

# **Nutzung der Dehydrierung von Methylcyclohexan in mikrostrukturierten Membranreaktoren zur Energiespeicherung**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte  
DISSERTATION

von  
Dipl.-Ing. Heike Kreuder  
aus Gifhorn

Referent: Prof. Dr.-Ing. Roland Dittmeyer

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Georg Schaub

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Mai 2017



## Danksagung

Der wesentliche Teil der vorliegenden Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) in der Zeit von Februar 2010 bis Februar 2014. An dieser Stelle gilt mein Dank allen Beteiligten, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Insbesondere danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Roland Dittmeyer für die Möglichkeit, dieses herausfordernde Thema zu bearbeiten. Seine fachlichen Anregungen in Diskussionen sowie die präzise Korrektur dieser Arbeit waren eine wertvolle Hilfe für mich.

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Georg Schaub möchte ich mich für die Übernahme des Korreferates bedanken, obwohl sein Ruhestand bereits begonnen hat.

Ein sehr herzlicher Dank geht an meinen Gruppenleiter Prof. Dr.-Ing. Peter Pfeifer: Mit seiner pragmatischen Vorgehensweise hat er mir nicht nur einen sehr unkomplizierten Einstieg am IMVT ermöglicht, sondern auch geeignete Rahmenbedingungen für das Gelingen dieser Arbeit nach meiner aktiven Zeit am Institut geschaffen. Er stand mir stets mit seinem Rat u.a. bei experimentellen Fragestellungen und der Veröffentlichung der Ergebnisse zur Seite.

Diese Arbeit wurde von der Helmholtz-Gesellschaft im Rahmen des „SOLCHEM“-Projektes gefördert. Allen beteiligten Doktoranden danke ich für die sehr gute Kooperation, darunter meinem Nachfolger Martin Cholewa, der mich tatkräftig auf den letzten Metern der experimentellen Phase unterstützte. Weitere wertvolle experimentelle Hilfe bekam ich von folgenden Studien- und Diplomarbeitern, Praktikanten und Hiwis: Fabian Görlich, Christian Müller, Andrew Milne, Ernesto Simon, Jonas Meier und Victor Farneze.

Den Mitgliedern der Helmholtz-Graduiertenschule „Energy-Related Catalysis“ möchte ich für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen und Anregungen danken, insbesondere Stephanie Renz für die Messung der TGA und TPR sowie Maria Buchholz für die Messung der UHV-XPS. Ein großer Dank geht an Uta Gerhards, Florian Messerschmidt und Manfred Zürcher für die Anfertigung von unzähligen ESMA- und REM-Aufnahmen. Für die fachliche Unterstützung bei der Raman-Spektroskopie möchte ich mich bei Stefan Heissler und Christine Fräulin und für die Durchführung der ICP-OES bei Thomas Bergfeldt bedanken. Allen Mitarbeitern des IMVTs danke ich für vier Jahre gute Zusammenarbeit, die freundliche Atmosphäre und große Hilfsbereitschaft. Auf Basis eines großen Erfahrungsschatzes habt ihr mir die Welt der kleinen Kanäle nähergebracht.

An letzter Stelle geht ein riesengroßer Dank an meine Freunde und Familie. Eure Motivation beim Zusammenschreiben und die vielen Hinweise bei der Korrektur waren großartig. Meine Eltern unterstützten mich insbesondere zum Ende dieser Arbeit und glaubten stets an mein Vorhaben.

---

Inhalte dieser Arbeit wurden teilweise bereits veröffentlicht:

Heike Kreuder, Christian Müller, Jonas Meier, Uta Gerhards, Roland Dittmeyer, Peter Pfeifer:

*Catalyst development for the dehydrogenation of MCH in a microstructured membrane reactor - for heat storage by a Liquid Organic Reaction Cycle,*

Catalysis Today 242, **2015**, 211-220.

Heike Kreuder, Tim Böltken, Martin Cholewa, Jonas Meier, Peter Pfeifer, Roland Dittmeyer:

*Heat storage by the dehydrogenation of methylcyclohexane - Experimental studies for the design of a microstructured membrane reactor,*

International Journal of Hydrogen Energy 41, **2016**, 12082-12092.

## Kurzfassung

In einem Kreislauf aus Hydrierung und Dehydrierung können flüssige organische Hydride (LOH) zur Speicherung von Energie aus fluktuierenden erneuerbaren Quellen genutzt werden. Das Speichermedium LOH wie z.B. Methylcyclohexan eignet sich hervorragend für die Entwicklung neuartiger Energiespeichersysteme, da es sowohl für die Speicherung von Wasserstoff als auch von Wärme verwendet werden kann. Für das Konzept der Wasserstoffspeicherung, welches unter der Abkürzung LOHC (Liquid Organic Hydrogen Carrier) bekannt ist, werden bevorzugt LOH mit geringer Reaktionsenthalpie ausgewählt. Die vorliegende Arbeit bezieht sich hingegen auf das stationäre Konzept der Wärmespeicherung mit dem Namen LORC (Liquid Organic Reaction Cycle), bei dem vorzugsweise LOH mit hoher Reaktionsenthalpie eingesetzt werden.

In dieser Arbeit wird eine Machbarkeitsstudie zur endothermen Dehydrierung von Methylcyclohexan als kompaktes Element des Wärmespeicherkonzeptes LORC vorgestellt. Die Dehydrierung wurde in einem mikrostrukturierten Reaktor untersucht, der eine effiziente Wärmeübertragung ermöglicht. Die Integration einer *Pd*-Membran in den mikrostrukturierten Reaktor, welche mit der in-situ Abscheidung von reinem Wasserstoff einhergeht, wurde in einem neuartigen planaren Membran-Modul mit katalytischem Festbett umgesetzt. Im Zuge der experimentellen Entwicklung des mikrostrukturierten Membran-Moduls wurden Stützstrukturen direkt ober- und unterhalb der *Pd*-Membran eingefügt, um die mechanische Belastung an der Membran zu verringern.

Grundsätzliche Studien zum Katalysator wurden im mikrostrukturierten Klemmreaktor durchgeführt: Zu diesem Zweck wurden verschiedene Katalysatoren auf mikrostrukturierten Folien hergestellt. Der beste Katalysator für die Dehydrierung von Methylcyclohexan bestand aus der Aktivkomponente *Pt* und dem porösen Träger  $Al_2O_3$ . Die reproduzierbare Herstellung des Wandkatalysators und des Katalysatorpulvers wurde gezeigt. Bei der Herstellung des Wandkatalysators wurde die Beschichtungsmethode an die geringe Größe der Mikrokanäle angepasst, indem das Beschichtungswerkzeug, die Kanalgeometrie, die Trocknung und die Beladung mit Aktivkomponente genauer untersucht wurden. Die Katalysatoreigenschaften wurden schließlich detailliert diskutiert hinsichtlich Oberfläche, Verteilung der Aktivkomponente und Reproduzierbarkeit. Die getesteten Katalysatorschichten desaktivierten sehr schnell bei Umgebungsdruck im mikrostrukturierten Klemmreaktor. Auf der Katalysatoroberfläche wurde Kohlenstoff mit Hilfe der Raman-Spektroskopie nachgewiesen. Der Katalysator wurde anhand einer Oxidation und anschließender Reduktion unter milden Bedingungen regeneriert. Durch die Verwendung eines anderen Katalysatorträgers oder eines Bimetall-Katalysators war es nicht möglich, die Desaktivierung zu verhindern. Eine geringere Desaktivierungsgeschwindigkeit wurde bei einem höheren Druck im mikrostrukturierten Klemmreaktor beobachtet. Die Desaktivierung des Katalysatorpulvers wurde im gradientfreien Kreislaufreaktor untersucht; dabei wurde sie durch rückvermischten Wasserstoff gehemmt. Trotzdem fand auch hier die Bildung von Koks auf der Oberfläche des Katalysatorpulvers statt, welche schließlich mit Hilfe einer TGA bestimmt wurde.

In einem mikrostrukturierten Membranreaktor stehen diese beiden vorteilhaften Bedingungen - der hohe Druck und die Anwesenheit von  $H_2$  - in der Reaktionszone zur Verfügung: Bei einem Verzicht von Spülgas

---

liegt ein hoher  $H_2$ -Partialdruck entlang des gesamten Katalysators vor. Darum wurde die experimentelle Untersuchung der  $H_2$ -Abtrennung an der Membran ohne Spülgas und mit Betriebsparametern von bis zu 13 bar und 400 °C durchgeführt. Anhand der Experimente wurden eine hohe Reinheit des abgetrennten Wasserstoffs, die Verschiebung des Gleichgewichtes zur Produktseite hin und eine teilweise verhinderte Desaktivierung des Katalysators gezeigt. Dabei wurde die Abtrennung von  $H_2$  nicht durch die Bildung von Koks beeinflusst. Unter den getesteten Reaktionsbedingungen blieb die Stabilität der Membran auch nach mehreren Regenerationszyklen erhalten.

Anschließend wurden die Betriebsbedingungen im mikrostrukturierten Membran-Modul variiert und das Verhältnis zwischen Membranoberfläche und Katalysatormasse bestimmt. Diese Erfahrungswerte wurden für die Modellierung der Dehydrierung genutzt. Die Studie ergab, dass unter Verwendung eines katalytischen Festbettes die maximale Membran- und Katalysatornutzung mit einem optimalen Verhältnis von Membranfläche zu Katalysatormasse erzielt werden kann. Die im Modell berücksichtigte Aktivität des  $Pt/Al_2O_3$ -Katalysators wurde zuvor an die experimentellen Daten im Kreislaufreaktor angepasst. Mit dem erstellten Modell wurde eine Vergrößerung des Maßstabs und eine Vervielfältigung des Membran-Moduls in Bezug auf ein Wärmespeichersystem von 50 kW betrachtet. Dabei wurde die Membranfläche eines einzigen Prototyp-Moduls um den Faktor 200 vergrößert. Für eine effiziente Dehydrierung in dem Prototyp-Modul wurde ungefähr eine Energie von 200 W benötigt. Daraus folgte für das 50 kW-System eine Anzahl von 250 Prototyp-Modulen, die in fünf parallel zueinander geschalteten Stapeln aufgeteilt werden. Obwohl das 200 mm lange und breite Prototyp-Modul in der vorliegenden Arbeit nicht experimentell getestet wurde, zeigte die theoretische Betrachtung, dass das neuartige Konzept des planaren mikrostrukturierten Membran-Moduls für den Prozess der Dehydrierung geeignet ist.

## Abstract

Liquid organic hydrides (LOH) such as methylcyclohexane can act as energy storage from fluctuating renewable sources in a cycle of hydrogenation and dehydrogenation. As a storage medium LOH is able to store hydrogen or heat. Thus LOH is well suited for the development of innovative energy storage systems. The concept of hydrogen storage with a preferably low amount of reaction enthalpy is well known under the abbreviation of LOHC, Liquid Organic Hydrogen Carrier. The present work is focused on a stationary heat storage concept, which requires a high amount of reaction enthalpy in a so-called Liquid Organic Reaction Cycle (LORC).

In this work a feasibility study for heat storage by endothermic methylcyclohexane dehydrogenation as a compact system component in a LORC is presented. Therefore a microstructured reactor was used in order to supply reaction heat efficiently. The integration of a *Pd*-membrane into the microstructured reactor for in-situ pure hydrogen removal was implemented in a novel planar fixed-bed membrane module. Experimental progress in the combination of membranes in microstructured modules resulted in the addition of structured supports directly adjacent to the *Pd*-membrane to inhibit mechanical stress on the membrane foil.

Basic catalyst studies were performed in a microstructured reactor: for this purpose, different catalysts were prepared on microstructured foils. Most suitable for the application in dehydrogenation of methylcyclohexane were the active metal *Pt* and the porous support  $Al_2O_3$ . Catalyst coating and powder were produced with reproducible characteristics. The preparation method was adapted to small scale for microchannels in regard to coating-tool, channel geometry, drying method and loading of active species. Catalyst properties, i.e. surface area, distribution of catalytic active species and reducibility are discussed in detail.

During experimental study the catalyst coatings deactivated rapidly in the microstructured reactor at ambient pressure and carbon was found on the surface of the catalyst by Raman spectroscopy. The catalyst was regenerated by oxidation and reduction procedure under mild conditions. Deactivation could not be inhibited by different catalyst support or bimetal as active species. However, a decreased deactivation rate was observed at higher pressure level in the microstructured reactor. The deactivation of catalyst powder was studied in a gradientless recycle reactor. Catalyst deactivation could be partially prohibited by backmixing  $H_2$  in the gradientless recycle reactor. However, coke formation occurred on the catalyst powder too and was finally determined by TGA.

Both preferential conditions, high pressure and  $H_2$  in the reaction zone, are attained in a microstructured membrane reactor: in the absence of sweep gas a higher  $H_2$  partial pressure is present along the whole catalyst. Therefore, an experimental study on membrane separation performance was conducted without sweep gas and with operational parameters up to 13 bar and 400 °C. High purity of hydrogen recovery, the shift of equilibrium conditions to product side and partially prohibited catalyst deactivation were demonstrated. The separation of  $H_2$  was not influenced by coke formation. Stability of the *Pd*-membrane was obtained under reaction conditions and even with some catalyst regeneration cycles.

Subsequent variations of the reaction parameters in the microstructured membrane module were used to assess the ratio of membrane surface area to catalyst mass for modelling the dehydrogenation reaction. It was

---

found that maximum membrane and catalyst utilization could be achieved by an optimal ratio of membrane surface area to catalyst mass realized by catalytic fixed-bed. The activity of the  $Pt/Al_2O_3$ -catalyst was adapted to previous experimental data. With the objective of a  $50\text{ kW}$  heat storage system, the membrane surface area was enhanced by a factor of 200. An efficient dehydrogenation operation in a single prototype-module requires an energy consumption of about  $200\text{ W}$ . As a result, the number of prototype-modules in a  $50\text{ kW}$  storage system was about 250, partitioned into five parallel operating stacks. Even though the  $200\text{ mm}$  length and wide prototype-module was not tested experimentally in the present work, the theoretical examination of the novel concept of planar microstructured membrane module shows that it is suitable for dehydrogenation process.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Speicherung von Energie	1
1.2 Konzept der Wärmespeicherung im flüssigen organischen Reaktionszyklus (LORC)	3
1.3 Ziel der Arbeit	5
<b>2 Stand von Forschung und Technik bei der Dehydrierung von flüssigen organischen Hydriden</b>	<b>7</b>
2.1 Eigenschaften von flüssigen organischen Hydriden	7
2.2 Flüssige organische Hydride als Energiespeicher	9
2.2.1 Mobiler $H_2$ -Speicher	9
2.2.2 Kompakter Wärmespeicher	13
2.3 Innovative Prozesse und Reaktoren für die Dehydrierung von flüssigen organischen Hydriden	16
2.3.1 Prozessführung	16
2.3.2 Reaktorkonzepte	17
2.4 Dehydrierung von Methylcyclohexan	20
2.4.1 Thermodynamisches Gleichgewicht und Prozessbedingungen	20
2.4.2 Katalysatoren im Mikrokanal	22
2.4.3 Kinetik der Dehydrierung von Methylcyclohexan	23
2.4.4 Desaktivierung und Desaktivierungsgeschwindigkeit	28
2.5 Problemstellungen der aktuellen Studie	32
<b>3 Katalysatorentwicklung</b>	<b>35</b>
3.1 Katalysatorpräparation	35
3.1.1 Mikrostrukturfolien	36
3.1.2 $Pt/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysatorschicht (Kat 1 bis Kat 3)	36
3.1.3 $Pt/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysatorpulver (Kat 2)	37
3.1.4 $Pt-Sn/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysatorschicht (Kat 3)	38
3.1.5 $Pt/CeO_2-ZrO_2$ Katalysatorschicht (Kat 4)	39
3.1.6 Kommerzielle $Pt/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysatorschicht (Kat 5)	39
3.2 Einfluss und Anpassung der Herstellungsparameter (Kat 1 bis Kat 3)	39
3.2.1 Gel-Alterung	39
3.2.2 Beschichtungswerkzeuge, Metalloberfläche und Kanalgeometrie	41
3.2.3 Trocknung	45
3.2.4 $Pt$ -Beladung	45
3.2.5 Erhöhung der Trägermasse in den Mikrokanälen	46

3.3	Charakterisierung der Katalysatoren . . . . .	51
3.3.1	Katalysatorträger . . . . .	52
3.3.2	Verteilung der Aktivkomponente . . . . .	57
<b>4</b>	<b>Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Desaktivierung und die Regeneration der Katalysatoren . . . . .</b>	<b>65</b>
4.1	Reaktionstechnische Experimente . . . . .	65
4.1.1	Mikrostrukturierter Klemmreaktor . . . . .	65
4.1.2	Kreislaufreaktor Typ Berty . . . . .	66
4.1.3	Aufbau der Versuchsanlage . . . . .	67
4.1.4	Gasanalyse . . . . .	69
4.1.5	Versuchsdurchführung und Betriebsparameter im mikrostrukturierten Klemmreaktor und im Kreislaufreaktor . . . . .	69
4.1.6	Auswertung der Versuche . . . . .	71
4.2	Auswahl der Katalysatoren . . . . .	72
4.3	Desaktivierung im mikrostrukturierten Reaktor . . . . .	74
4.3.1	Stabilität des Katalysators . . . . .	75
4.3.2	Koksbildung an der Katalysatorschicht . . . . .	75
4.3.3	Variation der Betriebsparameter . . . . .	79
4.4	Desaktivierung im Kreislaufreaktor . . . . .	82
4.4.1	Variation der Temperatur . . . . .	82
4.4.2	Koksbildung am Katalysatorpulver . . . . .	82
4.5	Regeneration des Katalysators . . . . .	84
<b>5</b>	<b>Experimentelle Umsetzung der Dehydrierung von MCH im mikrostrukturierten Membranreaktor . . . . .</b>	<b>87</b>
5.1	Reaktionstechnische Experimente und $H_2$ -Abtrennung . . . . .	87
5.1.1	Mikrostrukturiertes Membran-Testmodul . . . . .	87
5.1.2	Anpassung der Versuchsanlage . . . . .	89
5.1.3	Versuchsdurchführung und Betriebsparameter im mikrostrukturierten Membranreaktor . . . . .	90
5.1.4	Auswertung der Dehydrierungs- und Permeanzmessungen . . . . .	92
5.2	Integration der Membran . . . . .	93
5.3	$H_2$ -Permeanz der Membran . . . . .	93
5.4	Desaktivierung im mikrostrukturierten Membranreaktor . . . . .	96
5.4.1	Einfluss der in-situ $H_2$ -Abtrennung auf den Katalysator . . . . .	97
5.4.2	Variation der Betriebsparameter . . . . .	100
5.4.3	Einfluss der Regeneration des Katalysators auf die Membran . . . . .	103
<b>6</b>	<b>Modellierung der Reaktionskinetik und des mikrostrukturierten Prototyp-Membranreaktors . . . . .</b>	<b>109</b>
6.1	Erfassung der Reaktionskinetik . . . . .	109
6.1.1	Reaktionsbedingungen der Kinetikexperimente . . . . .	109

---

6.1.2	CSTR-Reaktormodell und kinetische Ansätze . . . . .	110
6.1.3	Anpassung der kinetischen Parameter . . . . .	112
6.1.4	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	113
6.2	Simulation des mikrostrukturierten Prototyp-Membranreaktors . . . . .	115
6.2.1	Auswahl der Betriebsbedingungen . . . . .	116
6.2.2	PFR-Reaktormodell und Bilanzgleichungen . . . . .	117
6.2.3	Mathematische Umsetzung der Reaktormodellierung . . . . .	119
6.2.4	Diskussion der Reaktormodellierung . . . . .	119
6.2.5	Auslegung eines Prototyp-Membranreaktors und die Integration des Katalysators . . . . .	122
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung . . . . .</b>	<b>129</b>
	<b>Literaturverzeichnis . . . . .</b>	<b>133</b>
	<b>Symbole und Abkürzungen . . . . .</b>	<b>147</b>
<b>A</b>	<b>Anhang . . . . .</b>	<b>153</b>
A.1	Theoretische Betrachtungen . . . . .	153
A.1.1	Kreislaufverhältnis im gradientenfreien Kreislaufreaktor . . . . .	153
A.1.2	Abschätzung von Stofftransporteinflüssen . . . . .	154



# 1. Einleitung

## 1.1. Speicherung von Energie

Die Bereitstellung von Energie befindet sich seit den 1980er Jahren im Umbruch: weg von fossilen Energieträgern und Kernenergie hin zu regenerativen Energiequellen wie z.B. Sonne und Wind. Die Verknappung der fossilen Ressourcen, Umweltbelastungen durch  $CO_2$ -Emissionen und atomare Zwischenfälle sind grundlegende Probleme der bisherigen Energieversorgung und haben zum Umdenken, nicht nur im Rahmen der deutschen „Energiewende“ 2011, geführt [1]. Mit der Integration von Energie aus regenerativen Quellen werden die fossilen und atomaren Energiequellen zunehmend zurückgedrängt und der Wandel zu einer nachhaltigen Energieversorgung vollzogen. Neben der Installation der notwendigen Kapazitäten besteht die größte Herausforderung der Nutzung von regenerativen Energiequellen in der bedarfsgerechten Lieferung der Energie [2]. Die meisten Anlagen wie z.B. Solar- und Windkraftwerke sind direkt von den wechselnden Wetterbedingungen abhängig, was zu einer stark schwankenden Energieabgabe führt und mit einer schwierigen Steuerung der Anlagen einhergeht. Es besteht die Gefahr, dass in Zeiten des Energieüberschusses die erzeugte Energie nicht gespeichert werden kann und in Zeiten des Energiemangels entsprechend fehlt. Um die Erzeugung und die Nachfrage von Energie in Deckung zu bringen, sollten Energiespeicher eingesetzt werden: Bei der Beladung nehmen die Speicher bestimmte Energiemengen auf und geben diese nach einem frei gewählten Zeitraum bei der Entladung wieder kontrolliert ab [3]. Die Entwicklung von effizienten Speichersystemen ist dringend notwendig, um auf das fluktuierende Angebot an Energie reagieren zu können. Bei der erfolgreichen Umstellung auf ein nachhaltiges Energiesystem spielen Energiespeichersysteme somit eine wichtige Rolle [4].

Die Energiespeichersysteme können nach dem Prinzip der Speicherung unterschieden werden und decken verschiedene Zielanwendungen ab. Die mechanische Speicherung der Energie wie beispielsweise in Pumpspeicherkraftwerken, Druckluftspeichern oder Luftzerlegungsanlagen ist technisch ausgereift und wird im großen Maßstab zur Speicherung von Elektrizität verwendet [5]. Elektrische Energie kann auch in elektrochemische Energie umgewandelt werden. Diese Technologie wird in Akkumulatoren bzw. Batterien genutzt und kann aufgrund der kurzen Reaktionszeit Kurzzeitschwankungen ausgleichen. Das Speichersystem ist für den mobilen Einsatz gut geeignet, daher wurde die Entwicklung von effizienten Batterien zuletzt durch die Förderung der Elektromobilität vorangetrieben [6]. Die thermische Speicherung von Energie wird in Form von Heißwasser- und Dampfspeichern wie z.B. in lokalen Fernwärmenetzen verwendet. Die langfristige Speicherung von Wärme gelingt in Latentwärmespeichern mit Hilfe des Phasenübergangs des Speichermediums und in Adsorptionsspeichern anhand der Adsorption bzw. Desorption von Wasserdampf auf einem geeigneten Träger. In thermochemischen Speichern wird Wärme bei höheren Temperaturen auf Basis einer chemischen, reversiblen Reaktion unter Nutzung einer geeigneten Reaktionsenthalpie gespeichert [7]. Diese chemischen Speichermedien wie beispielsweise Metallhydride, organische Hydride und Ammoniak bieten gleichzeitig die Möglichkeit der stofflichen Speicherung von Energie, die auf der Nutzung chemischer Bindungsenergie beruht. Sie stehen stets in Konkurrenz zur eigenen stofflichen Nutzung, da z.B. Kohlenwasserstoffe und Methanol auch als Chemikalien verwendet werden können [8]. Häufig wird Wasserstoff

( $H_2$ ) als austauschbarer Energieträger genutzt. Seine Bereitstellung erfolgt meist über die energieintensive Elektrolyse von Wasser.

In der vorliegenden Arbeit wird ein flüssiges organisches Hydrid (LOH: Liquid Organic Hydride) als Reaktant für den Energieträger  $H_2$  genutzt. Die Chemikalie bietet die beiden Möglichkeiten, Wärme oder  $H_2$  (thermo-)chemisch zu speichern, da sie leicht hydriert bzw. dehydriert werden kann. Aus diesem Grund eignet sich das LOH hervorragend als Speichermedium für die Entwicklung neuer Energiespeichersysteme. Es gibt zwei verschiedene LOH-Speicherkonzepte, die sich in der Anordnung der Reaktionen und der zur Verfügung stehenden Energieform unterscheiden: den Wärmespeicher (Abbildung 1.1(a)) und den  $H_2$ -Speicher (Abbildung 1.1(b)). Das LOH wird in der reversiblen chemischen Reaktion mit  $H_2$  beladen bzw. entladen und kann bis zum Verbrauch der Energie in flüssiger Form bei Umgebungsdruck und -temperatur in Tanks stabil gelagert werden. Beide Konzepte basieren auf unterschiedlichen Eigenschaften des LOH, die bei der Wahl des passenden Speichermediums zu berücksichtigen sind: Während beim Wärmespeicher hohe Temperaturen in der Dehydrierungsreaktion besonders günstig sind (stark endotherm, hohe Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$ ), steht beim  $H_2$ -Speicher die Nutzung der hohen  $H_2$ -Speicherkapazität im Vordergrund, um möglichst viel  $H_2$  pro Molekül speichern zu können. Die Nutzung der Energie nach der Freisetzung unterscheidet sich ebenfalls: Die gespeicherte Energie wird beim Wärmespeicher LORC (Liquid Organic Reaction Cycle) mit Hilfe einer Dampfturbine in Elektrizität umgewandelt, während beim  $H_2$ -Speicher LOHC (Liquid Organic Hydrogen Carrier) der  $H_2$  in der Brennstoffzelle stofflich genutzt wird. Auch der Einsatz des LOH als  $H_2$ -Transportmedium wurde geprüft, da die Flüssigkeit in der Handhabung mit den Kraftstoffen Diesel und Benzin vergleichbar ist. Untersuchungen wurden sowohl im großen Maßstab im Tanker [9] als auch in kleinen Mengen im Automobil mit  $H_2$ -Antrieb [10] durchgeführt. Für ein effektives LOH-Speichersystem müssen die Reaktionen vollständig reversibel sein und eine hohe Selektivität besitzen, da die Bildung von Nebenprodukten zum Verlust des Speichermediums führt.

