 bar, Partialdrücke  $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2 = 44,4/12,7/3,5$  bar ( $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2 = 73,2/21/5,8$  Vol. %),  $m_{\text{kat}} = 0,506$  g,  $m_{\text{Pd}} = 2,53$  mg, Reaktionszeit = 1 Stunde. 59
- Abb. 3.3-3: Arrhenius-Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung. 59
- Abb. 3.3-4: Arrhenius-Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Hydrierung. 60
- Abb. 3.3-5: Arrhenius-Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Hauptreaktion ( $\text{H}_2\text{O}_2$ -Synthese) sowie der konkurrierenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Bildung. 60
- Abb. 3.3-6: Berechnete  $\text{H}_2$ -Konzentration im Membrankanal. Druck im Sättiger: 50 bar, Druck in der Membran: 55 bar, Flüssigkeitsdurchsatz: = 50 ml/min, Gasdurchsatz ( $\text{H}_2$ , Sättiger) = 100 ml/min, a/ leerer Membrankanal, b/ Membrankanal gefüllt mit 0,5 mm Glasperlen. 62
- Abb. 3.3-7:  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Direktsynthese mit katalytisch aktiven Membranen in MeOH: a/ Pd/TiO<sub>2</sub>-T3,  $\text{H}_2/\text{N}_2 = 20/80$ ,  $P_{\text{H}_2/\text{N}_2} = 55$  bar,  $P_{\text{O}_2} = 58$  bar,  $F = 20$  ml min<sup>-1</sup>; b/ PdAu/TiO<sub>2</sub>-T4,  $\text{H}_2/\text{N}_2 = 20/80$ ,  $P_{\text{H}_2/\text{N}_2} = 50$  bar,  $P_{\text{O}_2} = 52$  bar,  $F = 20$  ml min<sup>-1</sup>. 63
- Abb. 3.3-8:  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Direktsynthese mit der Membran Pd/TiO<sub>2</sub>-T3 (17,7 mg Pd) und einem zusätzlich eingebauten Katalysatorfestbett mit 0,5%Pd/TiO<sub>2</sub>-Pulver (11 mg Pd). Bedingungen: Medium MeOH,  $\text{H}_2/\text{N}_2 = 20/80$ ,  $P_{\text{H}_2/\text{N}_2} = 50$  bar,  $P_{\text{O}_2} = 55$  bar,  $F = 6,5$  ml min<sup>-1</sup>,  $m_{\text{Pd}} = 28,7$  mg. 64
- Abb. 3.3-9:  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Direktsynthese in einfachem Durchgang mit eingebauten Glasperlen ( $d = 0,5$  mm) und  $\text{H}_2\text{O}$  als Lösungsmittel: a/TiO<sub>2</sub>-T7 Membran,  $F = 1$  ml min<sup>-1</sup>,  $\text{H}_2/\text{N}_2 = 10/90$ ,  $P_{\text{H}_2/\text{N}_2} = 50$  bar,  $P_{\text{O}_2} = 56$  bar; b/ TiO<sub>2</sub>-T7 Membran,  $F = 10$  ml min<sup>-1</sup>,

$H_2/N_2 = 30/70$ ,  $P_{H_2/N_2} = 50$  bar,  $P_{O_2} = 57$  bar; c/  $TiO_2$ -T2 Membran,  $F = 35$  ml  $min^{-1}$ ,  
 $H_2/N_2 = 33/67$ ,  $P_{H_2/N_2} = 30$  bar,  $P_{O_2} = 35$  bar; d/  $Al_2O_3$  Membran,  $F = 35$  ml  $min^{-1}$ ,  
 $H_2/N_2 = 33/67$ ,  $P_{H_2/N_2} = 30$  bar,  $P_{O_2} = 35$  bar. 65

Abb. 3.3-10:  $H_2O_2$ -Direktsynthese in einfachem Durchgang mit eingebauten Glasperlen ( $d = 0,5$  mm) und MeOH als Lösungsmittel: a/ Geöffnete Symbole – Pd/C- $Al_2O_3$  Membran,  $F = 8$  ml  $min^{-1}$ ,  $H_2/N_2 = 30/70$ ,  $P_{H_2/N_2} = 50$  bar,  $P_{O_2} = 54,5$  bar; b/ Gefüllte Symbole – Pd/ $TiO_2$ -T7 Membran,  $F = 13$  ml  $min^{-1}$ ,  $H_2/N_2 = 30/70$ ,  $P_{H_2/N_2} = 50$  bar,  $P_{O_2} = 54$  bar. 66