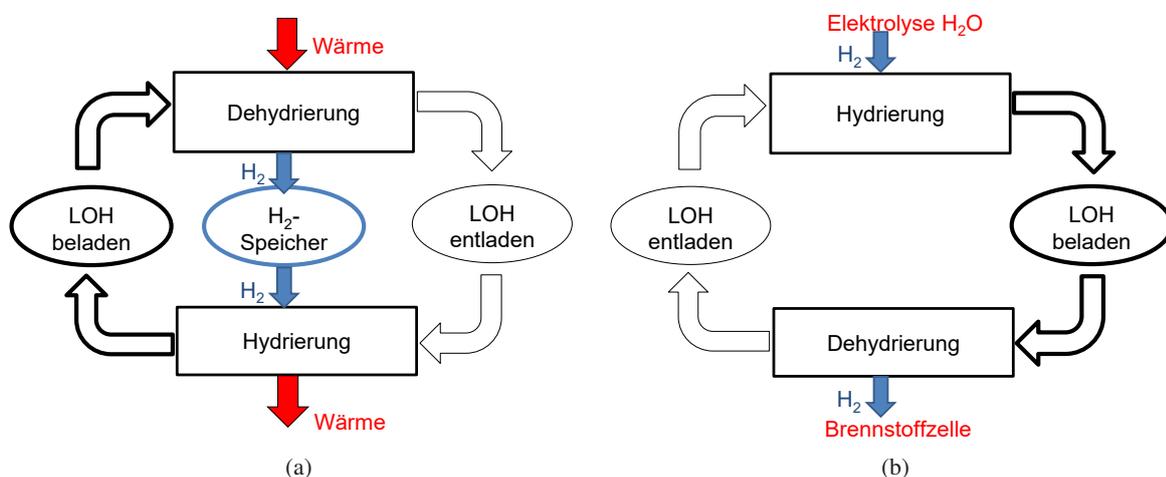


Abbildung 1.1.: LOH-Speicherkonzepte im Vergleich: (a) Wärmespeicher LORC und (b)  $H_2$ -Speicher LOHC.

Im Fokus dieser Arbeit liegt das LOH-Speicherkonzept als stationärer Wärmespeicher LORC (Abbildung 1.1(a)) unter der Verwendung des Speichermediums Methylcyclohexan (*MCH*) bzw. Toluol (*TLU*). Die Entwicklung verschiedener LOH als Energiespeicher startete ausgehend vom  $H_2$ -Speicher (Abbildung 1.1(b)) und wurde mit weiteren Studien zur mobilen Nutzung von  $H_2$  vorangetrieben. Daher wird in Kapitel 2.2 sowohl ein Überblick über die Wärme- als auch die  $H_2$ -Speicher gegeben.

## 1.2. Konzept der Wärmespeicherung im flüssigen organischen Reaktionszyklus (LORC)

Im Folgenden wird das Konzept des Wärmespeichers unter Verwendung eines flüssigen organischen Reaktionszyklus LORC mit den technischen Rahmenbedingungen vorgestellt, auf dem diese Arbeit beruht. Das Speicherkonzept soll in kompakter Bauweise umgesetzt werden, damit es dezentral, direkt am Ort der Primärenergiequelle, überschüssige Wärmeenergie speichern und später in Elektrizität umwandeln kann. Als Energiequelle eignen sich insbesondere Sonnenenergie aus Solarkraftwerken, die auf konzentrierter Solarthermie beruhen (CSP: Concentrated Solar Power), sowie Abwärme aus industriellen Prozessen.

Im Rahmen des LORC-Konzeptes in Abbildung 1.2 aktiviert Wärme die endotherme Dehydrierung von *MCH* in den korrespondierenden ungesättigten Kohlenwasserstoff *TLU* bei 300-400 °C. Bei der Reaktion wird  $H_2$  freigesetzt, der im Anschluss in festen Metallhydriden z.B. bei 50 °C und 2 bar an Ferrovanadium absorbiert. Sobald wieder Energiebedarf vorhanden ist, wird  $H_2$  mit Hilfe einer Desorption bei 150 °C zur Verfügung gestellt. In der darauf folgenden exothermen Hydrierung von *TLU*, die bei 200-300 °C abläuft, wird der gesättigte Kohlenwasserstoff *MCH* zurückgebildet und die gespeicherte Wärme freigesetzt. Die Wärmeenergie wird zur Erzeugung von Wasserdampf genutzt, mit dem abschließend über den Betrieb einer Turbine Elektrizität erzeugt wird. Das Speichermedium *MCH* bzw. *TLU* lagert bis zum Beginn eines neuen Speicherzyklus im Flüssigkeitstank.

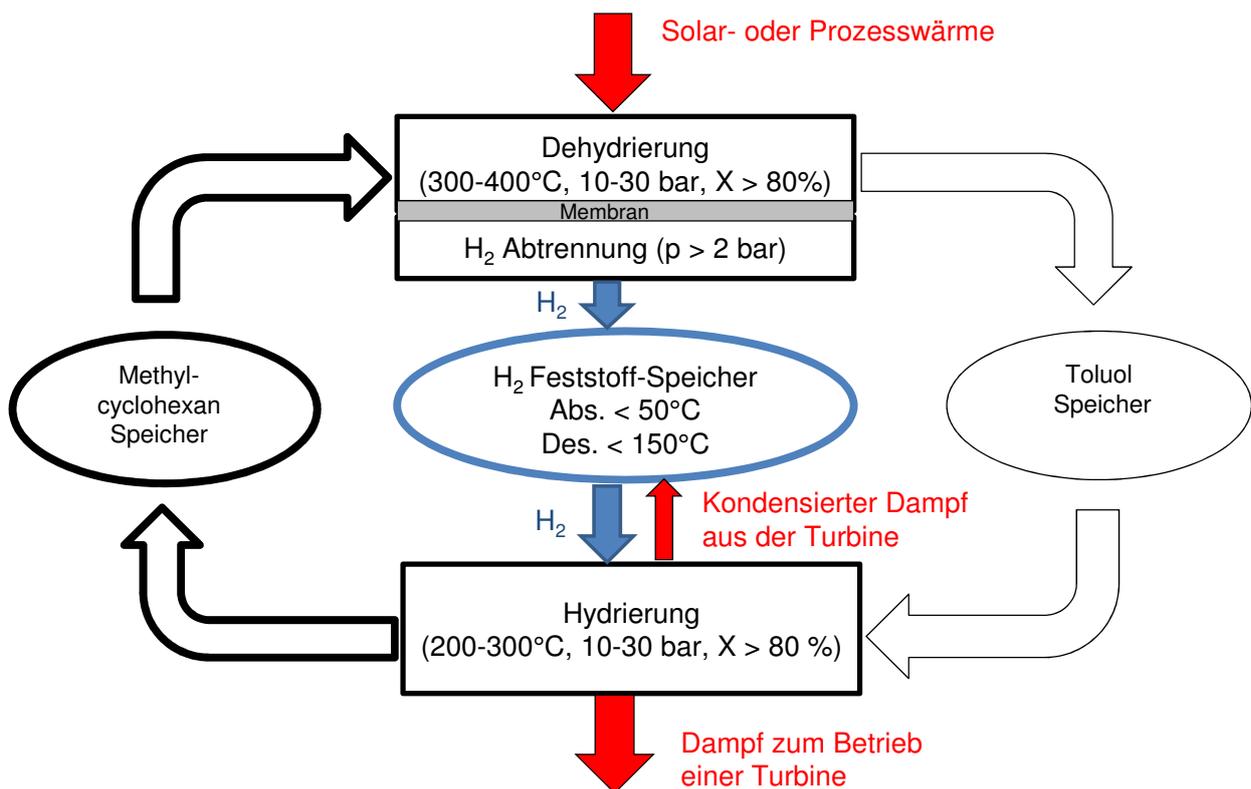


Abbildung 1.2.: Konzept des Wärmespeichers LORC (Liquid Organic Reaction Cycle)

Die beiden Reaktionen von *MCH* bzw. *TLU* laufen bei einem Druck  $p$  von jeweils 10-30 bar ab. Die Hydrierung wird bei hohem Druck thermodynamisch begünstigt, während die Dehydrierung durch die Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes limitiert wird. Dennoch wurde im LORC-Konzept in Abbildung 1.2 ein hoher Druck gewählt, weil die Dehydrierung in einem Membranreaktor stattfindet, der von einer großen

$H_2$ -Partialdruckdifferenz zwischen Reaktions- (Retentat-Seite) und Abtrennzone (Permeat-Seite) profitiert. In diesen Membranreaktor wird eine dünne Membran aus Palladium ( $Pd$ ) integriert, die  $H_2$  mit einer großen Reinheit abtrennt. Die Triebkraft der  $H_2$ -Diffusion durch die  $Pd$ -Membran ist die  $H_2$ -Partialdruckdifferenz, die durch einen hohen  $H_2$ -Partialdruck auf der Retentat-Seite erhöht wird. Neben dem Vorteil, auf einen nachgeschalteten Separationsschritt verzichten zu können, bewirkt die in-situ  $H_2$ -Abtrennung bei der reversiblen Reaktion eine Verschiebung des Gleichgewichtes zur Produktseite. Somit können im Vergleich zu Reaktoren ohne Membran höhere Umsatzgrade ( $X$ ) und Reaktionsgeschwindigkeiten ( $r$ ) erzielt werden.

Damit das LORC-Konzept zur Wärmespeicherung effizient umgesetzt werden kann, ist ein guter Wärme- und Stofftransport im Reaktor erforderlich. Diese vorteilhaften Eigenschaften bieten mikrostrukturierte Reaktoren, die aufgrund der Mikrokanäle kurze Wege für den Wärme- und Stofftransport quer zur Strömungsrichtung ermöglichen und ein großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen besitzen. Sowohl die endotherme Dehydrierung als auch die exotherme Hydrierung sollen im Rahmen des LORC-Konzeptes in mikrostrukturierten Reaktoren stattfinden. Bei diesen energieintensiven Reaktionen werden somit Temperaturgradienten in der Katalysatorschicht vermieden. Der effiziente Stofftransport im Kanal führt zu einem hohen Nutzungsgrad des Katalysators, sodass in die Wahl des Katalysators auch hochaktive Edelmetalle mit einbezogen werden können, da die teuren Metalle dort optimal genutzt werden.

Aus diesen Überlegungen resultiert für die Dehydrierung von  $MCH$  eine Kombination des mikrostrukturierten Reaktors mit der  $Pd$ -Membran. In Abbildung 1.3 ist der schematische Aufbau eines planaren, mikrostrukturierten Membranreaktors zu sehen. Der Reaktor besteht aus zwei Zonen, einer Reaktions- und einer Abtrennzone, die von einer  $H_2$  durchlässigen  $Pd$ -Membran vollständig voneinander getrennt werden. In der Reaktionszone reagiert gasförmiges  $MCH$  am festen Katalysator zu den Gasen  $TLU$  und  $H_2$ . Der Katalysator liegt in Abbildung 1.3 als Pulver in einem mikrostrukturierten Festbett vor. Alternativ zum Festbett kann der Katalysator auch als Schicht an den Wänden der Mikrokanäle angeordnet werden. Ähnliche Systeme mit katalytisch beschichteten Mikrokanälen, die vom hohen Verhältnis von Membranfläche zu Katalysatorvolumen profitieren, wurden beispielsweise für die Dampfreformierung von Methan bereits erfolgreich getestet [11]. Direkt neben der Reaktionszone befindet sich die  $Pd$ -Membran, durch die der produzierte  $H_2$ -Strom von der Retentat-Seite in die Mikrokanäle der Permeat-Seite gelangt. Die Eigenschaften dieser  $12,5 \mu m$  dünnen Membran wurden ausführlich charakterisiert [12]. An die beiden beschriebenen Zonen des Reaktors schließt jeweils eine isotherme Heizzone an. Aufgrund des guten Wärmetransportes in mikrostrukturierten Systemen ist eine hohe Effizienz der Reaktorbeheizung zu erwarten.

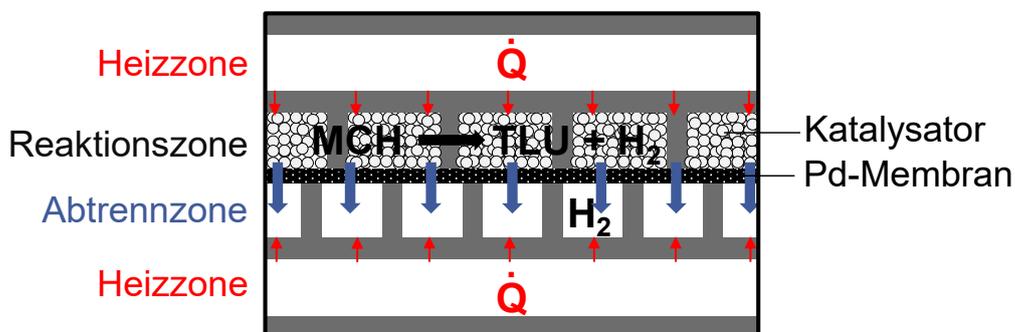


Abbildung 1.3.: Schematischer Fluß von Wärme- und  $H_2$ -Strom im planaren mikrostrukturierten Reaktor mit integrierter  $Pd$ -Membran.

Dieser mikrostrukturierte Membranreaktor bietet ein sehr vielversprechendes Reaktorsystem: Aufgrund der direkt benachbarten Anordnung von Mikrokanal und Membran ist es möglich, den Abstand zwischen dem Katalysator im Mikrokanal und der Membranoberfläche sehr gering zu halten (Abstand  $\leq 1\text{ mm}$ ). Mit dieser Anordnung werden Konzentrationsgradienten in der Reaktionszone vermieden, welche die wirksame  $H_2$ -Partialdruckdifferenz über der  $Pd$ -Membran verringern [13]. Daher kann im mikrostrukturierten Membranreaktor eine effiziente  $H_2$ -Abtrennung an der Membran erfolgen.

### 1.3. Ziel der Arbeit

Zur Erforschung und Entwicklung eines effizienten LORC Wärmespeichers müssen neben dem Gesamtsystem die verschiedenen Teilprozesse Dehydrierung, Hydrierung und  $H_2$ -Speicherung im Feststoff detailliert untersucht werden. Diese Forschungsarbeiten wurden im Rahmen des „SOLCHEM“-Projektes am Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt: Die Teilprozesse zur Dehydrierung und Hydrierung wurden am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT), die  $H_2$ -Speicherung im Feststoff am Institut für Nanotechnologie (INT) und die Betrachtung des Gesamtsystems am Institut für Technikfolgenabschätzung und Systemanalyse (ITAS) bearbeitet. Forschungsergebnisse der beteiligten Projektpartner wurden bereits veröffentlicht [14, 15, 16, 17, 18].

In der vorliegenden Arbeit sind die experimentellen und numerischen Ergebnisse zur Dehydrierung von  $MCH$  enthalten. Ziel der Untersuchungen zur Dehydrierung ist die Entwicklung eines planaren mikrostrukturierten Membranreaktors, der eine Größe besitzt, die heute technisch umsetzbar ist. Die größten Herausforderungen der Prozessentwicklung liegen in der Optimierung des Katalysators und der Erprobung der Dehydrierung von  $MCH$  im mikrostrukturierten Membranreaktor.

Bei mikrostrukturierten Reaktorsystemen stellt sich grundsätzlich die Frage der Katalysatorintegration: Zunächst wurden die Aktivkomponente und der Katalysatorträger in Anlehnung an Erfahrungen verschiedener Forschungsgruppen gewählt. Der Katalysator kann in Form von katalytisch beschichteten Mikrokanälen oder als mikrostrukturiertes Katalysator-Festbett im Reaktor eingesetzt werden. Beide Konfigurationen wurden in der vorliegenden Arbeit verwendet. Dazu mussten die Verfahren zur Herstellung eines vergleichbaren Katalysators in Schicht- oder Pulverform optimiert werden. Aus verschiedenen Arbeiten zur Dehydrierung von  $MCH$  ist die Problematik der Desaktivierung des Katalysators durch Verkokung bekannt. Um die Reaktion effizient durchführen zu können, wurden die Ursachen und Maßnahmen zur Verringerung der Desaktivierung geprüft sowie die Regeneration des Katalysators im Mikrokanal untersucht.

Im planaren mikrostrukturierten Membranreaktor wurden experimentelle Untersuchungen zur Stabilität der Membran unter Dehydrierungsbedingungen erforderlich: Neben der Integration der Membran in den Reaktor stellte sich die Frage, ob die  $H_2$ -Abtrennung während der Dehydrierung von der Desaktivierung des Katalysators unberührt bleibt. Eine optimale Nutzung der Membran und des Katalysators konnte über das Verhältnis von Membranoberfläche zu Katalysatormasse eingestellt werden. Für die Auslegung eines Prototyp-Membranreaktors wurde die Dehydrierung anhand eines mathematischen Modells erfasst: Dazu wurde ein Laborreaktor bilanziert und die chemische Reaktion anhand der Kinetik beschrieben. Der Vergleich mit experimentellen Daten gab einen Hinweis darauf, ob die Parameter der Kinetik von anderen Forschungsarbeiten übernommen werden konnten oder eine eigene Anpassung an den Katalysator notwendig wurde. Nach der Prüfung der Modellierung des mikrostrukturierten Membranreaktors auf Plausibilität anhand von experimentellen Daten wurde eine Simulation des Prototypreaktors möglich.

## 1. Einleitung

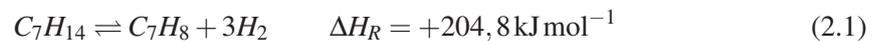
---

Die oben genannten offenen Punkte geben einen kurzen Einblick in die Untersuchungen, die für eine erfolgreiche Entwicklung des Prototyp-Membranreaktors erforderlich waren. Anhand einer passenden Modellierung der Dehydrierung von *MCH* und unter Berücksichtigung der gewonnenen experimentellen Erfahrungen konnte schließlich der planare Prototyp-Membranreaktor ausgelegt werden.

## 2. Stand von Forschung und Technik bei der Dehydrierung von flüssigen organischen Hydriden

### 2.1. Eigenschaften von flüssigen organischen Hydriden

Flüssige organische Hydride (LOH: Liquid Organic Hydride) werden als Energie-tragende Stoffe bezeichnet, die in einer energiereichen und -armen Form existieren und beliebig oft ineinander umgewandelt werden können [19]. Diese Umwandlung erfolgt über die Anlagerung bzw. Freisetzung von  $H_2$  in einer chemischen Hydrierungs- bzw. Dehydrierungsreaktion. Die Reaktionsgleichung der reversiblen endothermen Dehydrierung von Methylcyclohexan (*MCH*) ist in Gleichung 2.1 dargestellt. Unter Zufuhr von Wärmeenergie bilden sich der zu *MCH* korrespondierende Aromat Toluol (*TLU*) und Wasserstoff ( $H_2$ ) [20].



Neben *MCH* gehören weitere Cycloalkane wie z.B. Cyclohexan (*CH*) und Decalin (*DEC*) zu den LOH. In Tabelle 2.1 sind die Eigenschaften ausgewählter LOH aufgeführt, darunter auch komplexe heterozyklische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Dodecahydro-Carbazol, Dodecahydro-N-Ethylcarbazol und Perhydro-Dibenzyl-Toluol. Letzteres ist auch unter dem Namen des Wärmeträgeröls Marlotherm bekannt.

Tabelle 2.1.: Eigenschaften ausgewählter flüssiger organischer Hydride (LOH) [10, 21, 22, 23].

gesättigter Kohlenwasserstoff	$H_2$ -Kapazität Gew.-%	$\Delta H_R$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_m$ $\text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta H_{\text{Anzahl } H_2}$ $\text{kJ mol}_{H_2}^{-1}$	$\vartheta_{\text{Schmelz}}$ $^{\circ}\text{C}$	$\vartheta_{\text{Siede}}$ $^{\circ}\text{C}$
Cyclohexan	7,2	205,9	2636	68,6	6,5	80,7
Methylcyclohexan	6,2	204,8	2222	68,3	-126,6	100,9
Decalin	7,3	319,5	2493	63,9	-30,4	185,5
Dodecahydro-Carbazol	6,7	362,4	2165	60,4	244,4	354,8
Dodecahydro-N-Ethylcarbazol	5,8	330,0	1690	55,0	68,0	270,0
Perhydro-Dibenzyl-Toluol	6,2	639,0	2346	71,0	-39 bis -34	390,0

Die verschiedenen LOH besitzen eine  $H_2$ -Speicherkapazität von 5,8-7,3 Gew.-%. Die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  der Dehydrierung von einfachen Cycloalkanen *CH* und *MCH* ist geringer im Vergleich zu den aufgeführten Carbazolen, während  $\Delta H_R$  von *DEC* in der gleichen Größenordnung liegt. Insbesondere der Wert des komplexeren Perhydro-Dibenzyl-Toluol ist doppelt so hoch als bei *DEC*. Dessen Wert der Wärme pro Masse  $\Delta H_m$  hingegen ist mit dem Wert der Cycloalkane vergleichbar. Bei der Betrachtung der Wärme pro Mol erzeugtem Wasserstoff  $\Delta H_{\text{Anzahl } H_2}$  fällt kein großer Unterschied zwischen einfachen Cycloalkanen und Heterozyklen auf: Bei *DEC* werden  $5 \text{ mol}_{H_2}/\text{mol}_{\text{Edukt}}$  freigesetzt, während bei *CH* und *MCH* nur  $3 \text{ mol}_{H_2}/\text{mol}_{\text{Edukt}}$  entstehen. Bei Dodecahydro-Carbazol und Dodecahydro-N-Ethylcarbazol werden jeweils

$6 \text{ mol}_{H_2}/\text{mol}_{\text{Edukt}}$  und bei Perhydro-Dibenzyl-Toluol sogar  $9 \text{ mol}_{H_2}/\text{mol}_{\text{Edukt}}$  freigesetzt. Der aus diesen Faktoren resultierende  $\Delta H_{\text{Anzahl } H_2}$ -Wert der aufgeführten LOH liegt in der gleichen Größenordnung. Somit wird mit ca. dem gleichen Energieeintrag eine größere Menge an  $H_2$  bei den Heterozyklen erzeugt: Diese komplexen Stoffe wurden für die Verwendung als  $H_2$ -Speichermedium entwickelt.

Für die Verwendung als Speichermedium spielt auch der Aggregatzustand des Stoffes eine Rolle: Carbazol liegt bei Umgebungstemperatur in fester Form vor und erschwert die Handhabung. Flüssige Stoffe werden aufgrund der einfachen Lagerung in Tanks und der Förderung mit Pumpen bevorzugt verwendet. Für Reaktionen in der Gasphase eignen sich Stoffe mit einem niedrigen Siedepunkt, darunter *CH* und *MCH*. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit zur Wärmespeicherung einfache Cycloalkane als LOH berücksichtigt.

In der weiteren Entwicklung wurden ausgehend vom N-Ethylcarbazol zwei Typen der LOH betrachtet, die entweder eine größere  $H_2$ -Speicherkapazität und eine höhere Dehydrierungstemperatur oder eine moderate Speicherkapazität bei geringeren Dehydrierungstemperaturen besitzen [24]. Prinzipiell eignen sich ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit  $\pi$ -konjugierten Bindungen als Speichermedium von  $H_2$ . Auf der Suche nach einem flüssigen  $H_2$ -Träger, der vollständig reversibel hydriert und dehydriert werden kann, sind neben der Speicherkapazität auch die Stabilität der Zyklen, eine kostengünstige Herstellung sowie die Umweltverträglichkeit und Toxizität zu beachten [25].

Pez et al. [21] entwickelten flüssige *N*- und *O*-Heterozyklen mit einer theoretischen  $H_2$ -Speicherkapazität von  $\geq 7 \text{ Gew.-%}$ . Die Stoffeigenschaften der LOH-Moleküle mit 5er- oder 6er-Kohlenstoffring bzw. mehreren verbundenen Kohlenstoffringen wurden durch den Einbau von *O*- und *N*-Atomen oder funktionellen Gruppen verändert. Zu den LOH mit besonders hohen  $H_2$ -Speicherkapazitäten ( $\geq 7 \text{ Gew.-%}$ ) gehören Aromaten mit Nitril-Gruppe. Eine geringere Dehydrierungstemperatur konnte mit  $\beta$ -Carbolin erreicht werden. Die theoretisch berechneten Speicherkapazitäten und Reaktionsenthalpien entsprachen nicht immer den experimentellen Werten, da für den Reaktionsweg häufig verschiedene Möglichkeiten vorlagen [24]. Für ein wiederverwendbares Speichermedium ist eine hohe Selektivität sehr wichtig, daher wurden Untersuchungen der 3-Aminomethyl-Indole aufgrund von geringen Selektivitäten und Reaktionen der Seitenketten abgebrochen [26]. Unter den verschiedenen erfolgreich getesteten Molekülen waren Carbazol, Phenanthrolin und Benzofuran [27].

Moore et al. führten die Dehydrierung von Indolin unter milden Bedingungen durch und stellten DFT-Berechnungen zu den thermodynamischen Größen der Heterozyklen an [28]. Die Untersuchungen ergaben, dass ein gebundenes *N*-Atom im Ring die Dehydrierung thermodynamisch und kinetisch stark beeinflusst. Indolin dehydrierte vollständig bei  $110^\circ\text{C}$  an einem *Pd/C* Katalysator. Clot et al. [29] weiteten die theoretischen DFT-Berechnungen auf eine Vielzahl von Aza-Heterozyklen aus, um einen Zusammenhang zwischen Struktur und Endothermie zu finden. Damit die Reaktion stattfindet, darf die Gleichgewichtstemperatur des Systems bei der Dehydrierung nicht zu hoch bzw. bei der Hydrierung nicht zu gering sein. Zu einer geringeren Endothermie führte der Einbau von *N*-Atomen in 5er- bzw. 6er-Ringe sowie *N*-Substituenten am aromatischen Ring. Die beiden Effekte addieren sich bei Carbazol, da das *N*-Atom am 5er-Ring auch als Substituent der beiden 6er-Ringe fungiert. Eine besonders große Senkung der Gleichgewichtstemperatur wurde durch die Kombination eines 5er-Ringes mit *N*-Substituenten in 1,3-Position beobachtet. Cui et al. [30] bestätigten den günstigen Einfluss eines *N*-Substituenten in para-Position. Es wurden verschiedene Substituenten an Piperidin und Indolin getestet und anhand der Reaktionsgeschwindigkeit verglichen. Mit Hilfe des *N*-Einbaus und der Substituenten konnte die Endothermie herabgesetzt werden, jedoch wurde damit auch die  $H_2$ -Speicherkapazität gesenkt. Bei multizyklischen Strukturen ist es besonders günstig, wenn

jeder Ring eine Enthalpie derselben Größenordnung aufweist, damit eine vollständige Dehydrierung stattfinden kann. Trotz der theoretisch ausreichenden Temperatur zur vollständigen Dehydrierung reagierten einige bityklische Stoffe nur partiell. Daher steht bei der Auswahl eines geeigneten  $H_2$ -Speichermediums stets die praktische Verwendung des chemischen Stoffes im Vordergrund [22].

## 2.2. Flüssige organische Hydride als Energiespeicher

### 2.2.1. Mobiler $H_2$ -Speicher

Für die mobile Speicherung von  $H_2$  können verschiedene Systeme verwendet werden, die auf der physikalischen oder chemischen Bindung von  $H_2$  beruhen [8]. Zur Veranschaulichung der Effizienz der unterschiedlichen Systeme wurden in Abbildung 2.1 die gravimetrische und die volumetrische Speicherkapazität unter Verwendung von Daten aus verschiedenen Forschungsarbeiten aufgeführt [31, 32, 33, 34]. Neben einer hohen  $H_2$ -Speicherkapazität erfordert der mobile  $H_2$ -Speicher ein kompaktes System mit einem dynamisch verfügbaren  $H_2$ -Strom, einer schnellen Betankung und möglichst geringen Kosten.

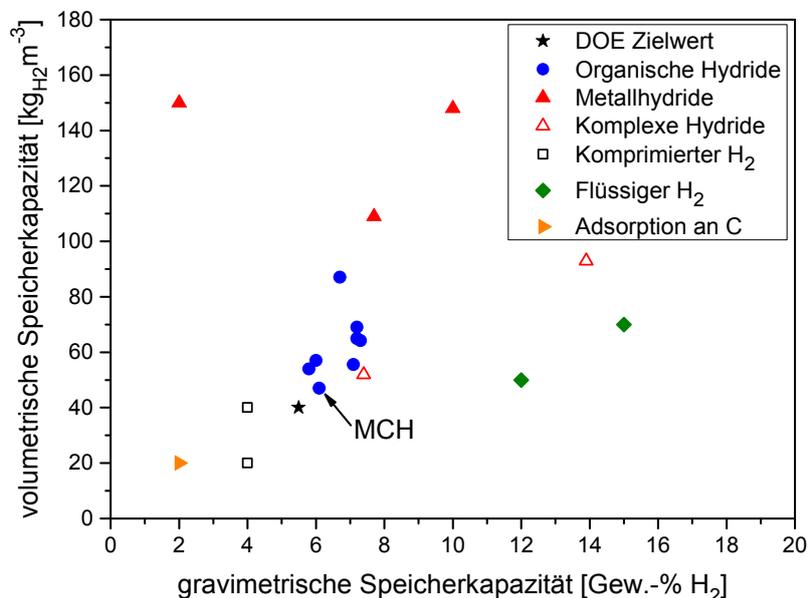


Abbildung 2.1.: Effizienz der  $H_2$ -Speicherung: gravimetrische und volumetrische  $H_2$ -Speicherkapazität von verschiedenen Speichersystemen (u.a. Methylcyclohexan *MCH*) und den Zielvorgaben des Energieministeriums der Vereinigten Staaten (DOE) für 2020 [31, 32, 33, 34].

Die am weitesten verbreitete Technik in Fahrzeugen ist heute die Komprimierung von gasförmigem  $H_2$  in Hochdruckspeichern aus Kohlenstoffverbundwerkstoffen. Das Gas wird im Zylindertank eines Busses bei 350 bar und eines PKWs bei 700 bar gespeichert. Bei der Komprimierung von  $H_2$  auf einen Druck  $\geq 1000$  bar kommt es zu Abweichungen vom idealen Gasverhalten. Die Befüllung des Tanks ist beim PKW innerhalb von 2-5 min möglich. Bei der Betankung wird der  $H_2$  auf  $-40$  °C vorgekühlt, da sonst Temperaturen über 85 °C erreicht werden, die zur Beschädigung des Tanks führen können. Auch bei der Speicherung vom flüssigen  $H_2$  in Kryogentanks handelt es sich um eine ausgereifte Technik. Bei  $-253$  °C und 1 bar hat der flüssige  $H_2$  im Vergleich zum komprimierten gasförmigen  $H_2$  eine höhere gravimetrische  $H_2$ -Speicherkapazität (siehe Abbildung 2.1). Allerdings muss aufgrund von Wärmeleitung und -strahlung trotz

vielschichtiger Isolation, stets mit Verdampfungsverlusten gerechnet werden [35]. Beim Einsatz der beiden  $H_2$ -Speicherlösungen „komprimierter  $H_2$ “ bzw. „flüssiger  $H_2$ “ kann das Risiko nicht ausgeschlossen werden, dass der leicht entzündliche  $H_2$  bei einem Verkehrsunfall in Kontakt mit Luftsauerstoff tritt und es in der Folge zur Explosion kommen kann.

Alternative Speichermethoden in Festkörpern, bei denen  $H_2$  nicht als Gas vorliegt, bieten daher eine höhere Sicherheit.  $H_2$  kann physikalisch an Kohlenstoffmaterialien oder metallorganischen Gerüsten (MOF: Metal Organic Framework) gebunden werden. Dabei adsorbiert  $H_2$  molekular am porösen Festkörper ohne zu dissoziieren. Die volumetrische und gravimetrische  $H_2$ -Speicherkapazität in Abbildung 2.1 ist bei Normalbedingungen sehr gering, sodass ein effektives System nur bei tiefer Temperatur oder hohem Druck erreicht wird. Die Kühlung mit flüssigem Stickstoff hat jedoch hohe Kosten zur Folge, die gegen eine mobile Verwendung sprechen [36].

Die chemische Speicherung von  $H_2$  in Festkörpern gelingt auch in reversiblen Metallhydriden. Einfache Metallhydride besitzen Zwischengitterplätze, die vom  $H_2$  besetzt werden. Klassische Hydride können 2 Gew.-%  $H_2$  aufnehmen. Mittlerweile wurden durch eine gezielte Weiterentwicklung der Materialien  $H_2$ -Kapazitäten von 7,7 Gew.-% ( $MgH_2$ ) und 10 Gew.-% ( $AlH_3$ ) erreicht [37]. Bei  $MgH_2$  handelt es sich um ein Hochtemperaturmetallhydrid, welches für die  $H_2$ -Beladung bei 1 bar eine Temperatur von 300 °C benötigt. Das komplexe Aluminiumhydrid  $NaAlH_4$  hat eine ähnlich hohe  $H_2$ -Speicherkapazität von 7,4 Gew.-%. Hier wird  $H_2$  kovalent an ein Metallatom gebunden und es bildet sich ein Komplexanion aus. Eine kürzere Hydrierungszeit von  $NaAlH_4$  wurde nach der Dotierung mit Titanverbindungen und anderen Übergangsmetallchloriden erreicht. Das komplexe Borhydrid  $LiBH_4$  besitzt mit 13,9 Gew.-% eine noch höhere  $H_2$ -Speicherkapazität, allerdings mindern die durch Zersetzung entstehenden leicht flüchtigen Borane die hohe Kapazität und können eine nachgeschaltete Brennstoffzelle beschädigen. Die weitere Entwicklung von reversiblen Metallhydrid-Systemen unter technischen Bedingungen könnte durch das Hinzufügen einer zweiten oder dritten Komponente gelingen. Von diesen teuren Materialien, die eine hohe gravimetrische und volumetrische  $H_2$ -Speicherkapazität besitzen (Abbildung 2.1), wird eine hohe Zyklenstabilität verlangt. Diesbezüglich besteht weiterer Forschungsbedarf [38]. In der mobilen Anwendung sollte zudem auf das Gewicht des Festkörperspeichers geachtet werden.

Bei der Dehydrierung von flüssigen organischen Hydriden (LOH), der Reformierung von Methanol und der Zersetzung von Ameisensäure wird  $H_2$  durch eine chemische Reaktion freigesetzt [39]. Diese Flüssigkeiten eignen sich besonders gut als  $H_2$ -Speichermedium, da sie ein schnelles Befüllen des  $H_2$ -Speichers ermöglichen und mit der vorhandenen Infrastruktur gut vereinbar sind. Der Transport erfolgt im Tanklastwagen, per Pipeline oder im Tanker bei Normalbedingungen [40]. Die  $H_2$ -Freisetzung durch die Dehydrierung von  $MCH$  im Fahrzeug erfordert jedoch Temperaturen von 300 °C. Daher wurden Heterocyclen entwickelt, die  $H_2$  schon bei 200 °C freisetzen [41]. Eberle et al. [8] bewerteten die Hydrierung bzw. Dehydrierung von LOH im Vergleich zu anderen Lösungen für die  $H_2$ -Versorgung als konkurrenzfähig. Allerdings sei eine Zielanwendung zur Nutzung als Speichermedium von Energie aus erneuerbaren Quellen und als  $H_2$ -Transportmedium vorteilhafter im Vergleich zur mobilen Anwendung in Fahrzeugen. Die LOH liegen mit einer gravimetrischen  $H_2$ -Speicherkapazität von ca. 7 Gew.-% und einem volumetrischen  $H_2$ -Speicher von bis zu 81  $kg\ m^{-3}$  über den Zielvorgaben des Energieministeriums der Vereinigten Staaten (DOE) für 2020. Sowohl die gravimetrische als auch die volumetrische  $H_2$ -Speicherkapazität von organischen Hydriden in Abbildung 2.1 ist im Vergleich zu anderen Speichertechniken wettbewerbsfähig [31, 42].

Ein erster Vorschlag zur Nutzung von LOH als  $H_2$ -Speichermedium wurde von Sultan und Shaw 1975

veröffentlicht [43]. In den 1980er Jahren wurde aus dem Ansatz ein MTH-System (Methylcyclohexane, Toluene, Hydrogen) für die Energiespeicherung entwickelt. Im Rahmen des Speicherkonzeptes sollte Überschussenergie saisonal gespeichert und für den Antrieb von Lastkraftwagen (LKW) genutzt werden [44]. Das allgemeine Schema dieses MTH-Systems ist in Abbildung 2.2 zu sehen [45]. Der Energieträger  $H_2$  wurde mit überschüssiger Elektrizität im Rahmen einer energieintensiven Elektrolyse von  $H_2O$  erzeugt. Im Anschluss wurde  $H_2$  zur Hydrierung des ungesättigten Kohlenwasserstoffes  $TLU$  in seine gesättigte Form  $MCH$  verwendet. Dieses flüssige Speichermedium wurde bis zum Zeitpunkt des Energiebedarfs in Tanks gelagert. Zum Antrieb des LKWs wurde wieder Energie benötigt und eine entsprechende  $H_2$ -Menge durch die Dehydrierung von  $MCH$  bereitgestellt. Das dabei entstandene  $TLU$  wurde in einem Tank an Bord des LKWs mitgeführt und schließlich in einer externen Hydrierungsanlage wieder mit  $H_2$  angereichert. Mit Hilfe des vollständig wiederverwendbaren Speichermediums im MTH-System ist eine  $CO_x$ -freie Gewinnung von  $H_2$  im Fahrzeug möglich. Es wurden zwei Prototyp-Fahrzeuge getestet und eine Wirtschaftlichkeitsanalyse durchgeführt [46, 47]. Die heterogen katalysierte Reaktion von  $MCH$  wurde in Strömungsrohrreaktoren durchgeführt. Dabei wurden u.a. die Kinetik und das Desaktivierungsverhalten des Katalysators untersucht und ein Zusammenhang zur Beschreibung des chemischen Gleichgewichtes der Reaktion ermittelt [48, 49].

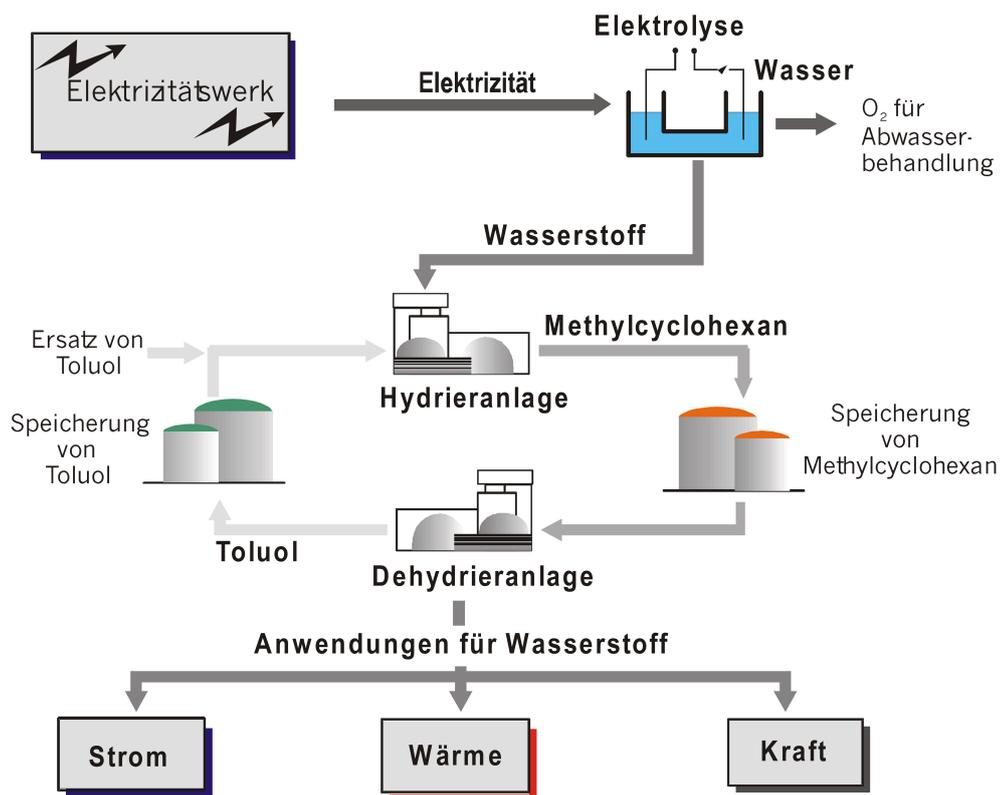


Abbildung 2.2.: MTH-System: Schema der saisonalen Energiespeicherung mit verschiedenen  $H_2$ -Anwendungen [45].

Für die Quelle der Primärenergie wurde zunächst atomare Überschussenergie genannt [44], die später in erneuerbare Energie geändert wurde [45]. Eine kanadische Forschungsgruppe sah bereits 1984 Elektrizität aus Wasserkraftwerken als Primärenergiequelle vor, mit der die Elektrolyse von  $H_2O$  ermöglicht wurde [50]. In einem zum MTH-System (Abbildung 2.2) vergleichbaren Konzept sollte der gespeicherte  $H_2$  für den Antrieb

von Fahrzeugen (PKW) mit einem Verbrennungsmotor genutzt werden. Im Rahmen einer Simulationsstudie wurde die Nutzung von  $CH$  bzw.  $MCH$  in einem Reaktor mit mehreren parallelen Röhren untersucht. Insbesondere über den Wärmetransport bei der Dehydrierung konnte die Effizienz des Systems gesteigert werden. Daher wurde versucht, anhand verschiedener Anordnungen der Reaktionsrohre die Abwärme des Verbrennungsmotors im Fahrzeug für die Dehydrierung zu nutzen [51]. 1998 wurde eine Simulationsstudie vorgestellt, die im Rahmen des bekannten Speicherkonzeptes (siehe Abbildung 2.2) Primärenergie aus Sonnenkollektoren verwendete. Die thermische Energie wurde umgewandelt und für die Gewinnung von  $H_2$  im Rahmen der Elektrolyse von  $H_2O$  genutzt [52].

Das MTH-Konzept zur chemischen  $H_2$ -Speicherung für mobile Anwendungen setzte sich bisher nicht durch, da bei der Dehydrierung für eine große  $H_2$ -Produktivität Temperaturen von ca. 300-400 °C benötigt werden. Der für die Dehydrierung erforderliche Energieeintrag kann im Fahrzeug mit Hilfe einer Teilverbrennung des erzeugten  $H_2$  aufgebracht werden, welche jedoch die Effizienz des Systems herabsetzt. Auch die Hydrierung kann zu Verlusten der Effizienz führen, wenn es nicht gelingt, die entstehende Wärmemenge, z.B. als Fernwärme oder zur Abtrennung von Nebenprodukten, zu nutzen [44, 47]. Mit dem Ziel, den Wärmeintrag bei der Dehydrierung zu minimieren, wurden unterschiedliche LOH-Edukte unter verschiedenen Reaktionsbedingungen getestet und mit theoretischen Berechnungen verglichen (siehe Kapitel 2.1). Weitere Möglichkeiten zur Optimierung des Systems liegen in innovativen Prozessführungen und Reaktorentwicklungen, auf die in Kapitel 2.3 eingegangen wird.

Die Verwendung von LOH als  $H_2$ -Transportmedium wurde als vorteilhaft bezeichnet [8], da die organische Flüssigkeit im Vergleich zu Diesel oder Benzin ähnliche Eigenschaften besitzt und somit in der existierenden Infrastruktur transportiert werden kann. Im Rahmen des Euro-Quebec Hydro-Hydrogen Projektes wurden die beiden  $H_2$ -Speichermedien  $MCH$  und flüssiger  $H_2$  für den Transport von  $H_2$  im Schiff von Kanada nach Europa in Erwägung gezogen [9]. Zuvor soll aus der Primärenergiequelle Wasserkraft eine 100 MW Elektrolyse von  $H_2O$  zur Gewinnung von  $H_2$  betrieben werden. Nach der Ankunft in Europa steht der aus erneuerbaren Energiequellen gewonnene  $H_2$  zum Betrieb von Fahrzeugen, zur Anreicherung im Erdgas oder zur Gewinnung von Elektrizität im Kraftwerk zur Verfügung. Das  $H_2$ -Transportmedium  $MCH$  hat gegenüber flüssigem  $H_2$  den Vorteil, dass keine Verdampfungsverluste auftreten und somit die Periode der Speicherung von großen Mengen  $H_2$  unbegrenzt ist. Überdies liegt beim Transport von  $MCH$  ein höherer energetischer Wirkungsgrad vor. Die Gefahren des Transportes von  $MCH$  bzw.  $TLU$  bei Umgebungsdruck und -temperatur liegen im Vergleich zum Transport von Benzin ungefähr auf dem gleichen Niveau. Dennoch wurde in den 1990er Jahren entschieden, flüssigen  $H_2$  zu verwenden, weil auf die energieintensive Dehydrierung von  $MCH$  zur Freisetzung von  $H_2$  in Europa verzichtet werden konnte [53].

Die Idee,  $MCH$  und  $TLU$  für den  $H_2$ -Transport über große Distanzen zu verwenden, wurde seit 2002 von Chiyoda Corporation in Japan weiterentwickelt [33]. Für die einzelnen Stufen in der Prozesskette - von der  $H_2$ -Erzeugung aus erneuerbaren Energiequellen über den Schiffstransport und der Speicherung in Tanks bis hin zum Verbrauch von  $H_2$  - sind kommerzielle Technologien verfügbar. Die Schwachstelle des Systems liegt in der effizienten Dehydrierung von  $MCH$ , für die kein stabiler Prozess im größeren Maßstab vorlag. Daher wurde eine Pilotanlage mit einer Größe von  $50 m^3_{H_2} h^{-1}$  in Betrieb genommen, mit der die Dehydrierung von  $MCH$  erfolgreich getestet werden konnte [54]. Die Reaktion in Röhrenreaktoren wurde unter der Verwendung eines optimierten Katalysators mit einer Lebensdauer von 8000 h durchgeführt. Zuvor wurde der  $Pt/Al_2O_3$ -Katalysator zur Verhinderung von Koksbildung mit Schwefel behandelt. Mit der Studie in der Pilotanlage wurde die Dehydrierung von  $MCH$  auf einem kommerziellen Niveau möglich. Diese Ent-

wicklung spricht für die Umsetzung des Transportkonzeptes unter der Verwendung von *MCH* bzw. *TLU* als  $H_2$ -Speichermedium über große Distanzen [55].

### 2.2.2. Kompakter Wärmespeicher

Die Speicherung von thermischer Energie bzw. Wärme gelingt in verschiedenen Speichersystemen mit unterschiedlichen Funktionsprinzipien, darunter sensible Wärme, Nutzung von Phasenübergängen, Adsorption/Desorption und chemische Reaktion. Die Auswahl eines geeigneten Speichers richtet sich nach der Dauer der Speicherung sowie der Effizienz des Systems. Letztere kann anhand der gravimetrischen und volumetrischen Wärmespeicherkapazität in Abbildung 2.3 genauer betrachtet werden [56]. Neben einer kompakten Bauweise sollte der Wärmespeicher zudem eine schnelle Aufnahme bzw. Abgabe der Wärme ermöglichen, im passenden Temperaturbereich arbeiten, geringe Wärmeverluste bei der Lagerung sowie geringe Kosten haben.

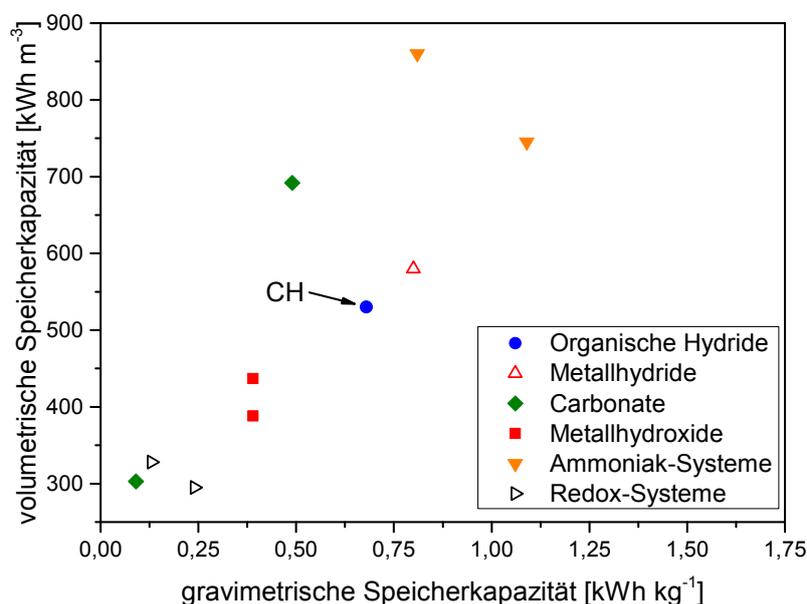


Abbildung 2.3.: Effizienz der Wärmespeicherung: gravimetrische und volumetrische Speicherkapazität von verschiedenen thermochemischen Speichersystemen, u.a. Cyclohexan (CH) [56].

Sensible Speicher und Dampfspeicher eignen sich zur Speicherung von Wärme in niedrigen Temperaturbereichen ( $\leq 400^\circ\text{C}$ ) und für einen kurzen Zeitraum, da die fühlbare sensible Wärme bzw. Temperatur mit der Zeit abnimmt. Die Speichermedien Wasser, Sand oder Beton sind günstig, in großen Mengen verfügbar und unkompliziert in der Handhabung. Aufgrund der geringen Speicherdichte von  $55 \text{ kWh m}^{-3}$  besitzen Wasserspeicher häufig ein großes Volumen. Flüssige Salzschnmelzen wie beispielsweise  $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$  werden bevorzugt in großen solarthermischen Kraftwerken in sonnigen Lagen eingesetzt, um die ausbleibende nächtliche Insolation zu überbrücken. In einem  $50 \text{ MW}$  Kraftwerk kann die Leistung für  $7,5 \text{ h}$  garantiert werden, wenn die Salzschnmelze zuvor mit thermischer Energie auf Temperaturen von  $292\text{--}386^\circ\text{C}$  gebracht wurde [57]. Mit Thermoölen oder Flüssigmetallen können noch höhere Temperaturen im Wärmespeicher erzielt werden, jedoch steigen mit diesen Materialien auch die Kosten. Bei kleinen solarthermischen Kraftwerken in kälteren Regionen nimmt die Effizienz aufgrund des großen Wärmeverlustes des sensiblen Speichers ab und es wird der Einsatz von geeigneteren Speicherformen mit einer höheren Speicherdichte notwendig.

Latentwärmespeicher besitzen im Vergleich zu sensiblen Speichern mit  $80\text{-}140\text{ kWhm}^{-3}$  eine höhere Speicherdichte. In diesen Speichermaterialien wird der Fest/Flüssig-Phasenübergang ausgenutzt: Die Temperatur steigt bei der Beladung erst wieder an, wenn der Phasenwechsel vollständig stattgefunden hat. Entsprechend erfolgt die umgekehrte Entladung durch eine konstante Wärmeabgabe, bis der Speicher vollständig erstarrt ist. Das Funktionsprinzip des Speichers begrenzt gleichzeitig seine Einsatzmöglichkeiten, da der Temperaturbereich des Phasenübergangs sehr starr ist und nur durch Mischung mit ähnlichen Verbindungen erweitert werden kann. Der Einsatz findet hauptsächlich im unteren Temperaturbereich von  $20\text{-}80\text{ °C}$  wie z.B. bei Taschenwärmern statt und wird von einer geringen Zyklusstabilität beschränkt [58].

Adsorptionsspeicher beruhen auf dem Prinzip der Adsorptionswärme, die bei der Adsorption eines Stoffes (z.B. Wasserdampf) auf einem Träger (z.B. Zeolith) im Rahmen der Entladung entsteht. Die Desorption des Stoffes (Beladung) findet unter Wärmezufuhr statt und kann im Vergleich zur Adsorption auf einem anderen Temperaturniveau in Form einer Wärmetransformation erfolgen. Die Speicher werden in einem Temperaturbereich von  $30\text{-}200\text{ °C}$  eingesetzt, welcher für eine Verwendung in solarthermischen Kraftwerken nicht ausreichend hoch ist [2].

Die thermochemische Speicherung von Energie, die auf dem Prinzip der Reaktionsenthalpie beruht, deckt im Vergleich zu den übrigen Wärmespeichern den höchsten Temperaturbereich von  $300\text{-}1000\text{ °C}$  ab und kann daher sehr gut in solarthermischen Kraftwerken genutzt werden. Die Speicherdichte dieser Speichermedien liegt in einem Bereich von  $300\text{-}860\text{ kWhm}^{-3}$ . Unter Wärmezufuhr (Beladung) trennt sich das Speichermedium in einer chemischen Reaktion in zwei Komponenten auf und kann anschließend ohne Verluste dauerhaft gelagert werden. Bei der Rückreaktion wird Reaktionswärme freigesetzt (Entladung), die zur weiteren Nutzung zur Verfügung steht. Es ist eine hohe Anzahl fester Speichermaterialien bekannt, deren Auswahl jedoch in Hinblick auf die langfristige Speicherung von Wärmeenergie getroffen werden muss [7]. Im Folgenden werden die verschiedenen Stoffsysteme kurz vorgestellt.