Abb. 3.3-11:  $H_2O_2$ -Direktsynthese mit der Membran Pd/ $TiO_2$ -7 in MeOH im Kreislaufmodus. Die Membran ist mit 0,5 mm Glasperlen gefüllt.  $P_{H_2/N_2} = 50$  bar,  $H_2/N_2 = 30/70$ ,  $P_{O_2} = 54,5$  bar,  $F = 5$  ml  $min^{-1}$ . 67

Abb. 3.3-12:  $H_2O_2$ -Direktsynthese mit einer 19-Kanal Membran Pd/ $TiO_2$ , im Kreislaufmodus, mit eingebauten Glasperlen ( $d = 0,5$  mm) und MeOH (1,3 L + 0,03 Mol  $L^{-1}$   $H_2SO_4$  + 15 mg  $L^{-1}$  NaBr) als Lösungsmittel: a/  $F = 50$  ml  $min^{-1}$ ,  $H_2/N_2 = 30/70$ ,  $P_{H_2/N_2} = 50$  bar,  $P_{O_2} = 52,2$  bar, mPd = 114 mg; b/  $F = 100$  ml  $min^{-1}$ ,  $H_2/N_2 = 30/70$ ,  $P_{H_2/N_2} = 50$  bar,  $P_{O_2} = 52$  bar, mPd = 114 mg. 68

Abb. 3.3-13: Geschwindigkeitsprofile der Strömung in einer 7-Kanal-Membran: a/ Messung für den mittleren Kanal (Nr. 7) in fünf verschiedenen Ebenen - von der Mitte (Ebene 1) zum Rand (Ebene 5); b/ Messung für drei Kanäle 1, 7 und 4, durch die Mitte. 70

Abb. 3.4-1:  $N_2$ -Permeanz und Kohlenstoffbeladung für zwei 0,5 m lange 19-Kanalrohre. 71

Abb. 3.4-2:  $N_2$ -Permeanz und Pd-Beladung für ein 0,5 m lange 19-Kanalrohre. 72

Abb. 3.4-3: 19-Kanalrohre der Länge 0,25 m und 0,5 m nach Kohlenstoffabscheidung und Pd-Imprägnierung (links) sowie Bruchfläche eines 19-Kanalrohres mit EDX-Messpunkten (rechts). 72

Abb. 3.4-4: REM-Aufnahmen und EDX-Mapping der Pd-Verteilung am Innenkanal (links) und Außenkanal (rechts) einer 19-Kanalgeometrie. 73

## 11 Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1.3-1: Zusammenfassung der Ergebnisse der Vorarbeiten zur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Direktsynthese mit katalytischen Membranen .....</i>	<i>11</i>
<i>Tabelle 3.2-1: Präparierte katalytische Membranen (Einkanal) mit abgeschiedener Pd-Menge .....</i>	<i>41</i>
<i>Tabelle 3.2-2: Präparierte katalytische Membranen (Mehrkanal) mit abgeschiedener Pd-Menge. ....</i>	<i>48</i>
<i>Tabelle 3.3-1: Selbst präparierte Trägerkatalysatoren mit charakteristischen Eigenschaften und Art der durchgeführten Experimente zur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Direktsynthese. ....</i>	<i>55</i>
<i>Tabelle 3.3-2: Ergebnisse der Experimente zur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Direktsynthese mit Träger-Katalysatoren. ....</i>	<i>57</i>
<i>Tabelle 3.3-3: Zusammenfassung der kinetischen Parameter – Aktivierungsenergien E<sub>A</sub> und Stossfaktoren k<sub>0</sub>. ....</i>	<i>60</i>
<i>Tabelle 3.3-4: Präparierte katalytisch aktive Membranen mit abgeschiedener Aktivmetallmenge .....</i>	<i>62</i>
<i>Tabelle 3.4-1: Pd-Anteil an verschiedenen Messpunkten der 19-Kanalgeometrie.....</i>	<i>73</i>
<i>Tabelle 3.4-2: Vergleich der Membranflächen für unterschiedliche Membrangeometrien. ...</i>	<i>74</i>