Metallhydride können sowohl zur  $H_2$ -Speicherung (Kapitel 2.2.1) als auch zur Wärmespeicherung verwendet werden. In Bezug auf die Anwendung in solarthermischen Kraftwerken wurden  $LiH$ ,  $CaH_2$  und  $MgH_2$  intensiv geprüft: Der Einsatz von  $MgH_2$  ist im Temperaturbereich von  $250\text{-}500\text{ °C}$  bei einem Druck von  $50\text{-}100\text{ bar}$  möglich. Durch das Hinzufügen von weiteren Metallen wie beispielsweise  $Ni$  oder  $Fe$  wurde die geringe Reaktionsgeschwindigkeit erhöht und eine sehr hohe Zyklusstabilität erreicht [59].

Das Metallhydroxid  $Mg(OH)_2$  deckt den gleichen Temperaturbereich wie die Metallhydride ab, benötigt jedoch für die Reaktion keinen hohen Druck. Die reversible Reaktion des Speichermaterials eignet sich für die Verwendung in chemischen Wärmepumpen [60].  $Ca(OH)_2$  wurde zusätzlich für den Einsatz in solarthermischen Kraftwerken geprüft: Im direkten Vergleich zum Metallhydrid  $MgH_2$  ist die Zyklusstabilität von  $Ca(OH)_2$  um den Faktor 6 geringer. Das Hydroxid besitzt im Vergleich zu anderen thermochemischen Speichern eine mittlere Speicherkapazität (siehe Abbildung 2.3). Zudem ist für die Reaktion kein Katalysator erforderlich und das Material liegt in großen Mengen bei geringen Kosten vor.

Carbonate werden in einem noch höheren Temperaturbereich von  $700\text{-}1000\text{ °C}$  eingesetzt. Die gravimetrische Speicherkapazität der Systeme mit  $PbCO_3$  und  $CaCO_3$  ist im Vergleich zum Metallhydrid  $MgH_2$  geringer (siehe Abbildung 2.3); die volumetrische Speicherkapazität von  $CaCO_3$  hingegen liegt mit  $692\text{ kWhm}^{-3}$  auf einem hohen Niveau. Bei der Reaktion wird kein Katalysator benötigt und im Anschluss lässt sich das Gas  $CO_2$  leicht vom Festkörper  $CaO$  trennen. Weitere Vorteile bestehen in der guten Verfügbarkeit des Speichermaterials und in geringen Kosten. Für die Reaktion ist eine sehr geringe Reaktivität bekannt, sodass weiterhin Entwicklungsbedarf besteht. Die Reversibilität der Reaktion wurde bereits unter Verwendung

eines  $CaTiO_3$ -Systems verbessert [61].

Das Redox-System  $BaO_2$  deckt einen sehr großen Temperaturbereich von 400-1000 °C bei einem geringen Druck von 0-10 bar ab. In der Reaktion wird kein Katalysator benötigt und der Reaktant  $O_2$  lässt sich leicht vom festen  $BaO$  trennen. Bei Untersuchungen der Reaktion kam es zur Krustenbildung auf der Oberfläche des Speichermediums, die mit einer Stofftransportlimitierung einherging und somit den Umsatz der Reaktion herabsetzte. Zudem nahm die Reversibilität der Reaktion nach dem ersten Zyklus ab [62]. Das Redox-System  $Co_3O_4$  zeigte mit 500 Zyklen eine wesentlich höhere Stabilität. Gegen die Verwendung der Redox-Systeme sprechen im Vergleich zu anderen thermochemischen Speichern die geringe Speicherkapazität (Abbildung 2.3) und die Kosten des Materials.

Bei den genannten Festkörpern wird die Leistung des Speichersystems durch den Wärmeübergang in das Material begrenzt. In flüssigen Speichermedien wie beispielsweise  $NH_4HSO_4$  liegt dieses Problem nicht vor. Das Ammoniak-System besitzt mit  $860 kWh m^{-3}$  die höchste volumetrische Speicherkapazität in Abbildung 2.3. Die Reaktion bei 417 °C und 1,46 bar wurde bisher wenig erforscht und die Handhabung der Materialien wird durch ihre Toxizität und Neigung zur Korrosion erschwert. Die Zersetzung von  $NH_3$  bei Temperaturen von 400-700 °C wurde hingegen sehr ausführlich untersucht und bietet ebenfalls eine hohe Speicherkapazität. Trotz der Notwendigkeit eines hohen Druckes (80-200 bar) und Umsatzeinbußen bei der reversiblen Reaktion wurden verschiedene Studien zur Verwendung in solaren Anlagen erstellt und die Entwicklung des thermochemischen Speichers weit vorangetrieben [63].

Organische Hydride bringen mit einer Reaktion im Temperaturbereich von 300-400 °C und bei Umgebungsdruck hervorragende Eigenschaften für den Einsatz als thermisches Speichermedium mit, u.a. in einer Wärmepumpe [64]. Eine Simulationsstudie zur Verwendung von  $CH$  in solarthermischen Kraftwerken wurde von Cacciola et al. erstellt [65] und später mit  $MCH$  fortgeführt [66]. Das organische Speichermedium besitzt im Vergleich zu den übrigen thermochemischen Speichern in Abbildung 2.3 eine gute Speicherkapazität und eignet sich insbesondere für den Einsatz in kompakten Speichersystemen. Die reversible Reaktion erfordert einen geeigneten Katalysator mit hoher Aktivität, der ebenso die Bildung von Koks und Nebenprodukten blockiert und somit eine hohe Zyklenstabilität garantiert. Daher wurden Katalysatoren für die Dehydrierung entwickelt, die einen effizienten Speicherprozess ermöglichen [55]. Für die Dehydrierung von  $MCH$  wurde eine Effizienz von 85 % bei einem  $MCH$ -Umsatzgrad von 99 % erzielt. Die Wiederverwendung des Speichermediums war im Demonstrationsstadium zu 95 % möglich [67].

Das in Kapitel 1.2 vorgestellte LORC-Konzept basiert auf dem Speichermedium  $MCH$  und wurde u.a. für die Nutzung in solarthermischen Kraftwerken vorgesehen. Für die Verwendung des LORC-Systems als Wärmespeicher spricht eine hohe Energiedichte des Speichermediums  $MCH$ , die im Vergleich zur konventionell genutzten  $NaNO_3/KNO_3$ -Metallschmelze um den Faktor 10 höher liegt [56]. Bei der Verwendung von geschmolzenen Salzen geht latente Wärmeenergie verloren, während beim flüssigen Speichermedium  $MCH$  die gespeicherte Energie dauerhaft und vollständig erhalten bleibt. Daher ist das vorgestellte LORC-System besonders für die Langzeitspeicherung von Energie geeignet. Krieger et al. führten die thermodynamische Analyse eines ähnlichen Energiespeicherkonzeptes durch: Unter Verwendung von Perhydrodibenzyl-Toluol in einem Festbett-Reaktor und der Lagerung von  $H_2$  im Druckspeicher wurde ein thermischer Wirkungsgrad von 65,9 % ermittelt. Der Gesamtwirkungsgrad des solarthermischen Kraftwerkes betrug 23,1 % [68]. Im Rahmen des LORC-Konzeptes in Abbildung 1.2 wurde auf die Druckspeicherung von  $H_2$  verzichtet, da diese eine hohe Kompressionsleistung erfordert [14]. Stattdessen wurden für den  $H_2$ -Feststoff-Speicher leichtgewichtige feste Hydride mit einer hohen  $H_2$ -Speicherkapazität vorgesehen [17].

### 2.3. Innovative Prozesse und Reaktoren für die Dehydrierung von flüssigen organischen Hydriden

Die Verwendung von LOH ist sowohl zur Speicherung von  $H_2$  als auch von Wärme sehr gut geeignet. Dennoch konnten sich die beiden Speichersysteme bisher nicht durchsetzen, da die Dehydrierung von LOH anhand einer selektiven Reaktion und ohne Desaktivierung des Katalysators noch effizienter werden muss. Die Schwachstelle des vorgestellten mobilen  $H_2$ -Speichers liegt in der Bereitstellung der Betriebstemperatur von 300-400 °C. Es wurde versucht, diese Probleme mit unterschiedlichen Ansätzen zu lösen. Die Bereitstellung der Wärme im Fahrzeug sollte mit Hilfe einer innovativen Prozessführung gelingen. Neuartige Reaktorentwicklungen, die besser auf die Eigenschaften der LOH eingehen, wurden vorgestellt. Dabei wurde auch versucht, Limitierungen des Wärme- und Stofftransportes zu vermeiden. Auf die Problematik der Katalysatordesaktivierung und Koksbildung wird in Kapitel 2.4.4 eingegangen.

#### 2.3.1. Prozessführung

Bei der autothermen Erzeugung von  $H_2$  wird auf den Wärmeeintrag von außen verzichtet, indem die benötigte Wärmemenge durch eine selektive Oxidation zur Verfügung gestellt wird. Diese kann durch eine oxidierbare funktionelle Gruppe am Molekül des  $H_2$ -Trägers in das System eingetragen werden [24]. Zu den geeigneten Seitenketten gehören aktivierte Kohlenwasserstoffgruppen, Alkohole, Amine, Sulfide und Sulfoxide. Die Kombination des  $H_2$ -Trägers mit einer oxidierbaren funktionellen Gruppe in einem Molekül erfordert ein gut eingestelltes Verhältnis der beiden Eigenschaften, um den benötigten Wärmebedarf zu decken und Energie für weitere Prozesse zur Verfügung stellen zu können. Die gravimetrische  $H_2$ -Speicherkapazität wird jedoch durch den Einbau funktioneller oxidierbarer Gruppen verringert wie z.B. beim Decalin von 7,2 Gew.-% auf 6,6 Gew.-% beim 2-Methyldecalin [69]. Die dreistufige autotherme Erzeugung von  $H_2$  wurde anhand von cis,cis-Perhydrofluoren getestet. Nach der katalytischen Dehydrierung wurde  $H_2$  in einer Gas-Flüssig-Trennstufe entfernt und der flüssige Rückstand in den benachbarten katalytischen Oxidationsreaktor geführt. Auf die Oxidation folgte die Regeneration des  $H_2$ -Trägers in einem räumlich getrennten Hydrierungsreaktor. Die Oxidation in der Flüssigphase wurde an einem  $Au-Pd/SiO_2/TiO_2$ -Katalysator durchgeführt. Bei 245 °C bildeten sich Nebenprodukte aus, die eine Wiederverwendung des  $H_2$ -Trägers erschwerten. Mit einem  $V-Fe-Cs$ -Katalysator wurde bei 350 °C in der Gasphase eine Reinheit des Fluorenonns von  $\geq 99\%$  erzielt. Die Oxidation fand stets unter Zugabe von Luft und nicht in reiner  $O_2$ -Atmosphäre statt, damit diese nicht zum ungewollten Aufbrechen der C-C-Bindungen führte [26].

Das Problem der hohen Dehydrierungstemperatur wollten Dean et al. [70] durch die Mischung eines endothermen und exothermen Systems lösen. Das endotherme Indolin ( $\Delta H_R = 52 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und das exotherme Amin-Boran ( $\Delta H_R = -156 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) wurden in einem Verhältnis von 3:1 gemischt, um ein thermodynamisch neutrales System zu erhalten. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Borans ist höher als die des Indolins, daher wurde die entstehende Wärme nicht schnell genug zur Dehydrierung von Indolin verbraucht und entwich in die Umgebung. Um die Reaktionsgeschwindigkeiten der endothermen bzw. exothermen Reaktion besser aufeinander abzustimmen, wurden der Katalysator, die Temperatur und sterische Effekte der Substituenten untersucht. Die Verwendung eines  $Pd/C$ -Katalysators bei Temperaturen  $\geq 140$  °C führte zur gewünschten höheren Reaktionsgeschwindigkeit der Dehydrierung, allerdings hatte die Temperatur einen negativen Einfluss auf die Selektivität. Cui et al. befassten sich mit dem Einfluss von Substituenten auf die Dehydrierungsgeschwindigkeit. Der Test von Piperidin mit unterschiedlichen Substituenten in para-Position ergab erhöhte

Reaktionsgeschwindigkeiten aufgrund der sterischen Hinderung am *N*-Atom. Als  $H_2$ -Speichermedium eignen sich laut Cui et al. insbesondere die Stoffe 4-Aminopiperidin und Piperidin-4-carboxamid [30].

### 2.3.2. Reaktorkonzepte

Die Dehydrierung wurde von verschiedenen Forschungsgruppen in klassischen Strömungsrohrreaktoren [71, 72, 73, 74] durchgeführt. Aufgrund der Limitierung des Wärme- und Stofftransportes bei hohen Reaktortemperaturen und der Desaktivierung des Katalysators wurden darüber hinaus folgende innovative Reaktortypen entwickelt.

#### Flüssigkeitsfilm- und pulsierte Spray-Reaktoren

Zur Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute von  $H_2$  im Rührkessel führten Hodoshima et al. die Dehydrierung von *DEC* im überhitzten Dampf („Superheated Liquid-film“) bei einer Temperatur von ca. 200 °C im Batch-Reaktor durch [75]. Die Forscher bedeckten den festen Katalysator mit einem Flüssigkeitsfilm, der auf Siedetemperatur erhitzt wurde. Sobald an der Katalysatoroberfläche die Temperatur den Siedepunkt des Eduktes erreichte, reagierte eine definierte Menge des flüssigen *DEC* zu den gasförmigen Produkten  $H_2$  und Naphthalin. Das Produktgas  $H_2$  verließ die Katalysatoroberfläche sehr schnell und sorgte somit für eine Verschiebung des Gleichgewichtes zur Produktseite. Die in der Flüssigkeit zurückgebliebenen adsorbierten Aromaten wurden im darauffolgenden Trocknungsschritt von der Katalysatoroberfläche entfernt und somit eine Blockierung der aktiven Katalysatorzentren verhindert [76]. Im Anschluss stand der Katalysator für die weitere Dehydrierung von *DEC* bereit.

Kariya et al. entwickelten dieses Nass-Trocken-Multiphasen-Konzept weiter, indem sie den Katalysator in pulsierten Spray-Reaktoren periodisch mit dem Edukt besprühten [77]. Durch die Einstellung der Parameter Temperatur, Sprühdrate und Eduktstrom wurde eine optimale Raum-Zeit-Ausbeute von  $H_2$  ermittelt. Wie bei der Reaktion im überhitzten Dampf sind die Vorgänge an der Katalysatoroberfläche ausschlaggebend für eine effektive Reaktion: Das flüssige *CH* trifft in Form von Tröpfchen auf die Katalysatoroberfläche und reagiert sofort zu  $H_2$  und Benzol. Dieses Produktgas entfernt sich schnell von der Katalysatoroberfläche und ermöglicht die Reaktion des weiteren Eduktes. Gegen Ende des Pulsintervalls wird die Oberfläche bei Siedetemperatur des Eduktes regeneriert und steht erneut für die Dehydrierung zur Verfügung. Während der Reaktion darf die Katalysatortemperatur nicht zu hoch gewählt werden, da die Katalysatoroberfläche sonst austrocknet [78]. Biniwale et al. führten eine thermographische Analyse der Katalysatoroberfläche durch und stellten fest, dass auf der Oberfläche eine periodische Überhöhung der Temperatur stattfindet und diese zu höheren Ausbeuten führt [79, 80]. Das Prinzip der regelmäßigen Benetzung des Katalysators mit flüssigem Edukt wurde auch mit Hilfe eines rotierenden Monolithen genutzt. Aufgrund des regelmäßigen Austrocknens der Katalysatoroberfläche konnte die Ablagerung von Koks verhindert werden und somit eine alternative Reaktorbauart geschaffen werden [81].

#### Reaktoren mit integrierter Metallstruktur

Der von Pez et al. entwickelte Microwick-Reaktor beruht auf dem Konzept, ein Katalysatorsubstrat („Wick“) in einen Kanal einzubringen, an dem eine effektive Trennung von Gas- und Flüssigphase stattfindet und der generierte  $H_2$  schließlich direkt abgegeben wird [82]. Bei Voruntersuchungen zur Dehydrierung von

Perhydro-N-Ethylcarbazol wurde festgestellt, dass ein Austrocknen der Katalysatoroberfläche zu einer geringeren  $H_2$ -Produktion führte. Mit Hilfe des dünnen porösen Katalysatorsubstrates wird die ständige Benetzung der Katalysatoroberfläche mit Flüssigkeit sichergestellt. Kurz nach der Erzeugung von  $H_2$  gelangt dieser direkt in die Dampfphase über dem Katalysatorsubstrat. Ein Gleichgewicht zwischen Flüssigkeits- und Dampfdruck hält die Flüssigkeit im Substrat mittels Kapillarkräften zurück. Bei ersten Experimenten in einem 1-Kanal-Microwick-Reaktor wurden keine hohen Umsätze erzielt, da eine Limitierung des Stofftransportes vorlag. Diese konnte durch das Einbringen eines mit Katalysator beschichteten Schwammes in die Dampfphase minimiert werden. Es wurden höhere Umsätze erreicht, die in der gleichen Größenordnung von Festbett-Reaktoren lagen [83].

Für eine effektive Dehydrierung von Perhydro-N-Ethylcarbazol wurde ein katalytischer Festbett-Reaktor mit einer integrierten metallischen Struktur von Assenbaum et al. entwickelt. Die integrierte Metallstruktur verbesserte die Ausleitung des gasförmigen  $H_2$ -Stromes und gewährleistete den Kontakt zwischen flüssigem Edukt und Katalysator [84]. Mit dem Verfahren des Elektronenstrahlschmelzens wurde die 3-dimensionale Struktur hergestellt, welche aus einem Netzwerk von gleichförmigen Zellen bestand. Anschließend wurde eine poröse Schicht aus  $Pt/Al_2O_3$ -Katalysator aufgetragen. Der Reaktor wurde bei Temperaturen von 220–260 °C und Umgebungsdruck erfolgreich getestet. Mit einer Einheit von zehn parallelen Reaktoren wurde schließlich ein  $H_2$ -Strom von  $9,8 \text{ l min}^{-1}$  produziert [85].

### Membranreaktoren

Eine Membran ist im hiesigen Zusammenhang ein flächiges, teildurchlässiges Gebilde, welches zwei Fluide voneinander abtrennen kann. Die Integration einer Membran in den Dehydrierungsreaktor ermöglicht eine selektive in-situ Entfernung von  $H_2$  aus der Reaktionszone. Durch die  $H_2$ -Abtrennung wird das chemische Gleichgewicht zur Produktseite hin verschoben und somit ein höherer  $MCH$ -Umsatz bei geringeren Temperaturen erreicht. Mit Hilfe der Membran kann ein sehr reiner  $H_2$ -Strom generiert werden, der keine weiteren Aufreinigungsschritte erfordert. Ferreira-Aparicio et al. testeten bei 300 °C über 48 h einen  $Pt/Al_2O_3$ -Katalysator im Membranreaktor; dabei zeigte der Katalysator keine Anzeichen für eine Desaktivierung [86]. Auch Jeong et al. [87], Kumar et al. [88] und Akamatsu et al. [89] beobachteten in Membranreaktoren keine Desaktivierung des Katalysators, da am Katalysator stets frisch gebildeter  $H_2$  vorlag, der kontinuierlich an der Membran abgetrennt wurde. In diesen Studien zur Dehydrierung von Cycloalkanen wurden unterschiedliche Membranmaterialien eingesetzt: Unter den getesteten Membranen, die das Produktgemisch nach Größe der Moleküle trennen, waren poröse anorganische Materialien (Vycor-Glas-Membran) [86], Zeolith-Membranen [87, 88], Kohlenstoff-Membranen [90, 91] und Silika-Membranen [89, 92]. Die Reinheit des abgetrennten  $H_2$ -Stromes wurde durch die Einstellung der Porengröße der Membranen verbessert, jedoch war mit den Materialien keine hochselektive  $H_2$ -Abtrennung möglich und die ideale Permselectivität lag stets unter einem Wert von 100.

Eine selektivere Stofftrennung gelingt unter Verwendung von dünnen Metall-Membranen. Der Weg des  $H_2$  durch die Membran beruht auf dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus in Abbildung 2.4, der nach Ward und Dao [93] aus sieben Schritten besteht, darunter der molekulare Transport von der Gasphase zur Membran (Schritt a) und von der Membran in die Gasphase (Schritt g). An der Membranoberfläche findet die dissoziative Adsorption (Schritt b) bzw. Desorption mit Rekombination der  $H$ -Atome (Schritt f) statt. Der Übergang vom  $H$ -Atom erfolgt von der Metalloberfläche der Retentat-Seite in das Metallvolumen (Schritt

c) bzw. aus dem Metallvolumen an die Oberfläche der Permeat-Seite (Schritt e). Eine zentrale Rolle des Transportvorganges spielt schließlich die Diffusion des  $H$ -Atoms durch das Metall (Schritt d).

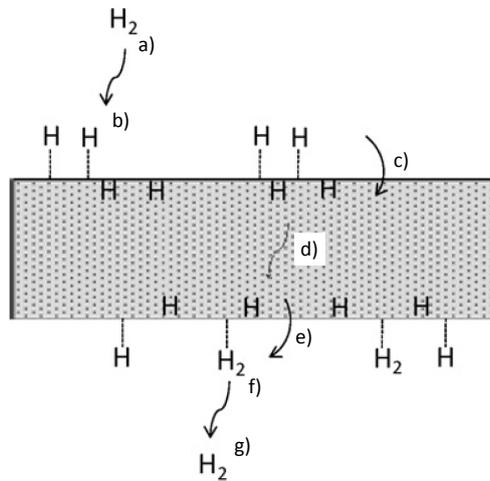


Abbildung 2.4.: Lösungs-Diffusions-Mechanismus der  $H_2$ -Permeation durch eine  $Pd$ -Membran [94].

Prinzipiell werden sehr dünne Membranen eingesetzt ( $4\text{--}10\ \mu\text{m}$ ), da mit geringerer Dicke der Membran die  $H_2$ -Flussdichte zunimmt. Die Stabilisierung der dünnen  $Pd$ -Membranen wurde in katalytischen Strömungsrohrreaktoren mit Hilfe eines porösen Aluminiumrohres [95, 96] bzw. einer Keramik [97] ermöglicht; auch  $Pd/Al$ -Hohlfasern wurden erfolgreich getestet [98].

Die auf Palladium ( $Pd$ ) basierenden Membranen besitzen theoretisch eine unendliche Selektivität bezüglich  $H_2$  in Kombination mit einer hohen  $H_2$ -Permeabilität bei erhöhten Temperaturen. Bei diesen  $Pd$ -Membranen kommt es durch die Einlagerung von  $H$  in das Gitter des Metalls zur chemischen Expansion, demzufolge sich die Gitterkonstante ändert und das Volumen des Metalls zunimmt [99]. Liegen die Temperaturen unterhalb der  $\alpha$ - $\beta$ -Übergangsphase von  $\vartheta \leq 300\ ^\circ\text{C}$ , versprödet die reine  $Pd$ -Membran in der  $H_2$ -Atmosphäre und es bilden sich Defekte aus [100]. Daher werden zur  $H_2$ -Abtrennung bei geringeren Temperaturen häufig  $Pd$ -Legierungen verwendet, darunter  $PdAg$  und  $PdCu$  [101]. Ali et al. führten umfangreiche Untersuchungen zur Dehydrierung von  $MCH$  in  $PdAg$ -Membranreaktoren durch und prüften die Stabilität der  $0,1\text{--}0,2\ \text{mm}$  dicken Membranen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. Die  $H_2$ -Permeation wurde von den organischen Stoffen  $MCH$  und  $TLU$  in einem geringen Maß reduziert. Koksbildung, die bei einem kleinen  $H_2$ -Partialdruck bzw. einer vollständigen Abtrennung von  $H_2$  aus der Reaktionszone auftrat, hatte auch eine Desaktivierung der Membran zur Folge [102]. Kohlenstoffablagerungen auf der Oberfläche und in Defekten der  $PdAg$ -Membran können die dünne Metallschicht zerstören, da sie während der Regeneration mit Luft direkt an der Metalloberfläche abbrennen und es dabei lokal zu hohen Temperaturen kommen kann [103].

### Mikrostrukturierte Reaktoren

Mikrostrukturierte Reaktoren besitzen geringe Abmessungen in Höhe von  $50\text{--}2000\ \mu\text{m}$  in mindestens einer Dimension quer zur Flußrichtung. Diese Miniaturisierung geht mit Effekten auf den Stoff- und Wärmetransport einher, die sich positiv auf die endotherme Dehydrierung von LOH auswirken. Aufgrund des sehr großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen kann die bei der endothermen Reaktion benötigte Wärmeenergie sehr gut in den Reaktor eingebracht werden. In der laminar durchströmten Reaktionszone von

mikrostrukturierten Reaktoren liegt Isothermie vor [104]. Der mittels kurzer Transportwege erreichte gute Stofftransport hat eine Reaktionszone ohne Konzentrationsgradienten zur Folge, sodass der Katalysator intensiv genutzt wird. Die Anordnung des Katalysators kann sowohl als kompaktes mikrostrukturiertes Festbett als auch als Wandkatalysator mit einer großen katalytischen Oberfläche erfolgen. Das Mikro-Festbett wird wie eine herkömmliche Pulverschüttung hergestellt und ist flexibel einsetzbar. Dennoch sollte bei der Verwendung eines Festbettes der Druckverlust über der Schüttung stets berücksichtigt werden.

Cui et al. kombinierten einen Mikroreaktor aus Silizium mit einer Palladium-Membran. Dieser kompakte 3-Schichten-Prototyp wurde für die Dehydrierung von Cyclohexan bei 200 °C verwendet. Es wurde ein erster Eindruck gewonnen, wie mit dem Reaktor eine hohe Effizienz bezüglich der Wärmezufuhr und der H<sub>2</sub>-Abscheidung umgesetzt werden kann. Weitere Verbesserungen wurden bei einem erzielten Umsatzgrad von 18,4 % erforderlich [105]. Roumanie et al. entwickelten ebenfalls einen Reaktor aus Silizium: Insbesondere die Verbindung zwischen Gaseinlass und mikrostrukturierter Reaktionszone wurde in der Studie betrachtet, damit sich das gasförmige MCH möglichst gleichmäßig auf die Mikrokanäle verteilt. Technische Maßnahmen zur Verbesserung der Isothermie wurden u.a. mittels Mikro-Heizung auf der Rückseite des Reaktors getestet [106]. Eine weitere Herausforderung bestand in der Einbringung des Katalysators in die Mikrostrukturen: Romanie et al. beschichteten die Mikrokanäle zunächst mit einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Washcoat, welcher anschließend mit Pt imprägniert wurde. Die Herstellung des Pt-Katalysators mittels Sputtern (physical vapor deposition) wurde ebenfalls getestet. Im direkten Vergleich der beiden Katalysatoren erzielte der Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator aus dem Washcoat-Verfahren höhere Umsätze [107]. Tagawa et al. führten eine Vorbehandlung des mikrostrukturierten Reaktors aus Silizium durch: Vor dem Beschichten mit Katalysator wurde auf dem Reaktormaterial eine SiO<sub>2</sub>-Schicht im Ofen bei 800 °C ausgebildet. Im Anschluss wurde der Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator anhand eines Sol-Gel-Verfahrens auf wässriger oder alkoholischer Basis aufgetragen. Zum Vergleich wurde ein Pt-Katalysator mittels Nebel-Zerstäubungs-Methode hergestellt, bei der die Kanalwand periodisch besprüht und getrocknet wurde. Der experimentelle Test der Katalysatoren erfolgte anhand der Dehydrierung von Cyclohexan. Dabei wurden die höchsten Umsätze (nahezu 100 %) mit dem Katalysator erzielt, der über das wässrige Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurde [108]. Die verschiedenen Möglichkeiten zur Katalysatorbeschichtung von mikrostrukturierten Kanälen werden in Kapitel 2.4.2 vorgestellt.

## 2.4. Dehydrierung von Methylcyclohexan

### 2.4.1. Thermodynamisches Gleichgewicht und Prozessbedingungen

Bei der Dehydrierungsreaktion von MCH in Gleichung 2.1 handelt es sich um eine reversible Gleichgewichtsreaktion. Die Gleichgewichtskonstante  $K_{GGW}$  lässt sich mit Hilfe des Dalton'schen Gesetzes über die Partialdrücke  $p_i$  bzw. Molanteile  $y_i$  der an der Reaktion beteiligten Komponenten  $i$  und dem Gesamtdruck  $p$  nach Gleichung 2.2 ermitteln.

$$K_{GGW} = \frac{p_{TLU} \cdot p_{H_2}^3}{p_{MCH}} = \frac{y_{TLU} \cdot y_{H_2}^3 \cdot p^3}{y_{MCH}} \quad (2.2)$$

Die Molanteile stehen im Zusammenhang mit dem Umsatzgrad  $X_{MCH}$  und dem Molanteil des Eduktes MCH zu Beginn der Reaktion  $y_{MCH,0}$  und sind den Gleichungen 2.3, 2.4 und 2.5 zu entnehmen [109].

$$y_{MCH} = \frac{y_{MCH,0} \cdot (1 - X_{MCH})}{1 + 3 \cdot y_{MCH,0} \cdot X_{MCH}} \quad (2.3)$$

$$y_{TLU} = \frac{y_{TLU,0} + y_{MCH,0} \cdot X_{MCH}}{1 + 3 \cdot y_{MCH,0} \cdot X_{MCH}} \quad (2.4)$$

$$y_{H_2} = \frac{y_{H_2,0} + 3 \cdot y_{MCH,0} \cdot X_{MCH}}{1 + 3 \cdot y_{MCH,0} \cdot X_{MCH}} \quad (2.5)$$

Die thermodynamische Berechnung der Gleichgewichtskonstanten  $K_{GGW}$  erfolgt aus dem Zusammenhang in Gleichung 2.6 mit der freien Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R G^0$ , der Gaskonstanten  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und der Temperatur  $T$  (in  $K$ ).

$$\ln K_{GGW} = -\frac{\Delta_R G^0}{R \cdot T} \quad (2.6)$$

Anhand einer experimentellen Studie fanden Schildhauer et al. eine empirische Korrelation heraus, die eine zutreffendere Beschreibung des Einflusses der Temperatur auf die Gleichgewichtslage der Reaktion liefert [49]. Der in Gleichung 2.7 aufgeführte Zusammenhang basiert auf Daten, die unter isothermen Versuchsbedingungen bei  $305\text{-}370^\circ\text{C}$  und ca.  $7 \text{ bar}$  aufgenommen wurden.

$$K_{GGW} = 3600 \cdot \exp\left(\frac{-217650}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{650}\right)\right) \quad (2.7)$$

Beim thermodynamischen Umsatz  $X_{GGW}$  handelt es sich um den maximal erzielbaren Umsatz, wenn keine Limitierung durch die Kinetik vorliegt. Der Umsatz im thermodynamischen Gleichgewicht kann unter anderem mit Hilfe der Parameter Druck und Temperatur beeinflusst werden. Das Gleichgewicht verschiebt sich zur Produktseite, wenn eine hohe Temperatur (endotherme Reaktion) und ein geringer Druck (Volumenzunahme durch die Reaktion, Prinzip von Le Chatelier) gewählt werden. Für die Betrachtung der relevanten Grenzfälle wurde aus Gleichung 2.2 und 2.7 die Lage des Gleichgewichtes ermittelt. In Abbildung 2.5(a) ist diese Lage des Gleichgewichtes bei einem Druck von  $1 \text{ bar}$  in Abhängigkeit von der Temperatur und in Abbildung 2.5(b) bei einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit vom Druck unter Verwendung eines reinen  $MCH$ -Eduktstromes dargestellt.

Bei einem Druck von  $1 \text{ bar}$  und reinem Edukt wird ab  $300^\circ\text{C}$  ein hoher Molanteil von  $H_2$  erreicht. In verschiedenen Forschungsarbeiten wurde die Dehydrierung von  $MCH$  im Temperaturbereich von  $300\text{-}380^\circ\text{C}$  durchgeführt [71, 106]. Bei einer Reaktortemperatur von  $400^\circ\text{C}$  ist Vollumsatz nur bei einem geringen Druck ( $1\text{-}5 \text{ bar}$ ) möglich. Daher wurde häufig der Druck bei Reaktionen in Festbett-Reaktoren auf  $1 \text{ bar}$  beschränkt. Die thermodynamisch ungünstigen höheren Druckbereiche wurden hauptsächlich in Membranreaktoren untersucht, da die Integration einer Membran in den Reaktor das Gleichgewicht durch die in-situ Abtrennung des  $H_2$  zur Produktseite verschiebt [95].

Eine Verdünnung des Eduktes  $MCH$  mit Stickstoff ( $N_2$ ) führten wenige Gruppen durch [95, 108, 110].  $N_2$  beeinflusst das Niveau der Partialdrücke im Reaktionssystem und sorgt im Vergleich zum reinen  $MCH$ -Eduktstrom schon bei niedrigen Temperaturen für ein gleiches Umsatzniveau. Häufiger wurde von der Verdünnung des Eduktstromes mit  $H_2$  zur Hemmung der Verkokung des Katalysators berichtet [33].

Die Dehydrierung von  $MCH$  sollte an einem hochaktiven Katalysator stattfinden. Ali et al. testeten verschiedene Mono- und Bimetall-Katalysatoren aus Edelmetall und stellten fest, dass die Aktivität in der Reihenfolge Platin ( $Pt$ ), Rhodium ( $Rh$ ), Iridium ( $Ir$ ), Rhenium ( $Re$ ), Uran ( $U$ ) sinkt. Untersuchungen mit den günstigeren Komponenten Nickel ( $Ni$ ) oder Molybdän ( $Mo$ ) ergaben wesentlich geringere Aktivitäten im Vergleich zu  $Pt$  [74, 110]. Als Trägermaterial wurde sehr häufig poröses Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ) verwendet [95, 106]. Außerdem eignet sich Kohlenstoff ( $C$ ) als Katalysatorträger [75, 111], unter anderem in

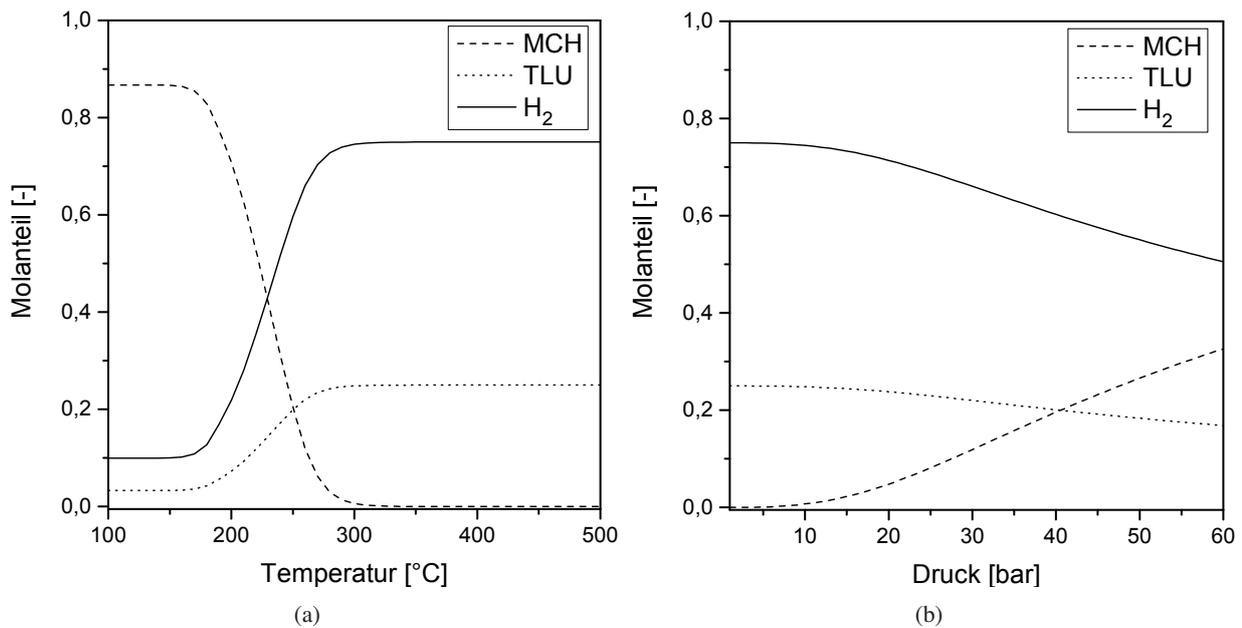


Abbildung 2.5.: Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes (Gleichung 2.2 und 2.7) in Abhängigkeit von der Temperatur in (a) bei  $p = 1 \text{ bar}$  und vom Druck in (b) bei  $\vartheta = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Form von Activated Carbon Cloth (ACC) [78, 112] oder Carbon Nanotubes (CNT) [71].

In verschiedenen Forschungsarbeiten wurde der Katalysator direkt im Reaktor reduziert [112, 113]. Dabei fand die Reduktion in einem reinen  $H_2$ -Strom im Bereich von  $20\text{-}100 \text{ ml min}^{-1}$  statt und dauerte meist  $1\text{-}2 \text{ h}$  an. In weiteren Arbeiten wurde von einer Reduktionsdauer von bis zu  $16 \text{ h}$  berichtet [87, 114]. Die Temperatur der Reduktion lag sehr häufig bei  $400\text{-}420 \text{ }^\circ\text{C}$  [48]. In wenigen Fällen wurden höhere Temperaturen von bis zu  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  gewählt [71, 74]. Bei der Dehydrierung von *MCH* wurde eine Verkokung des Katalysators und somit Desaktivierung beobachtet. Die Aktivität des Katalysators wurde in einer zweistufigen Regeneration wieder hergestellt: Zunächst wurde der Katalysator in einem Luftstrom von  $50\text{-}100 \text{ ml min}^{-1}$  bei  $400\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$  oxidiert [115, 116]. Dabei variierte die Dauer der Oxidation in den verschiedenen Forschungsarbeiten von  $1\text{-}5 \text{ h}$  [114, 117]. Nach dem Entfernen des Kokes von der Katalysatoroberfläche wurde eine  $H_2$ -Reduktion mit den oben genannten Parametern durchgeführt.

#### 2.4.2. Katalysatoren im Mikrokanal

In mikrostrukturierten Reaktoren wird Katalysator in Kanäle mit lateralen Abmessungen von  $50\text{-}2000 \mu\text{m}$  eingebracht. Daher muss die Präparationsmethode für solche besonders kleinen Strukturen geeignet sein. Für die nasschemische Herstellung von Katalysatorschichten in Mikrostruktursystemen liegen Erfahrungen zum Sol-Gel-Verfahren und Beschichten mit einem Washcoat mit anschließender Imprägnierung vor [118]. In den Kanälen mit derart geringen Abmessungen bereiten wirkende Kapillarkräfte Probleme: Bei der Verteilung der Suspension kann sich ein Meniskus ausbilden, der eine gut haftende, homogene Katalysatorschicht im Kanal verhindert. Meille et al. untersuchten den Kontaktwinkel zwischen Suspension und Edelstahloberfläche bei der Beschichtung mit Washcoat. Durch das Hinzufügen von oberflächenaktiven Stoffen zur Suspension wurde der Kontaktwinkel verringert und somit eine gut haftende Aluminaschicht hergestellt [119]. Neben der Beschaffenheit der Suspension beeinflusst die Bauart des Reaktors die Beschichtungsmethode, da geschlossene oder offene Kanalstrukturen unterschiedliche Anforderungen beim

Beschichtungsvorgang stellen [120]. Der hochporöse Katalysatorträger sollte im Kanal als festhaftende, homogene Schicht ohne Risse vorliegen. Als Katalysatorschüttung im Mikro-Festbett stellt der Träger ebenfalls eine große Oberfläche für die Aktivkomponente bereit. Diese hochaktive Metallkomponente soll für eine optimale Nutzung des Katalysators möglichst fein auf dem gesamten Träger verteilt werden. Daraus folgt für die Verwendung von teuren Edelmetall-Katalysatoren (z.B. *Pt*), dass diese im Mikrokanal sehr gut erreichbar sind und somit geringe Mengen notwendig werden.

Zur Herstellung eines porösen  $Al_2O_3$ -Trägers im Mikrokanal wurde ein Sol-Gel-Verfahren von Haas-Santo et al. an die Anforderungen im Mikrokanal angepasst [121]. In einem Sol sind feste oder flüssige Stoffe in einem Dispersionsmittel kolloidal verteilt. Im Zuge einer Gelierung wachsen die inkohärenten Teilchen bzw. Tröpfchen des Sols zu einem festen unregelmäßigen Netzwerk zusammen. Die Poren des Netzwerkes sind mit Flüssigkeit gefüllt. Dieses feindisperse System wird als Gel bezeichnet. Die Gelstruktur verändert sich in Abhängigkeit von Zeit (Alterung) und Temperatur: Es findet der Einbau weiterer Teilchen sowie eine zunehmende Vernetzung statt. Mit dem Alter kann es zu einer Schrumpfung des Netzwerkes kommen, indem die flüssige Phase aus dem Gel austritt und sich separiert. Außerdem kann das Netzwerk in einen kristallinen Zustand übergehen [122]. Nach der vollständigen Bedeckung der Mikrokanäle mit Gel entweicht im Trocknungsvorgang die flüssige Phase aus dem Gel, sodass ein festes Netzwerk zurückbleibt und als poröser Katalysatorträger zur Verfügung steht.

Die Verteilung der Aktivkomponente *Pt* wird durch die Verwendung eines hochporösen Trägers mit einer großen Oberfläche begünstigt. Im Vergleich zur glatten Metalloberfläche bietet ein poröser Träger mehr Platz für das disperse *Pt* an. Häufig wird die Imprägnierung des porösen Trägers mit Metall-Chlorid-Salzen wie beispielsweise  $Na_2PtCl_4$  durchgeführt, weil Metall-Chloride in großen Mengen verfügbar sind. Im Vergleich zu den weniger giftigen, chloridfreien Salzen, darunter Sulfite, Nitrate und organometallische Salze, führt die Imprägnierung mit Metall-Chloriden jedoch zu einer geringeren Metall-Dispersion [123]. Haas-Santo et al. verwendeten zur Imprägnierung des  $Al_2O_3$ -Trägers eine  $Pt(NO_3)_2$ -Lösung [121]. Neben dem Trägermaterial selbst wirkt sich auch die Beladung des Trägers auf die *Pt*-Dispersion aus, da *Pt* bei höheren Beladungen zur Agglomeration neigt. Diese Agglomeration kann durch die Zugabe eines Stabilisators verhindert werden. Der Stabilisator wie z.B. Zitronensäure adsorbiert auf der *Pt*-Oberfläche und schwächt dessen Interaktion zu benachbarten *Pt*-Teilchen ab. Nach der Imprägnierung wird der Stabilisator thermisch vom Katalysator entfernt [124, 125].

### 2.4.3. Kinetik der Dehydrierung von Methylcyclohexan

Für die Entwicklung eines kinetischen Modells der Dehydrierung von *MCH* wurden von diversen Forschungsgruppen Arbeiten veröffentlicht, die sich im Reaktionsmechanismus und geschwindigkeitsbestimmenden Schritt unterscheiden. Ein umfassender Überblick der Kinetikmodelle wurde von Alhumaidan et al. [126] und Usman [127] publiziert und ist in Teilen Tabelle 2.2 zu entnehmen. Zur besseren Vergleichbarkeit der Kinetikmodelle werden im Folgenden nur die Arbeiten mit einem *Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*- bzw. *Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Katalysator berücksichtigt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit *r* gibt die Stoffmengenänderung einer Komponente *i* pro Zeit *t* an und bezieht sich in Gleichung 2.8 auf die Katalysatormasse  $m_{Kat}$  und die Stöchiometrie  $\nu_i$ :

$$r = \frac{1}{m_{Kat} \cdot \nu_i} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (2.8)$$

Tabelle 2.2.: Überblick der verschiedenen Forschungsarbeiten zur Kinetik [127]. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt mit den Zwischenprodukten Methylcyclohexadien *MCHde* und Methylcyclohexen *MCHe*, Aktivierungsenergie  $E_a$ .

Erstautor [Quelle]	Aktivkomponente	Geschwindigkeitsbestimmender Schritt	Adsorptionshemmung $H_2, TLU$	$E_a$ $kJ\ mol^{-1}$
-	<i>Gew.-%</i>	-	$H_2, TLU$	
Sinfelt [128]	0,3 <i>Pt</i>	Desorption von <i>TLU</i>	<i>TLU</i>	138,1
Wolf [117]	0,6 <i>Pt</i>	Oberflächenreaktion	-	-
Jossens [129]	0,3 <i>Pt</i>	Oberflächenreaktion	<i>TLU</i>	71,1
Pacheco [130]	0,3 <i>Pt</i> , 0,3 <i>Re</i> , 0,6 <i>Cl</i>	Adsorption von <i>MCH</i>	-	58,6
Jothimurugesan [131]	0,3 <i>Pt</i> , 0,3 <i>Re</i>	Adsorption von <i>MCH</i>	<i>TLU</i>	51,9
Pal [132]	0,3 <i>Pt</i> , 0,3 <i>Re</i>	Adsorption von <i>MCH</i>	<i>TLU</i>	56,4
El-Sawi [133]	0,7 <i>Pt</i> , 0,9 <i>Cl</i>	Adsorption von <i>MCH</i>	<i>TLU</i>	17,9
van Trimpont [134]	0,59 <i>Pt</i> , 0,67 <i>Cl</i>	Dehydrierung von <i>MCHde</i>	$H_2$	121,7
	0,3 <i>Pt</i> , 0,31 <i>Re</i> , 0,95 <i>Cl</i>	Dehydrierung von <i>MCH</i>	<i>TLU</i>	181,4
Chai [135]	0,375 <i>Pt</i> , 1,0 <i>Cl</i> 0,375 <i>Pt</i> , 0,375 <i>Re</i> , 1,0 <i>Cl</i>	Dehydrierung von <i>MCHe</i>	$H_2$	-
Maria [48]	<i>Pt</i>	Oberflächenreaktion	$H_2$	220,7
Schildhauer [45]	6,0 <i>Pt</i>	Oberflächenreaktion	$H_2$	149,3
Alhumaidan [114]	1,0 <i>Pt</i>	Dehydrierung von <i>MCH</i>	$H_2$	55,4
	0,3 <i>Pt</i> , 0,3 <i>Re</i>			
Usman [116]	1,0 <i>Pt</i>	Dehydrierung von <i>MCH</i>	$H_2$	39,3

Zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit kann ein formalkinetischer Geschwindigkeitsansatz verwendet werden. Eine derartige Beschreibung ist i.A. jedoch nur in einem begrenzten Bereich der Reaktionsbedingungen gültig und erfordert die Anpassung der kinetischen Parameter wie Geschwindigkeitskonstante  $k$  und Reaktionsordnungen  $a, b, c$  an aussagekräftige experimentelle Daten. Der allgemeine Potenzansatz ist in Gleichung 2.9 definiert und wurde von verschiedenen Forschungsgruppen, darunter van Trimpont et al. [134] in Bezug auf die Dehydrierung von *MCH* verwendet. Der Ansatz enthält keine Aussagen bezüglich der Adsorption, Desorption und katalytischen Reaktion auf der Oberfläche. Alhumaidan et al. [114] verwendeten eine Form des Potenzansatzes, die nur das Produkt  $H_2$  berücksichtigte. Yolcular und Olgun [136] vernachlässigten den Einfluss der Produkte auf die Reaktionsgeschwindigkeit und gelangten dadurch zu einer negativen formalen Reaktionsordnung  $a$ .

$$r = k \cdot p_{MCH}^a \cdot p_{TLU}^b \cdot p_{H_2}^c \quad (2.9)$$

In Arbeiten von Manser Sonderer [137] und Usman et al. [116] wurde ebenfalls der Einfluss der Produkte vernachlässigt, hingegen eine positive Reaktionsordnung von  $a = 1$  bzw. 0,52 festgestellt. Da es sich bei der Dehydrierung von *MCH* um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, ergänzten sie einen entsprechenden Term

für die Rückreaktion in Gleichung 2.10.

$$r = k \cdot \left( p_{MCH} - \frac{p_{TLU} \cdot p_{H_2}^3}{K_{GGW}} \right)^a \quad (2.10)$$

Für die Gleichgewichtskonstante  $K_{GGW}$  gilt nach Schildhauer et al. [49] die empirischen Korrelation aus Gleichung 2.7. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist von der Temperatur  $T$  abhängig und lässt sich über den Ansatz von Arrhenius in Gleichung 2.11 berechnen.

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (2.11)$$

Bei der Verwendung des Potenzansatzes wurde die zuvor beobachtete Hemmung der Produkte nicht berücksichtigt (siehe Tabelle 2.2). Auch die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Annäherung an den Gleichgewichtsumsatz wurde vom Potenzansatz-Modell nicht erfasst. Daher wählten verschiedene Forschungsgruppen eine Langmuir-Hinshelwood-Kinetik, die sich aus der Annahme ergibt, dass die Reaktion an der Oberfläche die Geschwindigkeit maßgeblich beeinflusst. Hougen und Watson [138] entwickelten für verschiedene Reaktionstypen mit unterschiedlichen geschwindigkeitsbestimmenden Schritten das allgemeine Schema:

$$r = \frac{(\text{kinetischer Term}) \cdot (\text{Potenzialterm})}{(\text{Adsorptionsterm})^a} \quad (2.12)$$

Der kinetische Term enthält die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Reaktion. Im Potenzialterm wird die Triebkraft der Reaktion beschrieben. Der Adsorptionsterm berücksichtigt die Hemmung der Reaktion durch Reaktanten oder Produkte und der Exponent  $a$  beschreibt die Zahl der aktiven Zentren, die am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sind.

Es wurden teilweise sehr komplizierte Ansätze veröffentlicht, bei denen mehrere aktive Zentren an der Katalysatoroberfläche berücksichtigt werden wie z.B. im dual-site-Modell [114, 134]. Der in Gleichung 2.13 aufgeführte LHHW-Ansatz (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) wurde von Schildhauer [45] verwendet. Das Modell bezieht sich auf ein beteiligtes aktives Zentrum an der Katalysatoroberfläche (single-site-Modell) und berücksichtigt die Rückreaktion. Die Gruppen Sinfelt et al. [128], Chai et al. [135] sowie Alhumaidan et al. [114] vernachlässigten in ihren Ansätzen den Einfluss der Rückreaktion.

$$r = \frac{k \cdot K_{MCH} \cdot \left( p_{MCH} - \frac{p_{TLU} \cdot p_{H_2}^3}{K_{GGW}} \right)}{\left( 1 + K_{MCH} \cdot p_{MCH} + K_{TLU} \cdot p_{TLU} + K_H \cdot p_{H_2} \right)} \quad (2.13)$$

Die Elementarschritte an einem aktiven Zentrum  $s_1$  auf der Katalysatoroberfläche (single-site-Modell, keine Adsorption bzw. Desorption von  $H_2$ ) sind in den Gleichungen 2.14 bis 2.18 nach van Trimont et al. [134] aufgeführt. Der adsorbierte Zustand der Spezies an einem aktiven Zentrum wird mit  $s_1$  bezeichnet. Jeder Elementarschritt kann geschwindigkeitsbestimmend sein und wird entsprechend im kinetischen Ansatz berücksichtigt. Tabelle 2.2 ist zu entnehmen, dass sich die verschiedenen Forschungsgruppen auf unterschiedliche geschwindigkeitsbestimmende Schritte bezogen. Eine Beteiligung des Eduktes  $MCH$  wurde am häufigsten als geschwindigkeitsbestimmender Schritt gewählt, so z.B. die Adsorption von  $MCH$  an der Oberfläche (Gleichung 2.14) oder die Dehydrierung des adsorbierten  $MCH$  (Gleichung 2.15). Die Geschwindigkeit der Dehydrierung der adsorbierten Zwischenprodukte  $MCH_e$  (Gleichung 2.16) bzw.  $MCH_{de}$  (Gleichung 2.17) wurde von van Trimont et al. [134] und Chai et al. [135] berücksichtigt. Sinfelt et al. [128]

bezeichneten die Desorption von  $TLU$  als geschwindigkeitsbestimmend (Gleichung 2.18). Es wurde eine Hemmung der Reaktion durch  $TLU$  beobachtet, die von weiteren Forschern bestätigt und im Adsorptionsterm berücksichtigt wurde [129, 131]. Bei der Untersuchung von van Trimpont et al. [134] wurde auch von einer Konkurrenzsituation zwischen  $MCH$  und  $H_2$  um die aktiven Zentren berichtet. Diese  $H_2$ -Hemmung der Reaktion wurde ebenfalls von verschiedenen Forschungsgruppen [48, 114, 135] festgestellt. Ein Zusammenhang zwischen Hemmung des Produktes  $TLU$  bzw.  $H_2$  und Typ des verwendeten Katalysators ( $Pt$  oder  $Pt-Re$ ) konnte jedoch nicht gefunden werden [45].