## 12 Literaturverzeichnis

- [1] Goor G., Kunkel W. and O. Weiberg, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A13, VCH Weinheim, 1989, 443–466.
- [2] Chemical Week Magazine, „Hydrogen peroxide“, 27 June 2007.
- [3] Schlag S., Glauser J. and K. Yokose, „Hydrogen peroxide“, SRI Consulting, Report, February 2009.
- [4] Basse C. and B. Jaeger, „Direktsynthese erschliesst völlig neue Märkte“, Elements, Evonik-Degussa ScienceNewsletter, 17, 2006, 4–7.
- [5] Samanta C., „Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: An overview of recent developments in the process“, Applied Catalysis A: General, 350, 2008, 133-149.
- [6] Edwards J. and G. Hutchings, “Palladium and Gold-Palladium catalysts for the direct synthesis of hydrogen peroxide”, Angewandte Chemie International Edition, 47, 2008, 9192-9198.
- [7] Choudhary V. R., Samanta C. and T.V.Choudhary, “Direct oxidation of H<sub>2</sub> to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Pd-based catalysts: Influence of oxidation state, support and metal additives”, Applied Catalysis A: General, 308, 2006, 128–133.
- [8] Samanta C. and V. R.Choudhary, “Direct Oxidation of H<sub>2</sub> to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst under ambient conditions: Influence of halide ions added to the catalyst or reaction medium”, Applied Catalysis A: General, 326, 2007, 28-36.
- [9] Choudhary V. R., Samanta C. and P.Jana, “Formation from direct oxidation of H<sub>2</sub> and destruction by decomposition/hydrogenation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Pd/C catalyst in aqueous medium containing different acids and halide ions”, Applied Catalysis A: General, 317, 2007, 234-243.
- [10] Samanta C. and V. R.Choudhary, “Direct formation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> and decomposition/hydrogenation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in aqueous acidic reaction medium over halide containing Pd/SiO<sub>2</sub> catalytic system”, Catalysis Communications, 8, 2007, 2222-2228.
- [11] Choudhary V. R., Samanta C. and T.V.Choudhary, “Influence of nature/concentration of halide promoters and oxidation state on the direct oxidation of H<sub>2</sub> to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Pd/ZrO<sub>2</sub> catalyst in aqueous acidic medium”, Catalysis Communications, 8, 2007, 1310-1316.
- [12] Samanta C. and V.R.Choudhary, “Direct synthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over Pd/H-beta catalyst in an aqueous acidic medium: Influence of halide ions present in the catalyst or reaction medium on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation”, Catalysis Communications, 8, 2007, 73-79.

- [13] Choudhary V.R., Samanta C. and P.Jana, "Decomposition and/or hydrogenation of hydrogen peroxide over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in aqueous medium: Factors affecting the rate of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destructions in presence of hydrogen", *Applied Catalysis A: General*, 332, 2007, 70-78.
- [14] Samanta C. and V.R.Choudhary, "Direct synthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> and decomposition/hydrogenation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in an aqueous acidic medium over halide-modified Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 330, 2007, 23-32.
- [15] Choudhary V. R., Ingole Y. I, Samanta Ch. and P.Jana, "Direct oxidation of Hydrogen to hydrogen peroxide over Pd (or PdO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in aqueous reaction medium: influence of different acids and halide anions in reaction medium on formation and destruction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46 (25), 2007, 8566 -8573.
- [16] Choudhary V. R. and P. Jana, "Direct oxidation of H<sub>2</sub> to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Br and F-promoted Pd/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in aqueous acidic medium: Influence of the concentration of Br and F and the method of incorporation of the two halogens in the catalyst on their beneficial synergetic effect on the net H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation", *Applied Catalysis A: General*, 329, 2007, 79-85.
- [17] Edwards J., Thomas A., Solsona B., Landon Ph., Carley A. and G. Hutchings, "Comparison of supports for the direct synthesis of hydrogen peroxide from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> using Au-Pd catalysts", *Catalysis Today*, 122, 2007, 397-402.
- [18] Li G., Edwards J., Carley A. and G.J Hutchings, "Direct synthesis of hydrogen peroxide from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> and in situ oxidation using zeolite-supported catalysts", *Catalysis Communications*, 8, 2007, 247-250.
- [19] Li G., Edwards J., Carley A. and G.J.Hutchings "Direct synthesis of hydrogen peroxide from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> using zeolite-supported Au-Pd catalysts", *Catalysis Today*, 122, 2007, 361-364.
- [20] Edwards J., Carley A., Herzing A., Kiely C. and Hutchings G., "Direct synthesis of hydrogen peroxide from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> using supported Au-Pd catalysts", *Faraday Discussions*, 138, 2008, 225-239.
- [21] Edwards J., Thomas A., Carley A., Herzing A., Kiely C. and G. Hutchings, "Au-Pd supported nanocrystals for the direct synthesis of hydrogen peroxide", *Green Chemistry*, 10, 2008, 388-394.
- [22] Ntainjua E., Edwards J., Carley A., Lopez-Sanchez J., Moulijn J., Herzing A., Kiely C. and G. Hutchings, "The role of the support in achieving high selectivity in the direct formation of hydrogen peroxide", *Green Chemistry*, 10, 2008, 1162-1169.
- [23] Nomura Y., Ishihara T., Hata Y., Kitawaki K., Kaneko K. and H. Matsumoto, "Nanocolloidal Pd-Au as catalyst for the direct synthesis of hydrogen peroxide from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>", *ChemSusChem*, 1, 2008, 619-621.