Insgesamt führten drei Forschungsgruppen eine systematische und detaillierte Analyse der Kinetikschritte durch: Jothimurugesan et al. bei 1 bar [131], van Trimpont et al. bei 4-20 bar [134] und Usman et al. bei 1-9 bar [116]. In der vorliegenden Arbeit wurden die Experimente weitgehend ohne Dosierung von  $H_2$  durchgeführt, daher wird im Folgenden die Kinetikstudie von Usman et al. genauer erläutert, in der ebenfalls ohne Dosierung von  $H_2$  gearbeitet wurde. Usman et al. stellten zu sämtlichen Elementarschritten im single-site- und im dual-site-Modell kinetische Gleichungen auf. Unter der Annahme, dass jeder Schritt geschwindigkeitsbestimmend sein kann und sich im Gleichgewicht befindet, wurden die vereinfachten kinetischen Gleichungen an experimentelle Daten angepasst und die Genauigkeit des Modells anhand der Summe der Fehlerquadrate betrachtet. Die Elementarreaktion mit der geringsten Abweichung wurde schließlich zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gewählt: Die Werte der Abweichungen im Bereich von 0,412-0,908 unterschieden sich eindeutig voneinander, sodass bei Usman et al. schließlich die Dehydrierung von adsorbierten  $MCH$  als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ermittelt wurde [116]. Die Bedeckung der Oberfläche mit dem Zwischenprodukt  $MCH_{de}$  wurde vernachlässigt. Usman et al. erzielten die zutreffendste Parameteranpassung mit dem LHHW-Ansatz in Gleichung 2.19, bei dem die gebildete Adsorptionsgleichgewichtskonstante  $K'$  in Gleichung 2.20 von der Temperatur  $T$ , der Gaskonstante  $R$ , der Adsorptionsenergie  $\Delta h'$  und der Adsorptionsgleichgewichtskonstante  $K'_r$  bei einer Referenztemperatur von 617,2 K abhängt.

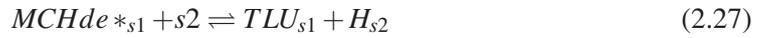
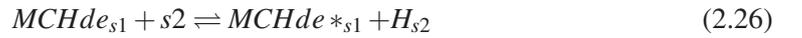
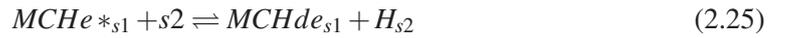
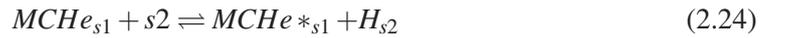
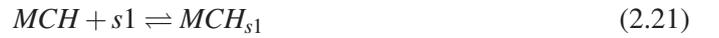
$$r = \frac{k \cdot K_{MCH} \cdot \left( p_{MCH} - \frac{p_{TLU} \cdot p_{H_2}^3}{K_{GGW}} \right)}{\left( 1 + K_{MCH} \cdot p_{MCH} + K_{TLU} \cdot p_{TLU} + K' \cdot p_{TLU} \cdot p_{H_2}^2 \right)} \quad (2.19)$$

$$K' = K'_r \cdot \exp\left(-\frac{\Delta h'}{R \cdot T}\right) \quad (2.20)$$

Zum LHHW-Ansatz stellten Usman et al. eine Aktivierungsenergie  $E_a$  von 39,3 kJ mol<sup>-1</sup> fest [116]. Auch in anderen Forschungsarbeiten in Tabelle 2.2 wurde eine Aktivierungsenergie dieser Größenordnung ermittelt. Insgesamt waren sich die Forschungsgruppen jedoch nicht über die Höhe der Aktivierungsenergie einig, da die Werte einen großen Bereich von 17,9-220 kJ mol<sup>-1</sup> abdeckten [48, 133]. Der kinetische Parameter Aktivierungsenergie ist stets im Kontext des jeweiligen Modells definiert. Da verschiedene Forschungsgrup-

pen unterschiedliche kinetische Ansätze bzw. Terme mit Temperatur-Abhängigkeiten wählten, resultieren daraus Aktivierungsenergien  $E_a$  in Tabelle 2.2, die nicht direkt miteinander verglichen werden können.

Aufgrund der Beobachtungen aus Studien zum Potenzansatz und zum LHHW-Ansatz entwickelten Alhumaidan et al. [114] ein mechanistisches Modell, welches eine noch genauere Anpassung der experimentellen Daten herbeiführen sollte. Sie kehrten ein HP-Modell (Horiuti-Polanyi) um, welches ursprünglich für die Hydrierung von Aromaten von Horiuti und Polanyi [139] publiziert und bereits von van Trimpont et al. [134] erwähnt wurde. Im Vergleich zu den vorherigen Überlegungen zum LHHW-Ansatz wurde ein nicht-konkurrierender Mechanismus angenommen, bei dem  $MCH$  und  $TLU$  an einem anderen Typ des aktiven Zentrums adsorbierten als  $H_2$ . Die Adsorption von  $H_2$  folgte nicht dem Schema der Langmuir-Adsorption, sondern war nichtlinear vom Druck abhängig. Die Elementarschritte des nicht-konkurrierenden HP-Mechanismus sind Gleichung 2.21 bis Gleichung 2.29 zu entnehmen. Dabei werden die 6 H-Atome des am aktiven Zentrum  $s_1$  gebundenen  $MCH$  schrittweise an das aktive Zentrum  $s_2$  abgegeben [134].



Bei der Herleitung des Modellansatzes von Usman et al. [116] folgte aus der Parameteranpassung, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Dehydrierung des adsorbierten  $MCH$  (Gleichung 2.22) kontrolliert wurde und die Bedeckung der Oberfläche mit Zwischenprodukten vernachlässigbar war. Aufgrund der sehr hohen Werte der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten  $K_{MCH}$  und  $K_{TLU}$  wurde zur Vereinfachung das Verhältnis der beiden Adsorptionsgleichgewichtskonstanten  $K'_{TLU}$  in den HP-Ansatz in Gleichung 2.30 eingeführt. Um den von Alhumaidan et al. [114] publizierten Einfluss des Druckes  $p$  auf das Produkt  $H_2$  zu erfassen, wurde die Adsorptionsgleichgewichtskonstante  $K'_{H_2}$  anhand von empirischen Erfahrungswerten definiert (siehe Gleichung 2.31).

$$r = \frac{k \cdot \left( p_{MCH} - \frac{p_{TLU} \cdot p_{H_2}^3}{K_{GGW}} \right)}{(p_{MCH} + K'_{TLU} \cdot p_{TLU}) \cdot \left( 1 + K_{H_2}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{0,5} \right)} \quad (2.30)$$

$$K'_{H_2} = K_{H_2,r} \cdot p^2 \quad (2.31)$$

Die zutreffendste Anpassung der Kinetik gelangen Usman et al. mit dem LHHW-Ansatz in Gleichung 2.19 nach dem single-site-Modell. Die Summe der Fehlerquadrate betrug 0,412 und war somit geringer als der

HP-Ansatz in Gleichung 2.30 mit einem Fehler von 0,569 [116]. Der HP-Ansatz erzielte ebenfalls eine genaue Anpassung. Er eignet sich insbesondere bei Reaktionen unter erhöhtem Druck, da der Einfluss des Druckes im Modell erfasst wird.

### 2.4.4. Desaktivierung und Desaktivierungsgeschwindigkeit

Bei der Dehydrierung von Cycloalkanen kann es zur Desaktivierung des Katalysators und der damit einhergehenden Abnahme der Aktivität kommen. Mit fortschreitender Reaktionsdauer wird die Aktivität aus der Anfangszeit nicht mehr erreicht. Die Desaktivierung kann auch eine Änderung des Reaktionsmechanismus herbeiführen, die eine erhöhte Bildung von Nebenprodukten und eine sinkende Selektivität zur Folge hat. Desaktivierungsmechanismen beeinflussen die Funktion des Katalysators und können zu einer geringeren Standzeit des Katalysators führen. Für den effizienten Betrieb eines Reaktorsystems ist daher ein Katalysator notwendig, der eine konstante Aktivität, Selektivität und Stabilität aufweist [116]. Im Falle eines weniger stabilen Katalysators hat die Wiederherstellung dieser Eigenschaften, die Katalysatorregeneration, eine große wirtschaftliche Bedeutung für das Reaktorsystem.

Die Desaktivierung eines Katalysators beruht auf unterschiedlichen Ursachen. Zu den bekanntesten Desaktivierungsmechanismen gehören die Katalysatorvergiftung, Verkokung und Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche, thermische Alterung und Sinterung, Austrag der Aktivkomponente sowie mechanischer Abrieb [140]. Im Falle der heterogen katalysierten Reaktion mit organischen Edukten liegt sehr häufig die Bildung von Koks vor [141]. Es handelt sich um kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf dem Katalysator, die durch Nebenreaktionen gebildet werden. Diese Ablagerungen bedecken die aktiven Zentren des Katalysators, blockieren die Poren eines porösen Trägers und verhindern somit einen Zugang zu den aktiven Katalysatorzentren. Die Struktur des gebildeten Koks auf metallischen Zentren wie z.B. *Pt* ist graphitisch und entsteht durch Disproportionierungs- und Spaltungsreaktionen. Auf sauren Katalysatorträgern wie z.B.  $Al_2O_3$  liegen meist aromatische Strukturen vor, die auf der Bildung von Alkenen und ihrer anschließenden Dehydrierung, Ringbildung und Kondensation beruhen [140]. Die verschiedenen Nebenreaktionen der Dehydrierung von *MCH* wurden von Alhumaidan et al. [142] und Usman et al. [143] betrachtet und in einem Reaktionsnetzwerk zusammengefasst. Aus *MCH* bilden sich die Zwischen- und Nebenprodukte Methylcyclohexen, n-Heptan und Dimethylcyclopentan bzw. Ethylcyclopentan. *TLU* reagiert durch Disproportionierung weiter zu Benzol und Xylol und bildet durch Kondensation Methylbiphenyl. Als mögliche Koksquellen wurden n-Heptan und Cyclopentan sowie partiell dehydriertes Naphthalin in Betracht gezogen; dabei wurde die Bildung von Koks aus Biphenyl als sehr gering eingestuft [142].

Die Geschwindigkeit der Koksbildung hängt von verschiedenen Parametern ab, darunter die Temperatur sowie die Zusammensetzung des Eduktstromes und des Katalysators [141]. Durch das Hinzufügen von  $H_2$  in den Eduktstrom kann der  $H_2$ -Partialdruck an der Katalysatoroberfläche, insbesondere am Eintritt in die Katalysatorzone, erhöht werden. Ritchie und Nixon testeten bei der Dehydrierung von *MCH* an einem 1 Gew.-% *Pt*/ $Al_2O_3$ -Katalysator verschiedene Partialdrücke und stellten fest, dass bei einem  $H_2$ -Partialdruck von 0,74 bar die Koksbildung vermieden wird [144]. Bei der Reaktion entsteht  $H_2$ , der die Oberfläche frei von Koksvorläufern hält und somit eine Selbst-Reaktivierung des Katalysators herbeiführt. Bei sehr hohen Umsätzen, d.h. einer großen  $H_2$ -Menge auf der Katalysatoroberfläche, war die Dosierung von  $H_2$  in den Eduktstrom nicht mehr notwendig. Aufgrund des hemmenden Einflusses auf die Koksbildung arbeiteten viele Forschungsgruppen mit einer  $H_2$ -Dosierung in den Eduktstrom und beobachteten eine konstante Aktivität des Katalysators [33, 134, 136]. Im Rahmen des vorgestellten LORC-Konzeptes wird auf die zu-

sätzliche Bereitstellung von  $H_2$  im Eduktstrom verzichtet. Daher werden im Folgenden die Mechanismen der Desaktivierung bei der Dehydrierung von *MCH* an einem  $Pt/Al_2O_3$ -Katalysator ohne  $H_2$ -Dosierung betrachtet.

Bei der Verkokung handelt es sich nach Wolf und Petersen [117] um eine reversible, vollständig hydrierfähige Struktur und einen irreversiblen Rest, der den Katalysator dauerhaft desaktiviert. Die Bildung des irreversiblen Anteils verläuft sehr langsam und wird von einem geringen  $H_2$ -Partialdruck begünstigt. Wolf und Petersen entwickelten einen Reaktionsmechanismus, bei dem der Koks vorläufer aus dem adsorbierten Reaktanten *MCH* entsteht und sich von der reversiblen in die irreversible Form entwickelt. Die Forscher bezeichneten die Verkokung als parallelen selbstvergiftenden Mechanismus, der eben nicht durch Verunreinigungen ausgelöst wird. Bei der Reaktion an der Oberfläche handelte es sich um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Jossens und Petersen entwickelten das Modell der Verkokung in zwei Schritten weiter [129]: Die Kurzzeit-Desaktivierung ist vollständig reversibel in  $H_2$ , hängt bei einer geringen Aktivierungsenergie ( $33,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) nur schwach von der Temperatur ab und erfolgt sehr schnell. Die nahezu irreversible Langzeit-Desaktivierung hängt mit einer hohen Aktivierungsenergie ( $163,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) sehr stark von der Temperatur ab und verläuft sehr langsam. Auf der Katalysatoroberfläche entsteht eine kohlenstoffhaltige Schicht, in der sich die aktiven und reversibel verkokten Zentren mit den Zwischenprodukten der Reaktion gegenseitig beeinflussen und schließlich einen irreversiblen Zustand hervorrufen.

Pacheco und Petersen schlugen einen Mechanismus vor, bei dem viele aktive Zentren gleichzeitig belegt werden („multiplet deactivation mechanism“) [130]. Die an der Verkokung beteiligte Anzahl der Zentren sinkt mit voranschreitender Desaktivierung von sechs auf bis zu zwei beteiligte Zentren ab. Die Geschwindigkeit der Verkokungsreaktion wurde bestimmt durch die Reaktion an der Oberfläche zwischen gasförmigem *TLU* und dem dehydrierten Koks vorläufer, einem mehrfach gebundenen Kohlenstoff-Gerüst. Die Verkokung fand bei einer hohen Aktivierungsenergie von  $309,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  statt und nahm mit steigendem *MCH*-Partialdruck und sinkendem  $H_2$ -Partialdruck zu.

Pal et al. [132] vertreten die Ansicht, dass die Verkokungsgeschwindigkeit nicht vom *TLU* beeinflusst wird. Ihren Beobachtungen zufolge wurde die Koksbildung von benachbarten *MCH*-Molekülen verursacht, die im Vergleich zur Dehydrierungsreaktion am Katalysator in einer anderen Art und Weise adsorbiert waren. Aus *MCH* bildete sich in mehreren langsamen reversiblen Reaktionen Koks bei einer erforderlichen Aktivierungsenergie von  $146,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Die Koksbildung geht nach Chai und Kawakami [135] nicht von *MCH*, sondern vom adsorbierten Zwischenprodukt Methylcyclohexadien (*MCHde*) aus. *MCHde* adsorbiert am Katalysator ebenfalls in einer anderen Art und Weise, welche schließlich zur Polymerisation mit benachbarten adsorbierten *MCHde*-Molekülen führt. An dieser geschwindigkeitsbestimmenden Polymerisation nehmen drei Moleküle teil.

Belskaya et al. [145] untersuchten die Dehydrierung von *CH* auf einem frischen und einem verkokten  $Pt/Al_2O_3$ -Katalysator. Die Reaktion fand an beiden Katalysatoren nach dem gleichen Mechanismus statt und eine Änderung der Eigenschaften der aktiven Zentren durch Verkokung wurde ausgeschlossen. Die Katalysatoroberfläche wurde teilweise vom Koks blockiert, sodass nicht alle aktiven Zentren zur Verfügung standen. Die Katalysatoraktivität nahm mit der Koks menge bzw. der Zahl der erreichbaren *Pt*-Zentren ab.

Auch Maria et al. [48] stellten keine vollständige Blockade der Katalysatoroberfläche fest: Ein geringer Anteil von 1-2 Gew.-% der Koksablagerungen blockierte die aktiven *Pt*-Zentren. Weitere 9-17 Gew.-% Koks setzten sich auf dem Träger ab und hatten keinen Einfluss auf die Katalysatoraktivität. Bei geringen Tem-

peraturen fand die Koksbildung nur auf den  $Pt$ -Zentren statt, während sie sich bei höheren Temperaturen auf den Träger ausweitete. Die Verkokung ging von ungesättigten Zwischenprodukten an der Katalysatoroberfläche aus und ließ sich mit einer Aktivierungsenergie von  $162 \text{ kJ mol}^{-1}$  beschreiben. Maria et al. verwendeten zur Beschreibung der Desaktivierungsgeschwindigkeit das kinetische Modell in Gleichung 2.13 und fügten zum Parameter  $k'$  einen Faktor in Bezug auf den Katalysatorwirkungsgrad  $f_P$  und einen zeitabhängigen Hemmterm für die Desaktivierung in Gleichung 2.32 hinzu. Im Hemmterm befindet sich die Geschwindigkeitskonstante der Desaktivierung  $k_d$ , die nach Arrhenius in Gleichung 2.11 von der Temperatur  $T$  abhängig ist. Zudem wird die Desaktivierung vom  $H_2$ -Partialdruck im System beeinflusst.

$$k' = f_P \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(-\int_0^t \frac{k_d}{1 + K_{H_2} \cdot p_{H_2}^2} dt\right) \quad (2.32)$$

Alhumaidan et al. [126] versuchten, die Desaktivierungsgeschwindigkeit empirisch zu beschreiben: Die Geschwindigkeitskonstante  $k'$  in Gleichung 2.33 wurde ebenfalls um einen zeitabhängigen Hemmterm ergänzt. Dabei ist die Geschwindigkeitskonstante der Desaktivierung  $k_d$  von den empirischen Parametern  $a_1$  und  $a_2$  und dem Gesamtdruck  $p$  in Gleichung 2.34 abhängig.

$$k' = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot \exp(-k_d \cdot t) \quad (2.33)$$

$$k_d = \frac{a_1}{1 + a_1 \cdot a_2 \cdot p} \quad (2.34)$$

Die Autoren unterscheiden zwischen der Kurzzeit-Desaktivierung und der Langzeit-Desaktivierung. Die Kurzzeit-Desaktivierung wurde für den Zeitraum eines Tages in einen Anteil der vollständig reversiblen Desaktivierung und in einen Anteil der irreversiblen, kumulativen Desaktivierung unterteilt. Nach der Integration in die Modellgleichung und im Zuge der Parameteranpassung wurde der kumulative Anteil vernachlässigt [114]. Auch die Langzeit-Desaktivierung wurde unterteilt: Im Zeitraum einer Woche läuft ein schneller Verkokungsprozess ab, während im Zeitraum von Wochen bis Monaten eine langsame Desaktivierung des Katalysators stattfindet. Für ein stabiles Katalysatorsystem sollte die Langzeit-Desaktivierung möglichst in der Phase der langsamen Desaktivierung über Wochen und Monate ablaufen; ein Abfall der Aktivität bereits nach einer Woche sollte hingegen verhindert werden [146].

Usman et al. [116] integrierten ebenfalls die Kurzzeit-Desaktivierung in die Modellgleichung (aus Gleichung 2.19 LHHW bzw. Gleichung 2.30 HP). Die Forschungsgruppe nahm in Gleichung 2.35 eine lineare Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit  $r'$  mit der Zeit an. Die Geschwindigkeitskonstante der Desaktivierung  $k_d$  wurde im Rahmen einer Parameteranpassung bestimmt und betrug  $1,27 \text{ d}^{-1}$  (HP-Ansatz) bzw.  $1,47 \text{ d}^{-1}$  (LHHW-Ansatz). Für die Verkokungsgeschwindigkeit war entgegen der Annahme von Chai und Kawakami [135] die Bedeckung der Katalysatoroberfläche mit dem Zwischenprodukt  $MCHde$  vernachlässigbar.

$$r' = r \cdot (1 - k_d \cdot t) \quad (2.35)$$

Anhand der Veränderung verschiedener Parameter konnte die Verkokung am  $Pt/Al_2O_3$ -Katalysator eingedämmt werden. Die Aktivität hängt von der Anzahl der verfügbaren aktiven Zentren ab, die mit zunehmender Verkokung abnimmt [145]. Daher ist die Bereitstellung von hochdispersen  $Pt$ -Katalysatoren, d.h. fein verteilten aktiven  $Pt$ -Zentren, notwendig. Li et al. untersuchten die Aktivität und Stabilität von  $Pt$ -Katalysatoren mit unterschiedlich großer Dispersion auf einem aktivierten Kohlenstoffträger. Die Dispersi-

on des Platins wurde durch Anteil und Art der oxidativen Gruppe auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers beeinflusst. Bei einem hohen Anteil von Carbonsäureanhydrid auf der Trägeroberfläche lagen große *Pt*-Zentren vor, die eine schnelle Koksbildung zur Folge hatten. Ein Kohlenstoffträger, bei dem oxidative Gruppen zuvor selektiv mit  $H_2$  entfernt wurden, zeigte eine hohe Anfangsaktivität. Dieser aus fein verteiltem *Pt* bestehende Katalysator desaktivierte mit einer geringen Geschwindigkeit [112].

Eine weitere Maßnahme zur Verbesserung der Katalysatoraktivität und -stabilität erfolgte mit einer Vorbehandlung des Katalysators mit Schwefel (*S*), welche die anfängliche Desaktivierung des Katalysators verringerte [134]. Eine kontinuierliche *S*-Zufuhr führte jedoch zu einer sinkenden Aktivität und Stabilität, daher sollte die Vorbehandlung nur in Maßen (*S*-Anteil  $\leq 1$  ppm) erfolgen [132, 135]. Auch die Halogenierung des Katalysators wurde von Ali et al. mit Chlor (*Cl*) und Fluor (*F*) getestet. Bei einem Anteil von bis zu 3 Gew.-% *Cl* im *Pt*-Katalysator wurde dessen Aktivität durch einen verbesserten  $H_2$ -Spillover erhöht [73]. Yu et al. untersuchten den Einfluss von Alkali- und Erdalkalimetallen auf einem *Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Katalysator. Die Stabilität des Promoters nahm in der Reihenfolge Calcium (*Ca*), Lithium (*Li*), Natrium (*Na*), Barium (*Ba*), Magnesium (*Mg*) und Kalium (*K*) ab [147]. Das zum Katalysator hinzugefügte Calciumoxid reduziert die Wechselwirkungen zwischen *Pt* und *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* und bildet eine stabile Schutzschicht zwischen der Aktivkomponente und dem sauren Träger aus. Dieser isolierende Effekt führt zu einer höheren *Pt*-Dispersion, während weitere Anreicherungen bzw. das Zusammenwachsen von *Pt*-Zentren vermieden wird. Bei einem Verhältnis von  $Ca/Pt = 5$  wurde ein besonders guter Einfluss auf den  $H_2$ -Spillover festgestellt. Ein höherer *Ca*-Anteil würde die Trägeroberfläche zu sehr bedecken und stärkere Wechselwirkungen zwischen *Ca* und *Pt* sowie die *Pt*-Reduzierung behindern [148].

Bimetall-Katalysatoren (z.B. *Pt-Re*, *Pt-Ir*, *Pt-Rh*, *Pt-In*) sind für eine weniger starke Desaktivierung bekannt [115]. Diese Beobachtung wurde auch unter Verwendung eines *Pt-Sn*-Katalysators bei der Dehydrierung von *CH* gemacht [149]. Im Vergleich zu Monometall-Katalysatoren besitzen Bimetall-Katalysatoren nach Coughlin et al. eine geringere Aktivität. Untersuchungen der Bimetall-Katalysatoren *Pt-Rh*, *Pt-Ir* und *Pt-Re* von Ali et al. ergaben hingegen eine größere Aktivität im Vergleich zum Monometall-Katalysator aus *Pt* [73]. Coughlin et al. benutzten einen *Pt-Re* Bimetall-Katalysator und stellten Unterschiede in der Koksablagerung im Vergleich zum *Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Katalysator fest. *Pt* und *Re* interagieren im Bimetall-Katalysator und beeinflussen die chemische Zusammensetzung des Koks, indem u.a. die Menge der Carboxylate verringert wurde [115]. In Experimenten mit  $H_2$ -Dosierung in den Eduktstrom wurde an den aktiven Zentren die Ablagerung von Koks durch *Re* verhindert bzw. verzögert. *Re* wirkte sich stärker als *Pt* auf die Hydrogenolyse aus, während *Pt* einen größeren Einfluss auf die Dealkylierung hatte [131]. In einem *Pt-Re* Katalysator befand sich *Re* bevorzugt auf der Katalysatoroberfläche und ging nur schwache Bindungen mit *MCH* ein, sodass sich keine mehrfach gebundenen Koks vorläufer auf der Oberfläche bildeten. *Pt* wurde hauptsächlich fein verteilt in den Poren des Katalysatorträgers gefunden, daher war an einem *Pt-Re* Katalysator die Verkokung als Polymerisationsreaktion nur an einzelnen freien *Pt*-Zentren möglich [131]. Van Trimpont et al. [134] stellten die Vermutung auf, dass durch das Hinzufügen von *Re* große *Pt*-Ansammlungen in viele kleinere Zentren verteilt werden. Mit der Ergänzung der *Pt*-Zentren um weitere *Re*-Zentren verringerte sich die Möglichkeit der dauerhaften Besetzung von benachbarten *Pt*-Zentren mit mehrfach gebundenen Koks vorläufern [135].

## 2.5. Problemstellungen der aktuellen Studie

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung der Dehydrierung im Rahmen des in Kapitel 1.2 vorgestellten LORC-Konzeptes zur Speicherung von Wärmeenergie. Als Edukt wurde *MCH* genutzt, da dieses eine hohe Endothermie besitzt (siehe Kapitel 2.1) und sich somit für die Verwendung in Wärmespeichern sehr gut eignet. Weiterhin war verschiedenen Forschungsarbeiten zu entnehmen, dass eine der Schwachstellen des Speicherkonzeptes die Dehydrierung ist (Kapitel 2.2). Daher wurden unterschiedliche Ansätze zur Verbesserung der Reaktion und des Prozesses verfolgt. Im Membranreaktor wurden die besonderen Eigenschaften der Gleichgewichtsreaktion durch die in-situ Abtrennung von  $H_2$  zum Erzielen von höheren Umsätzen sowie einer geringeren Desaktivierung des Katalysators genutzt (siehe Kapitel 2.3).

Um die Effizienz des Reaktors weiter zu steigern, sollte der für die Dehydrierung vorteilhafte Einsatz von mikrostrukturierten Reaktoren und Membranreaktoren in einem System kombiniert werden: Ein planares mikrostrukturiertes Membran-Testmodul, welches in Vorarbeiten des IMVT entworfen worden war, diente hierfür als Ausgangspunkt. Dieses kompakte System wurde in der vorliegenden Arbeit an die Anforderungen der Dehydrierung von *MCH* (siehe Kapitel 2.4.1) angepasst. Aufbauend auf den Ergebnissen sollte ein größerer Prototyp-Membranreaktor modelliert und ausgelegt werden.

Neben dem Reaktor wurde auch der Einfluss des Katalysators auf die Reaktion untersucht. Für eine effektive Dehydrierung von *MCH* muss der Katalysator eine hohe Aktivität, Selektivität und Stabilität aufweisen. Bislang stellt die Desaktivierung des Katalysators eine große Hürde für eine effiziente Durchführung der Reaktion dar (siehe Kapitel 2.4.4). Die Geschwindigkeit der Desaktivierung kann mit verschiedenen Parametern, beispielsweise dem Betriebspunkt und der Zusammensetzung des Katalysators, beeinflusst werden. In dieser Arbeit wurden daher unterschiedliche Katalysatoren hergestellt und untersucht. Neben dem sehr aktiven Monometallkatalysator *Pt* wurde auch der Bimetallkatalysator *Pt-Sn* für die Reaktion verwendet. Als poröser Katalysatorträger wurden  $\gamma-Al_2O_3$  und  $CeO_2-ZrO_2$  eingesetzt. Zum Vergleich wurden die selbst hergestellten Katalysatoren einem kommerziell verfügbaren 0,5 Gew.-% *Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Katalysator gegenübergestellt.