- [24] Menegazzo F., Burti P., Signoretto M., Manzoli M., Vankova S., Boccuzzi F., Pinna F. and G. Strukul, "Effect of the addition of Au in zirconia and ceria supported Pd catalysts for the direct synthesis of hydrogen peroxide", *Journal of Catalysis*, 257, 2008, 369-381.
- [25] Liu Q., Bauer J., Schaak R. and J. Lunsford, "Direct synthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over Pd-Pt/SiO<sub>2</sub> bimetallic catalysts in a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ethanol system", *Applied Catalysis A: General*, 339, 2008, 130-136.
- [26] Haas T., Stochniol G. and J. Rollmann, "Direct synthesis of hydrogen peroxide and integration thereof into oxidation processes", Degussa AG., US 7 005 528 B2, 2006.
- [27] Haas T., Stochniol G. and R. Jahn, "Process for the direct synthesis of hydrogen peroxide", Degussa AG., US 7 241 908 B2, 2007.
- [28] Fischer M. and T. Butz, "Method for producing catalysts consisting of metal of the platinum group by means of electroless deposition and the use thereof for the direct synthesis of hydrogen peroxide", BASF AG., US 7 070 757 B2, 2006.
- [29] Paparatto G. et al, "Direct synthesis of hydrogen peroxide in a multicomponent solvent system", ENI S.p.A., Polimeri S.p.A., US 7 105 142 B2, 2006.
- [30] Paparatto G. et al, "Catalyst and process for the direct synthesis of hydrogen peroxide", ENI S.p.A., Enichem S.p.A., US 7 122 501 B2, 2006
- [31] Paparatto G. et al, "Catalyst and process for the direct synthesis of hydrogen peroxide", ENI S.p.A., Polimeri S.p.A., EP 1 160 196 B1, 2007
- [32] Abate S., Melada S., Centi G., Perathoner S., Pinna F. and F. Frusteri, "Enhanced stability of catalytic membranes based on a porous thin Pd film on a ceramic support by forming a Pd-Ag interlayer", *Catalysis Today*, 118, 2006, 189-197.
- [33] Abate S., Melada S., Centi G., Perathoner S., Pinna F. and G. Strukul, "Performances of Pd-Me (Me = Ag, Pt) catalysts in the direct synthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on catalytic membranes", *Catalysis Today*, , 117, 2006, 193-198.
- [34] Wang L., Bao S., Yi J., He F. and Z. Mi, "Preparation and properties of Pd-Ag composite membrane for the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen", *Applied Catalysis B: Environmental*, 79, 2008, 157-162.
- [35] Inoue T., Schmidt M. and K. F. Jensen, "Microfabricated multiphase reactors for the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46, 2007, 1153-1160.
- [36] Voloshin Y., Halder R. and A. Lawal, "Kinetics of hydrogen peroxide synthesis by direct combination of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in a microreactor", *Catalysis Today*, 125, 2007, 40-47.
- [37] Wang X., Nie Y., Lee J. and S. Jaenicke, "Evaluation of multiphase microreactors for the direct formation of hydrogen peroxide", *Applied Catalysis A*, 317, 2007, 258-265.
- [38] Maehara S., Taneda M. and K. Kusakabe, "Catalytic synthesis of hydrogen peroxide in microreactors", *Chemical Engineering Research and Design*, 86, 2008, 410-415.