Sowohl die Wahl der Aktivkomponente und des Katalysatorträgers als auch die Präparation des Katalysators in Form einer Schicht oder Partikeln im mikrostrukturierten Reaktor wurden in dieser Arbeit untersucht. Zur Herstellung des  $Al_2O_3$ -Trägers wurde ein Sol-Gel-Verfahren eingesetzt, welches als besonders geeignet für die kleinen Dimensionen der Mikrokanäle beschrieben wird (siehe Kapitel 2.4.2). Mit dem Ziel, eine gleichmäßige Katalysatorschicht in den Mikrokanälen herzustellen, wurden unterschiedliche, den Träger beeinflussende Parameter variiert, darunter die Kanalgeometrie, die Vorbehandlung der Oberfläche, die Trocknung sowie das Hinzufügen von  $Al_2O_3$ -Partikeln zum Gel. Auch der Einfluss der *Pt*-Beladung auf die *Pt*-Verteilung wurde getestet. Um ein Katalysatorpulver für den Einsatz im Mikro-Festbett zu erhalten, welches vergleichbare Eigenschaften zur Katalysatorschicht hat, wurde die Herstellung des Katalysators entsprechend modifiziert. Die hergestellten Katalysatoren wurden vor und nach der Reaktion umfassend - u.a. mittels Rasterelektronenmikroskopie, Elektronenstrahlmikroanalyse,  $N_2$ -Physisorption,  $H_2$ -Chemisorption und einer Elementaranalyse - charakterisiert.

Die experimentelle Auslese der Katalysatoren erfolgte in einem mikrostrukturierten Reaktor. Insbesondere war hier der Einfluss der Betriebsparameter, u.a. Temperatur, Druck und Verweilzeit, auf das Desaktivierungs- und Regenerationsverhalten der verschiedenen Katalysatoren von Interesse. Eine Charakterisierung der Koksbildung erfolgte u.a. mittels Raman-Spektroskopie, Elementar- und thermogravimetrischer Analy-

se. Auch die Desaktivierung des Katalysators unter den verschiedenen Bedingungen in unterschiedlichen Reaktortypen wurde anhand von Experimenten in einem Kreislaufreaktor mit interner Rezirkulation und in einem mikrostrukturierten Reaktor untersucht.

Zur in-situ Abtrennung des  $H_2$  im mikrostrukturierten Membran-Testmodul wurde eine *Pd*-Membran eingesetzt. Aufgrund der hohen Druckdifferenz zwischen Retentat- und Permeat-Seite ist eine sehr starke mechanische Beanspruchung der *Pd*-Membran zu erwarten. Im Zuge der Reaktorentwicklung sollte eine Reduzierung der Durchbiegung der Membran herbeigeführt werden. Bei den experimentellen Untersuchungen wurden verschiedene Möglichkeiten zur Vergrößerung des  $H_2$ -Abtrenngrades getestet, darunter die Variation der Betriebsparameter und das Verhältnis der Membranoberfläche zur Katalysatormasse. Überdies wurden die Ursachen und Folgen der Katalysatordeaktivierung, darunter der Einfluss der Koksbildung und der Regeneration des Katalysators, auf die Abtrenneigenschaften der *Pd*-Membran betrachtet. Die Stabilität der *Pd*-Membran wurde entsprechend regelmäßig anhand der  $H_2$ -Permeation und  $N_2$ -Leckage geprüft.

Zur abschließenden Auslegung und Modellierung eines Prototyp-Membranreaktors wurde aus den Studien zur Kinetik ein passender Kinetikansatz ausgewählt (Übersicht siehe Kapitel 2.4.3). Eine Prüfung der Parameter aus anderen Forschungsarbeiten erfolgt durch den Vergleich von numerischen mit experimentellen Daten, die im Kreislaufreaktor erzeugt wurden. Zudem wurden diese Kinetikexperimente für die eigene Parameteranpassung verwendet.

Grundlage einer guten Reaktormodellierung ist eine möglichst genaue Beschreibung des realen Reaktors, die anhand der Wahl des Reaktormodells und der Geometrie-, Membran- und Betriebsparameter erreicht werden kann. Mit dem Ziel, einen mikrostrukturierten Prototyp-Membranreaktor auszulegen, wurden für die Integration des Katalysators ein mikrostrukturiertes Festbett oder beschichtete Mikrokanäle in Erwägung gezogen. Beide Fälle wurden hinsichtlich der Effektivität des Katalysators und der Ausnutzung der Membranfläche beurteilt.



### 3. Katalysatorentwicklung

Der experimentelle Test verschiedener Katalysatoren erfolgte im mikrostrukturierten Reaktor, daher wurden Katalysatorschichten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen auf mikrostrukturierten Metallfolien hergestellt. Die Verwendung des mikrostrukturierten Reaktors stellte aufgrund der geringen Abmessungen der Kanäle besondere Anforderungen an den jeweiligen Katalysator. Zur Herstellung der Trägerschichten in den Mikrokanälen wurden die Parameter von erprobten Präparationsmethoden angepasst und weiterentwickelt; auch die Beladung des Trägers mit Aktivkomponente wurde variiert.

Für die Verwendung eines Membran-Testmoduls und eines Kreislaufreaktors war die Herstellung eines Katalysators in Pulverform notwendig. Die Methode zur Herstellung des zuvor erfolgreich als Katalysatorschicht getesteten Katalysators wurde erweitert, um ein vergleichbares Katalysatorpulver zu erhalten. Sämtliche hergestellten Katalysatorschichten und das Katalysatorpulver wurden physikalisch und chemisch in Bezug auf die Struktur der Trägeroberfläche und die Aktivkomponente charakterisiert.

#### 3.1. Katalysatorpräparation

Es wurden fünf verschiedene Katalysatoren als Schicht auf mikrostrukturierten Folien (Kat 1 bis Kat 5) und zusätzlich ein Katalysator in Pulverform (Kat 2) hergestellt. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die verschiedenen Katalysatoren. Im Anschluss sind die Methoden zur Herstellung der Katalysatoren aufgeführt. Bei Kat 1 wurde der poröse  $Al_2O_3$ -Träger mittels Sol-Gel-Verfahren nach Haas-Santo et al. [121] hergestellt. Die Aktivkomponente wurde darauffolgend in Form einer  $Pt(NO_3)_2$ -Lösung aufgetragen. Der Träger von Kat 2 und Kat 3 wurde aus einer Suspension nach Görke et al. [150] hergestellt, die sich aus  $Al_2O_3$ -Gel und  $Al_2O_3$ -Partikeln zusammensetzte. Bei Kat 2 wurde  $Pt$  als Aktivkomponente gewählt, während bei Kat 3 ein Bimetall-Katalysator mit der Aktivkomponente  $Pt-Sn$  verwendet wurde. Der Träger wurde bei Kat 4 durch den Einsatz von  $CeO_2-ZrO_2$  variiert. Für Kat 5 wurden Pellets eines kommerziellen  $Pt/Al_2O_3$ -Katalysators zermahlen und mit Hilfe von Polyvinylalkohol (PVA) auf den mikrostrukturierten Folien fixiert. In allen Katalysatorsystemen ist  $Pt$  als Aktivkomponente mit Beladungen von 0,5-5 Gew.-% vorhanden.

Tabelle 3.1.: Zusammensetzung und Form der verschiedenen hergestellten Katalysatoren.

Bezeichnung	Trägerkomponenten	Aktivkomponente	Beladung Gew.-%	Katalysator- form
-	-	-	Gew.-%	-
Kat 1	$Al_2O_3$ -Gel	$Pt$	5	Schicht
Kat 2	$Al_2O_3$ -Gel + $\gamma-Al_2O_3$ -Partikeln	$Pt$	1	Schicht
Kat 2	$Al_2O_3$ -Gel + $\gamma-Al_2O_3$ -Partikeln	$Pt$	1	Pulver
Kat 3	$Al_2O_3$ -Gel + $\gamma-Al_2O_3$ -Partikeln	$Pt-Sn$	1-0,4	Schicht
Kat 4	$CeO_2-ZrO_2$	$Pt$	1	Schicht
Kat 5	kommerz. $Pt/Al_2O_3$ -Katalysator + PVA	$Pt$	0,5	Schicht

### 3.1.1. Mikrostrukturfolien

In Abbildung 3.1 sind die Kanäle einer mikrostrukturierten Folie aus Edelstahl (Nicrofer 1.4876) zu sehen. Die Mikrostrukturierung der Metallfolie wurde am IMVT durchgeführt, indem pro Folie 50 Kanäle mit einer Breite und Höhe von  $200\ \mu\text{m}$  gesägt wurden. Die einzelnen Kanäle wurden durch einen Steg von je  $100\ \mu\text{m}$  getrennt. Im Anschluss wurden die mikrostrukturierten Metallfolien im Ultraschallbad mit Isopropanol (Merck, 99,8 %) gereinigt und bei  $80\ ^\circ\text{C}$  getrocknet. Im Muffelofen bildete sich unter Luftzufuhr nach  $5\ \text{h}$  bei  $500\ ^\circ\text{C}$  (bzw. bei  $800\ ^\circ\text{C}$ , Kat 4) eine dünne Oxidschicht auf dem Metall aus. Diese thermische Vorbehandlung wurde durchgeführt, damit die Katalysatorschicht fester auf dem Metall haftet und der Katalysator beim Betrieb im durchströmten Reaktor nicht ausgetragen wird. Die Temperatur im Muffelofen wurde höher als die Reduktions- bzw. Reaktionstemperatur gewählt, um die Auswirkungen von temperaturbedingten Sinterungs- oder anderen Alterungsprozessen unter Betriebsbedingungen zu begrenzen.

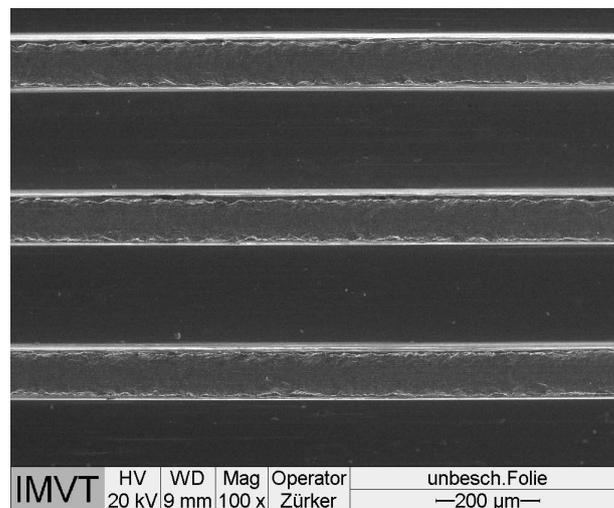


Abbildung 3.1.: REM: Ansicht der unbeschichteten Mikrokanäle von oben.

### 3.1.2. $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorschicht (Kat 1 bis Kat 3)

#### Herstellung des Sols

Abbildung 3.2 fasst die notwendigen Schritte zur Herstellung eines  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators (Kat 1) auf mikrostrukturierten Folien zusammen. Haas-Santo et al. [121] entwickelten eine Präparationsmethode für die Anwendung in Mikrokanälen. Vom Precursor  $\text{Al-2-butylat}$  (Alfa Aesar, 97 %) wurden  $6,2\ \text{g}$  in  $20\ \text{ml}$  Isopropanol (Merck, 99,8 %) gelöst. Eine zweite Lösung, bestehend aus  $2,5\ \text{g}$  des Stabilisators Acetylaceton (Merck, 99 %) und  $10\ \text{ml}$  Isopropanol (Merck, 99,8 %), wurde hinzugefügt und im Anschluss vollständig vermischt. Der Stabilisator verhindert, dass bei Zugabe von Wasser feste Hydratpartikeln ausfallen. Zum Starten der Hydrolyse von  $\text{Al-2-butylat}$  wurde nach ca.  $30\ \text{min}$  eine dritte Lösung aus  $0,9\ \text{g}$  deionisiertem Wasser und  $10\ \text{ml}$  Isopropanol (Merck, 99,8 %) hinzugefügt. Mit der tropfenweisen Zugabe von Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  (BDH Prolabo, 60 Gew.-%) wurde der pH-Wert auf 3,5 gesenkt. Das Sol wurde im Anschluss  $4\ \text{h}$  gerührt. Nach einer Alterung von zwei Wochen wurden  $300\ \mu\text{l}$  des Gels gleichmäßig auf einer mikrostrukturierten Folie verteilt, getrocknet und  $5\ \text{h}$  bei  $500\ ^\circ\text{C}$  im Muffelofen kalziniert.

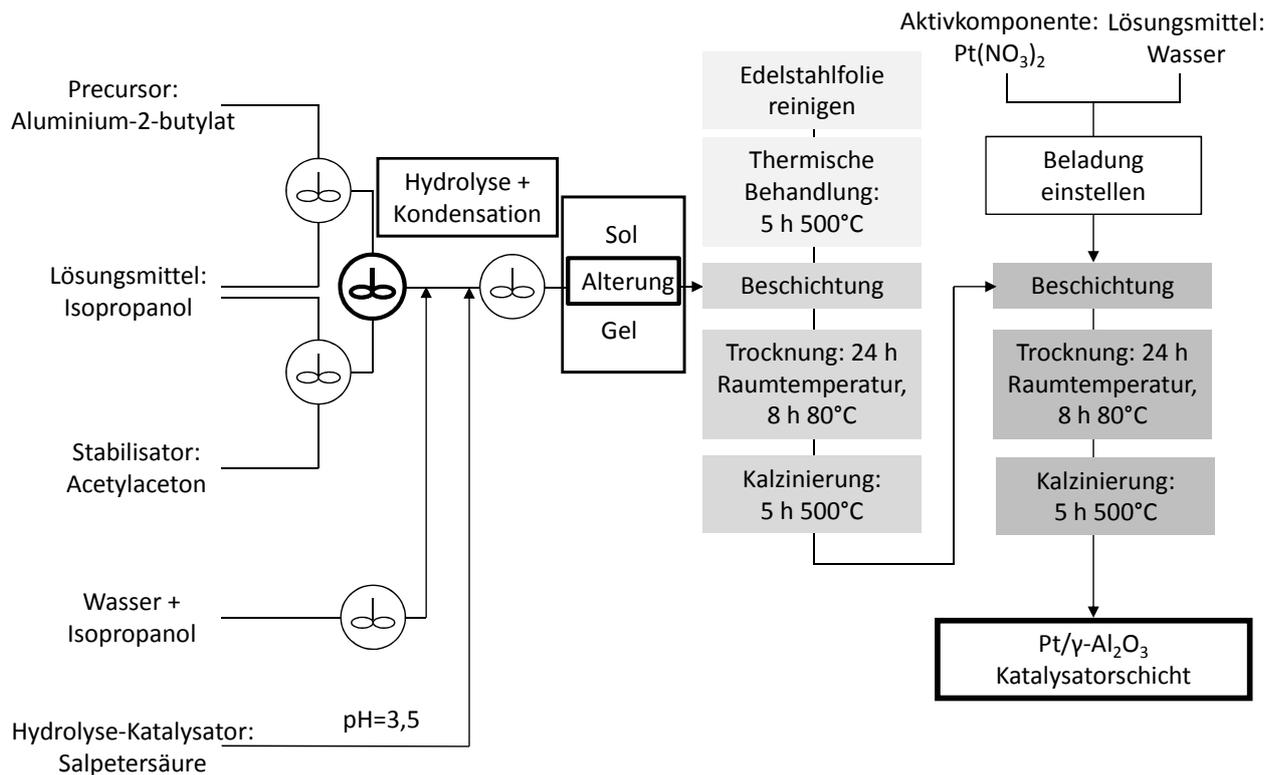


Abbildung 3.2.: Herstellungsschritte der Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorschicht von Kat 1 mittels Sol-Gel-Verfahren und anschließender Imprägnierung mit Pt.

### Zugabe von Partikeln zum Gel

Eine höhere Masse des Katalysatorträgers pro Katalysatorfolie wurde durch die Zugabe von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln in das Gel erreicht. Nach einem Rezept von Görke et al. [150] wurden 1,25 g Partikeln (Alfa Aesar, 99,99 %) in 5 ml Ethanol (Sigma-Aldrich, 99,8 %) suspendiert und 10 min gerührt. Die Partikelsuspension wurde zu 5 ml Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gel hinzugefügt und 30 min gerührt. Pro Metallfolie wurden 300 μl der Suspension aufgetragen, getrocknet und kalziniert.

### Herstellung der Pt-Lösung

Aus festem Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Salz (ChemPur, 57,56 % Pt) und deionisiertem Wasser wurde die Pt-Lösung hergestellt (Abbildung 3.2). Über die Konzentration der Lösung und das Volumen der Flüssigkeit auf der Folie wurde eine gewünschte Pt-Beladung von 5 bzw. 1 Gew.-% eingestellt. Der Katalysator wurde unter den gleichen Bedingungen wie bei der Herstellung des Trägers getrocknet und kalziniert. Während der Kalzinierung wandelt sich das Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zu Platinoxid und NO<sub>2</sub> um.

### 3.1.3. Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorpulver (Kat 2)

Zur Herstellung des Katalysatorpulvers wurde die Rezeptur der Katalysatorschicht modifiziert: Abbildung 3.3 zeigt die unterschiedlichen Herstellungsschritte von Kat 2. Die Suspension aus Gel und Partikeln wurde auf ein Blech aus Nicrofer aufgetragen, sodass dieses mit einer möglichst gleichmäßigen Schicht bedeckt war. Nach der Trocknung und Kalzinierung des γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägers wurde die Schicht mechanisch vom un-

strukturierten Blech getrennt. Pro Blech konnten bis zu 1,4 g  $Al_2O_3$ -Pulver gewonnen werden. Für die  $Pt$ -Imprägnierung wurde der Träger mit einer wässrigen  $Pt(NO_3)_2$ -Lösung vermischt. Die Suspension wurde bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  im Glühtiegel gerührt bis das Lösungsmittel vollständig verdampft war. Nach der Trocknung und Kalzinierung wurde der erkaltete Katalysator mittels Pelletieren, Mörsern und Fraktionieren zu Pulver verarbeitet. Die Partikel mit einem Durchmesser  $d_p \leq 200\text{ }\mu\text{m}$  wurden als Tablette gepresst ( $d_{Tablette} = 20\text{ mm}$ ,  $F_{Druck} = 25\text{ kN}$ ) und anschließend wieder zermörsert und klassiert. Die Fraktion des Katalysatorpulvers mit einem Partikeldurchmesser von  $200\text{-}300\text{ }\mu\text{m}$  wurde charakterisiert und im Reaktor eingesetzt.

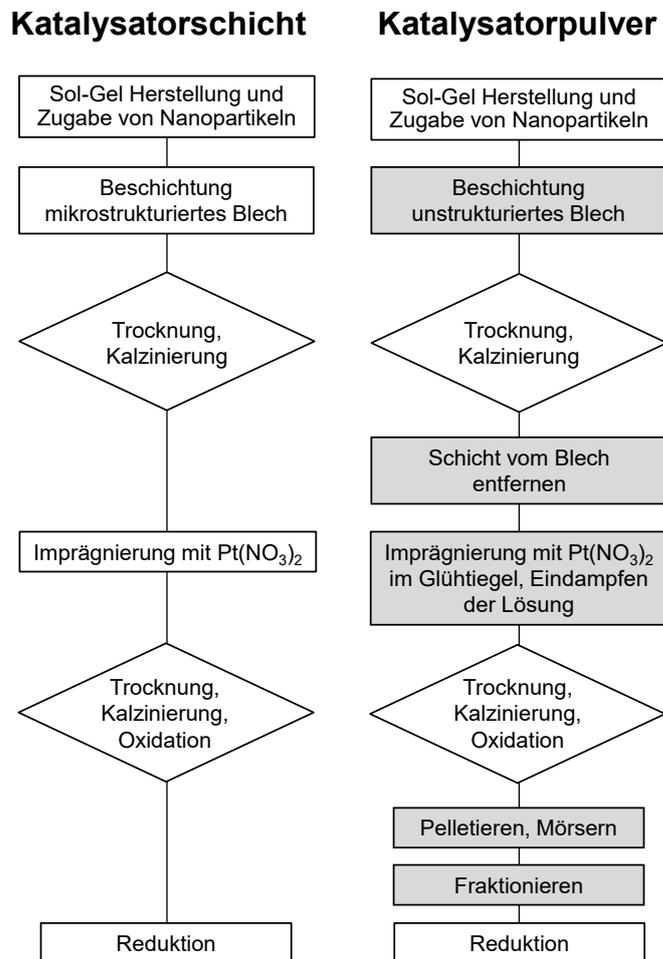


Abbildung 3.3.: Herstellungsschritte Katalysatorschicht und -pulver von Kat 2 im Vergleich [151].

#### 3.1.4. $Pt$ - $Sn/\gamma$ - $Al_2O_3$ -Katalysatorschicht (Kat 3)

Die Herstellung des Katalysatorträgers von Kat 3 wurde bereits in Abschnitt 3.1.2 erläutert. Zur Imprägnierung mit  $Pt$ - $Sn$  wurde ein Rezept in Anlehnung an Gonzales-Marcos et al. [152] verwendet. Die Aktivkomponente wurde in zwei Schritten auf den  $\gamma$ - $Al_2O_3$ -Träger aufgetragen: Zunächst wurde Zinn(2)chlorid-Dihydrat  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  (Merck, 98-103 %) in einer 0,36 molaren Salzsäure  $HCl$  (Merck, 37-38 %) gelöst und auf den mikrostrukturierten Folien verteilt. Die Folien wurden 18 h bei  $116\text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet, bevor  $Pt$  in Form einer  $Pt(NO_3)_2$ -Lösung aufgetragen wurde. Es wurde ein Atomverhältnis  $Sn/Pt$  von 0,58 eingestellt. Nach

der erneuten Trocknung von 18 h bei 116 °C wurden die Katalysatorfolien 5 h bei 500 °C im Muffelofen kalziniert.

### 3.1.5. Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Katalysatorschicht (Kat 4)

Zur Beschichtung eines CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Trägers wurde ein Pulver, bestehend aus 82,5 Gew.-% ZrOH und 17,5 Gew.-% CeOH (MEL Chemicals), verwendet. Die Beschichtung der Metallfolien mit Träger und Aktivkomponente erfolgte bei Kat 4 nach Karatzas et al. [153] in einem Schritt. Hierfür wurde bereits das Pulver mit einer definierten Menge Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung in mehreren Schritten imprägniert und jeweils 30 min bei 110 °C getrocknet. Die Kalzinierung des Pulvers im Muffelofen bei 800 °C dauerte 5 h. Zum erkalteten Katalysator wurden 10 ml Ethanol (Sigma-Aldrich, 99,8 %) hinzugefügt und die Partikeln wurden in der Suspension 24 h in einer Kugelmühle (Retsch PM 100, 20 Kugeln mit  $d_{Kugel} = 10 \text{ mm}$ ) bei 150 U min<sup>-1</sup> zerkleinert. Die erhaltene Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Mischung wurde auf die Metallfolien aufgetragen, 8 h bei 80 °C getrocknet und im Muffelofen 5 h bei 800 °C kalziniert.

### 3.1.6. Kommerzielle Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorschicht (Kat 5)

Der kommerzielle 0,5 Gew.-% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator (ChemPur, Pellets 3x3 mm, Vollkontakt) wurde auf den mikrostrukturierten Metallfolien unter Verwendung des Haftungsvermittlers Polyvinylalkohol (PVA) fixiert [154]. Dabei wurde ein dünner Film erzeugt, der auf der Metallfolie haftete. PVA verdampfte vollständig bei der Kalzinierung, während die Katalysatorschicht weiterhin auf der Folie haften blieb. Zunächst wurden 5 g Katalysator mit 10 ml Isopropanol (Merck, 99,8 %) vermischt und 15 h in der Kugelmühle (Retsch PM 100, 20 Kugeln  $d_{Kugel} = 10 \text{ mm}$ ) bei 150 U min<sup>-1</sup> zerkleinert. Zur vollständigen Entfernung der Suspension aus der Mühle wurden 20 ml Isopropanol hinzugefügt. Eine Lösung mit einer Konzentration von 5 g l<sup>-1</sup> PVA (Merck, vollhydrolysiert) in deionisiertem Wasser wurde 30 h bei 80 °C und niedriger Drehzahl gerührt. Die Lösung wurde gefiltert und das PVA zur Katalysatorsuspension gegeben. Nach dem Einstellen einer Lösung von 6 g<sub>Kat</sub> g<sub>PVA</sub><sup>-1</sup> wurden die Metallfolien mit je 270 μl der Flüssigkeit beschichtet und 12 h bei 80 °C getrocknet. Nach insgesamt sechs Beschichtungsschritten wurden die Folien 5 h bei 500 °C kalziniert.

## 3.2. Einfluss und Anpassung der Herstellungsparameter (Kat 1 bis Kat 3)

Mit dem Ziel, die Kanäle der mikrostrukturierten Folie mit einer rissfreien und homogenen Trägerschicht zu bedecken, wurden verschiedene Parameter der Katalysatorpräparation von Kat 1 in Abschnitt 3.1.2 variiert, darunter die Alterung des Gels, das Beschichtungswerkzeug, die Vorbehandlung der Metalloberfläche, die Kanalgeometrie sowie die Trocknungsdauer und -temperatur. Die Aktivkomponente Pt sollte sich möglichst gleichmäßig in der Trägerschicht verteilen, daher wurde zur Erfassung der Pt-Verteilung die Pt-Beladung variiert. Zur Entwicklung der Herstellungsmethode von Kat 2 und Kat 3 wurde durch Variation der Zusammensetzung, Hinzufügen von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln sowie mit einer größeren Anzahl von Beschichtungsschritten versucht, die Trägermasse im Kanal zu erhöhen.

### 3.2.1. Gel-Alterung

Der Einfluss der Alterung auf das Gel und den daraus gebildeten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger von Kat 1 wurde systematisch überprüft, indem auf mikrostrukturierten Folien Gel mit einer unterschiedlichen Alterungsdauer aufgetragen

wurde.