- [39] Sethi D., Dada E., Hammack K. and X. Zhou, "Auto-oxidation production of hydrogen peroxide via oxidation in a microreactor", FMC Corporation, US 0053892 A1, 2007.
- [40] Tonkovich A., Jarosch K. and D. Hesse, "Process for producing hydrogen peroxide using microchannel technology", Velocys Inc., US 7 029 647 B2, 2006.
- [41] Lawal A., Dada E., Lee W. and H. Pfeffer, "Process for the production of hydrogen peroxid efrom hydrogen and oxygen", Stevens Institute of Technology, FMC Corporation, US 0233695 A1, 2006.
- [42] Vanden Bussche K., Oroskar A., Bricker J., Nemeth L. and G. Towler, "Apparatus and process for the synthesis of hydrogen peroxide directly from hydrogen and oxygen", UOP LLC, US 7 115 192 B1, 2006.
- [43] Centi G., Dittmeyer R., Perathoner S. and M. Reif, „Tubular inorganic membrane reactors: advantages and performance in multiphase hydrogenation reactions“, Catalysis Today 79-80, 2003, 139.
- [44] Reif M. and R. Dittmeyer, "Porous, catalytically active ceramic membranes for gas–liquid reactions: a comparison between catalytic diffuser and forced through flow concept“, Catalysis Today, 82, 2003, 3-14.
- [45] Dittmeyer R. and K. Svajda, „Novel Eco-efficient Oxidation Processes based on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Synthesis on Catalytic Membranes“, Abschlussbericht, 2005, The Commission of the European Communities, Contract No: G5RD-CT2002-00678
- [46] Dittmeyer R. and M. Reif, „Verfahren zur Beschichtung eines Substrats“, PCT/DE2004/000390, DECHEMA e.V., 16. September 2004.
- [47] Pashkova A., Svajda K. and R. Dittmeyer, „Direct synthesis of hydrogen peroxide in a catalytic membrane contactor“, Chemical Engineering Journal, 139, 2008, 165-171.
- [48] Urbanczyk D., „Keramische Membranen für die Katalyse: Evaluierung des Potentials katalytisch aktiver Membranen im katalytischen Diffusor und Porendurchflussreaktor für schnelle Feststoff-katalysierte Gas/Flüssig Reaktionen am Beisüiel der Hydrierung von  $\alpha$ -Methylstyrol“, Dissertation, Shaker Verlag , ISBN 978-3-8322-7507-5, Universität Erlangen-Nürnberg, 2008.
- [49] Pashkova A., Svajda K., Black G. and R. Dittmeyer, „Automated system for spectrophotometric detection of liquid phase hydrogen peroxide for concentrations up to 5% w/w“, Review of Scientific Instruments, 80, 2009, 055104.
- [50] O’Sullivan W. and M. Tyree, "The kinetics of complex formation between Ti(IV) and hydrogen peroxide", International Journal of Chemical Kinetics, 39, 2007, 457-461.
- [51] Reif M. and Dittmeyer R., „Verfahren zur Beschichtung eines Substrates“, DECHEMA e.V., EP 1599613, 2006.

- [52] Reif M. and R. Dittmeyer, "Porous, catalytically active ceramic membranes for gas-liquid reactions: a comparison between catalytic diffuser and forced through flow concept", *Catalysis Today*, 82, 2003, 3-14.
- [53] Dittmeyer R., R uth W., Jusek M., „Entwicklung und Einsatz katalytisch aktiver, poröser keramischer Membranen zur reduktiven Dehalogenierung aliphatischer und aromatischer, chlorierter Kohlenwasserstoffe in Wasser“, Abschlussbericht, AiF-Forschungsvorhaben F 432, AiF-Nr. 13603 N, 2006.