Für die Bestimmung der Oberfläche und der Porendurchmesser- und -verteilung wurde die beschichtete Metallfolie in Stücke von  $5 \times 5 \text{ mm}$  zerschnitten und in einem Probengefäß 3 h bei  $300 \text{ °C}$  ( $573 \text{ K}$ ) beheizt. Die Messungen der  $N_2$ -Physisorption wurden in einem Autosorb-1-Gerät der Firma Quantachrome durchgeführt. Es wurden sieben Messpunkte im relativen Druckbereich von 0,05-0,35 bei  $77 \text{ K}$  aufgenommen und mit der Methode Multipoint BET (Brunauer, Emmett und Teller [155]) ermittelt. Für die Porendurchmesser- und -verteilung wurde eine Isotherme aus jeweils 40 Adsorptions- und Desorptionspunkten aufgenommen und unter Verwendung der BJH-Methode (Barrett, Joyner und Halenda [156]) bestimmt. Der Oberflächenvergrößerungsfaktor  $F_A$  in Gleichung 3.1 gibt das Verhältnis von experimentell bestimmter BET-Oberfläche  $A_{BET}$  und geometrischer Oberfläche der Kanäle  $A_{\text{geometrisch}}$  an.

$$F_A = \frac{A_{BET}}{A_{\text{geometrisch}}} \quad (3.1)$$

In Abbildung 3.4 ist der Oberflächenvergrößerungsfaktor in Abhängigkeit vom Alter des Gels aufgetragen. Die Oberfläche nahm mit dem Alter des Gels zu und erreichte nach ca. 14 Tagen eine maximale Vergrößerung von  $182 \text{ m}^2 \text{ m}^{-2}$ . Aus dem Sol hatte sich unter Standardbedingungen ( $1,013 \text{ bar}$ ,  $25 \text{ °C}$ ) ein Gel gebildet, bei dem vermutlich mit zunehmenden Alter eine Verdichtung des Netzwerkes eintrat. Nach drei Wochen nahm die Oberfläche jedoch wieder ab und verhartete schließlich nach 35 Tagen auf einem konstanten Wert. Um eine vergleichbare Trägeroberfläche bei den Experimenten zu gewährleisten, wurde stets ein 14 Tage altes Gel verwendet.

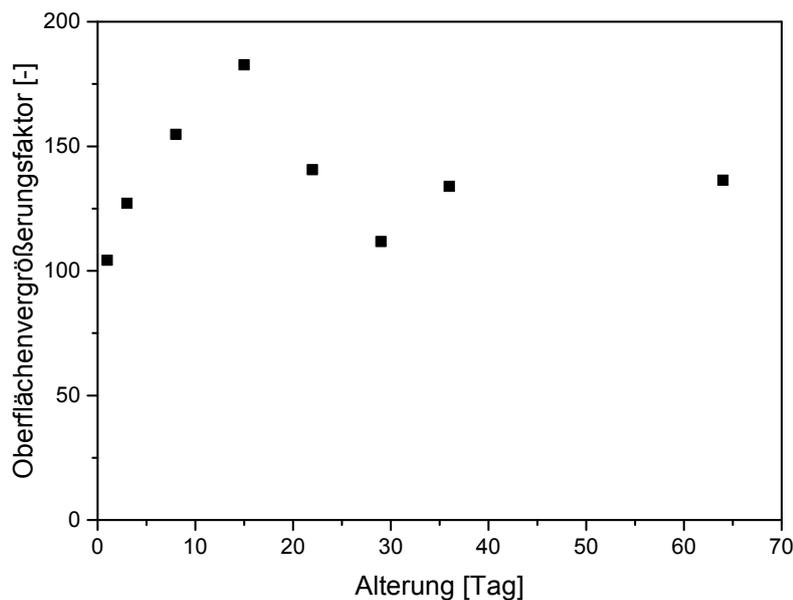


Abbildung 3.4.:  $N_2$ -Physisorption, Kat 1: Oberflächenvergrößerungsfaktor  $F_A$  in Abhängigkeit von der Alterung des Gels.

Die Ergebnisse der Mikroporenanalyse mittels  $N_2$ -Physisorption sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Dabei wurden Proben gemessen, die zuvor mit einem frischen und einem 29 Tage alten Gel hergestellt wurden. Die Adsorptionsmaxima lagen im Bereich der Mikroporen bei  $d_{\text{pore}} = 0,5\text{-}0,7 \text{ nm}$  und im Bereich der Mesoporen bei  $d_{\text{pore}} = 1,5\text{-}5 \text{ nm}$ . Die Messungen der Proben aus unterschiedlich alten Gelen unterscheiden sich kaum voneinander, daher hat das Alter und die einhergehende Vernetzung des Gels offenbar nur einen geringen

Einfluss auf die resultierende Porendurchmesserverteilung.

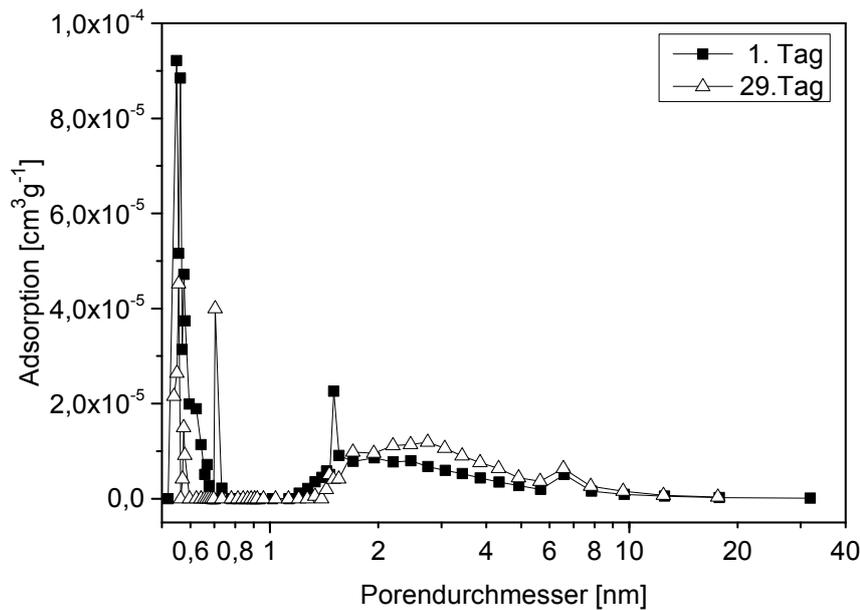


Abbildung 3.5.:  $N_2$ -Physisorption, Kat 1: Mikroporenanalyse der  $Al_2O_3$ -Trägerschicht, Katalysator hergestellt aus einem Gel am 1. bzw. am 29. Tag der Gelierung.

Zur Messung der Viskosität wurde ein Rheometer vom Typ RheoStress 1 der Firma Haake verwendet. Der Probentisch wurde auf  $25\text{ }^\circ\text{C}$  temperiert und mit einem Kegel-Platte-System wurden Scherraten von  $0,01\text{-}50\text{ s}^{-1}$  vorgegeben. Im Spalt eines Kegel-Platte-Rheometers ist die Schergeschwindigkeit unabhängig vom Ort konstant. Daher konnte unter Vorgabe der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  die Schubspannung  $\tau$  gemessen werden. Die dynamische Viskosität  $\eta$  wurde über den Zusammenhang in Gleichung 3.2 berechnet.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3.2)$$

Das Gel zeigte das Verhalten eines Newton'schen Fluides. In Abbildung 3.6 sind jeweils die Werte einer Schergeschwindigkeit von  $40\text{ s}^{-1}$  aufgeführt. Die Viskosität des Gels lag über mehrere Tage im Bereich von  $0,004\text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Die Standardabweichung vom Mittelwert aus drei Messungen betrug maximal  $0,0001\text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Mit zunehmenden Alter verharrte die Viskosität bei ca.  $0,0036\text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Trotz größerer Vernetzungsdichte mit zunehmenden Alter wurden keine höheren Viskositäten gemessen.

### 3.2.2. Beschichtungswerkzeuge, Metalloberfläche und Kanalgeometrie

Beim Beschichtungsvorgang mit  $Al_2O_3$ -Gel sollte die Kanaloberfläche vollständig bedeckt werden. Aufgrund der Kapillarkräfte wurde versucht, gleichzeitig ein möglichst geringes Flüssigkeitsvolumen im Kanal zu erreichen. Anhand von Bildern, die im Rasterelektronenmikroskop (REM) erstellt wurden, konnte die Oberfläche des Katalysatorträgers von Kat 1 in den Kanälen und auf den Stegen mit großer Tiefenschärfe und einem hohen Auflösungsvermögen betrachtet werden. Die beschichteten Folien wurden vor dem Einsetzen in das Gerät JSM-6300 der Firma Jeol mit  $Pt$  beschichtet, da im REM nur leitfähige Proben verwendet werden können. Die Kanäle der mikrostrukturierten Folien wurden von oben und im Querschnitt betrachtet. Zur Anfertigung der Bilder im Querschnitt wurde die Katalysatorfolie zunächst in Kunstharz eingebettet

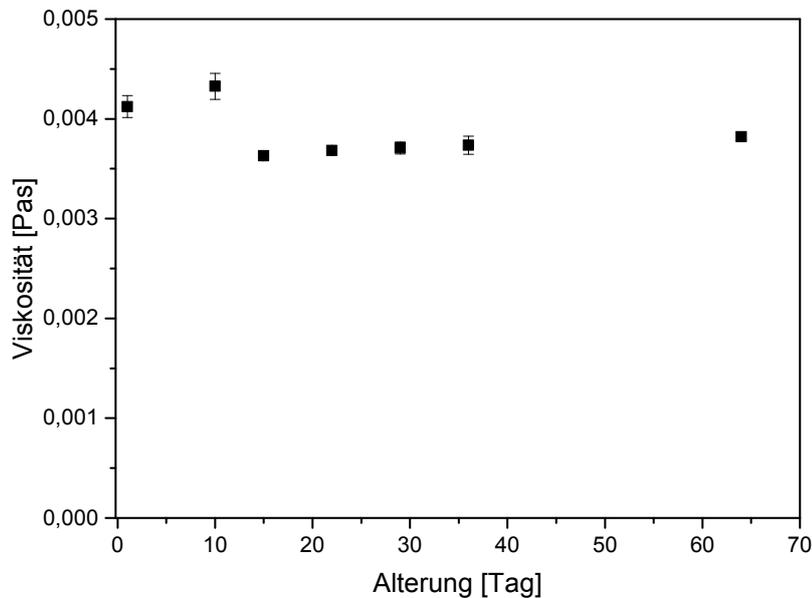


Abbildung 3.6.: Viskosimetrie, Kat 1: Viskosität in Abhängigkeit von der Alterung des Gels.

und anschließend senkrecht zu den Kanälen geschliffen.

In Abbildung 3.7 sind die mit den unterschiedlichen Werkzeugen hergestellten Schichten zu sehen: Dabei wurde das Gel in Abbildung 3.7(a) mit einer Mikroliterpipette (Eppendorf,  $150\ \mu\text{l}$ ) und in Abbildung 3.7(b) mit einer Pasteurpipette aus Glas aufgetragen. Eine Spritze wurde mit der Hand in Abbildung 3.7(c) und mittels Druckluft in Abbildung 3.7(d) betätigt. Die Dosierung des Gels mit Hilfe einer Pipette war nur tröpfchenweise möglich, sodass mehrere Mikrokanäle gleichzeitig benetzt wurden und es zu Überschneidungen und damit zu überschüssiger Flüssigkeit in den Kanälen kam. Mit einer dünnen Nadelspitze ( $d = 300\ \mu\text{m}$ ) war eine präzisere Dosierung möglich, bei der einzelne Kanäle besser getroffen und die Zahl der gleichzeitig benetzten Kanäle reduziert wurde.

Unterschiede zwischen den abgebildeten Schichten sind kaum zu erkennen: In der Kanalmitte wurde jeweils eine zusammenhängende, homogene Schicht hergestellt, die sich zu den Kanalecken hin in Inseln aufspaltete und zunehmend mit Rissen durchzogen wurde. Aufgrund der Kapillarkräfte in den Mikrokanälen sammelte sich das Gel bevorzugt in den Ecken an. Die Trocknung der dort größeren Flüssigkeitsmenge führte schließlich zur Bildung von Rissen und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Inseln. Bei der druckluftdosierten Spritze in Abbildung 3.7(d) war die gleichmäßige Schicht im Kanal wesentlich kleiner im Vergleich zu den übrigen Beschichtungswerkzeugen, da vermutlich die Flüssigkeitsmenge im Kanal am Größten ausfiel. Aufgrund der einfachen Handhabung unter Vorgabe eines Flüssigkeitsvolumens wurde in den weiteren Beschichtungsvorgängen die Mikroliterpipette (Eppendorf) verwendet. Zur vollständigen Bedeckung der Mikrokanäle bewährte sich ein Flüssigkeitsvolumen von  $300\ \mu\text{l}$  pro mikrostrukturierter Metallfolie.

Um die Ansammlung von Flüssigkeit in den Kanalecken zu minimieren, wurden Metallfolien mit unterschiedlichen Geometrien getestet. Es wurden Folien mit einem Sägeblatt mit Fase  $0,025\ \text{mm} \times 45^\circ$  bzw.  $0,05\ \text{mm} \times 45^\circ$  gefertigt und mit Kat 2 beschichtet. In Abbildung 3.8 sind die Querschnitte der beschichteten Mikrokanäle zu sehen: Im rechteckigen Mikrokanal laufen die Wände im  $90^\circ$ -Winkel aufeinander zu. Diese Ecken wurden durch die Verwendung der Sägeblätter mit Fase sichtbar abgerundet. Durch die veränderte Geometrie konnte sich das Gel nicht mehr so stark in den Ecken des Kanals sammeln. Die Schicht des

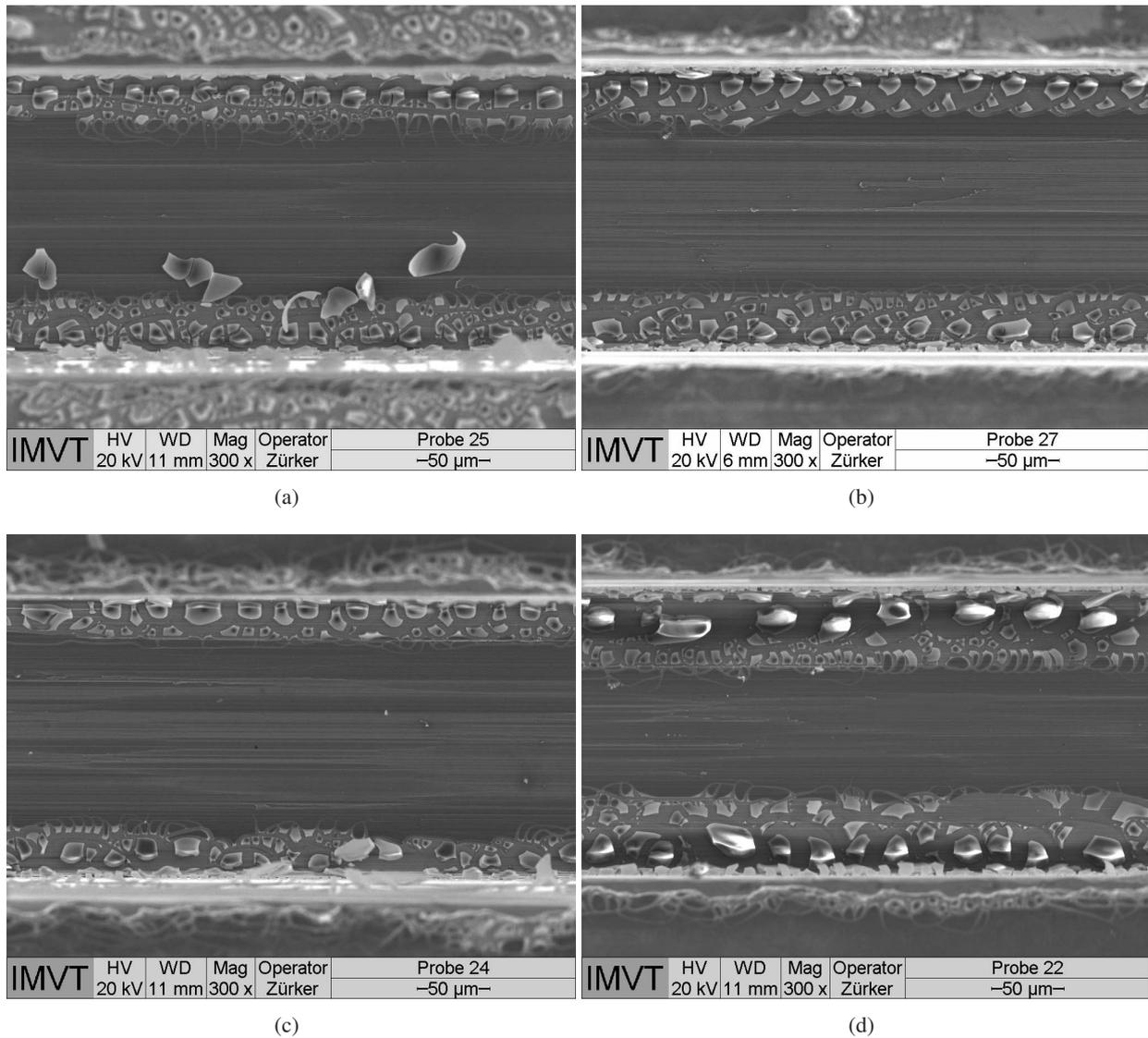


Abbildung 3.7.: REM, Kat 1: Oberfläche der  $Al_2O_3$ -Trägerschicht im Mikrokanal. Auftragung des Gels mit (a) Mikroliterpipette (Eppendorf), (b) Pasteurpipette, (c) handdosierter Spritze und (d) druckluftdosierter Spritze.

Katalysators Kat 2 im Kanal mit stärker ausgeprägten Ecken (Abbildung 3.8(a)) zeigte mehr Risse als die Schicht im Kanal mit abgerundeten Ecken (Abbildung 3.8(b)). Die Rissbildung in der Trägerschicht wurde durch die Verwendung von Kanälen mit abgerundeten Ecken minimiert.

Die Ätzung von mikrostrukturierten Kanälen hat einen halbrunden Kanalquerschnitt zur Folge. In Abbildung 3.9(a) ist die Oberfläche der  $Al_2O_3$ -Schicht von Kat 1 in einem geätzten Kanal zu sehen. Es wurde eine gleichmäßig verteilte Trägerschicht hergestellt, auf der viele kleine Risse zu sehen sind. Durch die Behandlung des Edlstahls mit einem ätzenden Mittel wurde die Rauheit der Oberfläche erhöht. Möglicherweise hatte diese Oberflächenbehandlung auch einen positiven Einfluss auf die gleichmäßige Verteilung des Gels im Kanal, indem durch die Rauheit an der Oberfläche mehr Möglichkeiten zur Haftung der Schicht geboten wurden. Daher führte die Beschichtung des geätzten, halbrunden Kanals in Abbildung 3.9(a) zu einer gleichmäßigeren Trägerschicht im Vergleich zur gesägten Probe in Abbildung 3.7(a). Gegen die Verwendung von geätzten Folien mit einem halbrunden Kanalquerschnitt spricht jedoch die kleinere Wandfläche im

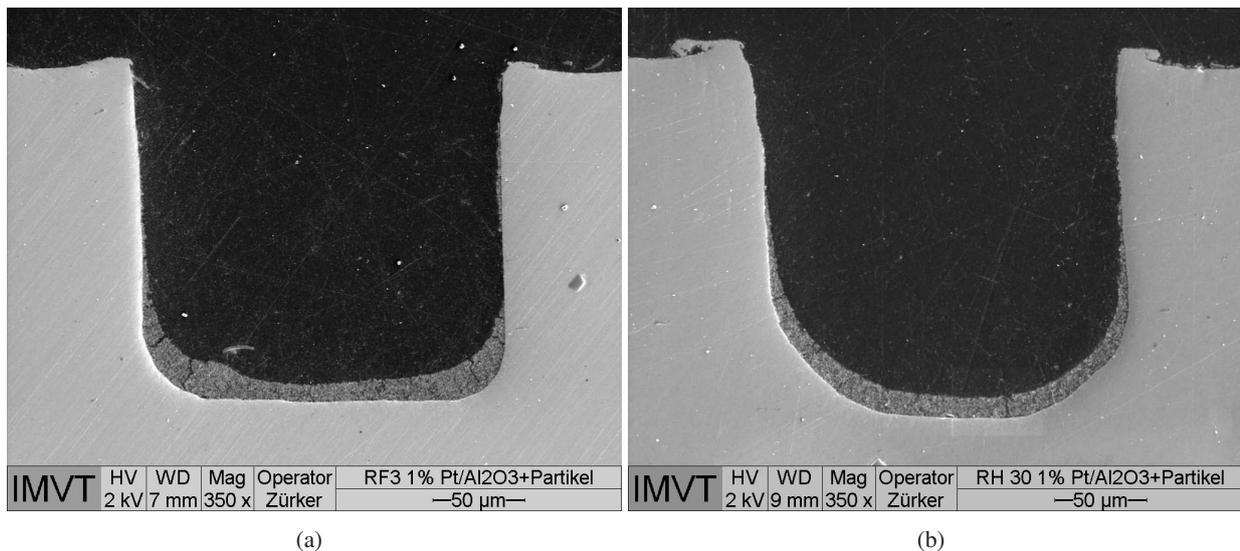


Abbildung 3.8.: REM, Kat 2: Querschnitt der  $Al_2O_3$ -Trägerschicht im Mikrokanal. Verschiedene Kanalgeometrien: Metallfolien mikrostrukturiert mit einem Sägeblatt mit (a) Fase  $0,025\text{ mm} \times 45^\circ$  und (b) Fase  $0,05\text{ mm} \times 45^\circ$ .

Kanal bei einem größeren Materialbedarf pro Metallfolie im Vergleich zu Folien mit rechtwinkligen Kanälen.

Eine weitere Möglichkeit zur Oberflächenbehandlung der Metallfolien bestand in der Nutzung eines Elektropolierbades. Mittels Stromstärke, Spannung und Dauer der Elektropolierung konnte die Menge des abgetragenen Folienmaterials beeinflusst und somit z.B. Grate an der Metalloberfläche entfernt werden. Um den Einfluss der Oberfläche auf die Katalysatorbeschichtung zu testen, wurden zwei Proben jeweils  $3\text{ min}$  bei unterschiedlichen Spannungen und Stromstärken im Elektropolierbad behandelt. Es wurde sowohl auf dem Steg als auch an den Kanalwänden Material abgetragen. Bei einer Spannung von  $10\text{ V}$  und einer Stromstärke von  $14\text{ A}$  blieben abgerundete Kanten zurück und die Stegbreite nahm von  $100\text{ }\mu\text{m}$  auf  $80\text{ }\mu\text{m}$  ab. Unter mildereren Bedingungen, bei einer Spannung von  $3,7\text{ V}$  und einer Stromstärke von  $4\text{ A}$ , fiel der Materialabtrag nicht so stark aus und die Stegbreite wurde um ca.  $5\text{ }\mu\text{m}$  verringert.

Nach der Elektropolierung lag eine geglättete Oberfläche zur Beschichtung mit  $Al_2O_3$ -Träger von Kat 1 vor. Die glänzende Oberfläche nahm nach der Temperaturbehandlung im Ofen ( $5\text{ h}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ) einen matten Farbton an, da sich eine Oxidschicht ausbildete. Diese kann zur besseren Haftung der Katalysatorschicht beitragen. Abbildung 3.9(b) zeigt die  $Al_2O_3$ -Trägerschicht im Mikrokanal auf der zuvor elektropolierten Metallfolie. Es ist eine gleichmäßige Schicht in der Kanalmitte zu sehen, die im Vergleich zu einer unbehandelten Metallfolie in Abbildung 3.7(a) jedoch wesentlich schmaler ausfiel. Die Fläche des Kanalbodens wurde nur zu ca.  $65\%$  von gebildeten Inseln aus Trägermaterial bedeckt. Insbesondere in den Kanalecken sind ausgeprägte Risse zu sehen. Daher beeinflusste die elektropolierte Oberfläche der Metallfolie die Bildung einer gleichmäßigen Trägerschicht auf dem Metall negativ. Insgesamt konnten mit Hilfe der Elektropolierung unter milden Bedingungen die Grate auf den Stegen zwar entfernt werden, jedoch nahm die Qualität der Trägerschicht im Kanal deutlich ab. Daher wurde im Weiteren auf eine Oberflächenbehandlung der Metallfolien mittels Elektropolierung verzichtet.

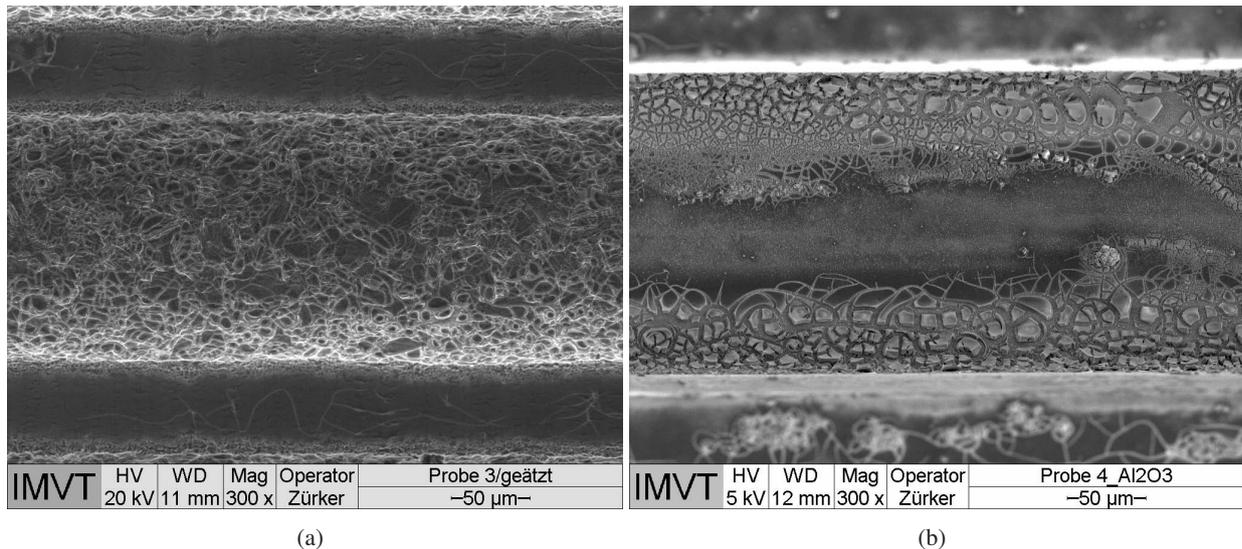


Abbildung 3.9.: REM, Kat 1: Oberfläche der  $Al_2O_3$ -Trägerschicht im Mikrokanal auf einer zuvor (a) geätzten und (b) elektropolierten ( $3,7V$ ,  $4A$ ,  $3min$ ) Metalloberfläche. Verschiedene Kanalgeometrien: (a) halbrunde Kanäle und (b) rechteckige Kanäle.

### 3.2.3. Trocknung

Der Trocknungsvorgang im Anschluss an die Beschichtung steht im direkten Zusammenhang mit der Verdampfungsgeschwindigkeit des Gels und der Ausbildung einer homogenen Trägerstruktur. Darum wurden der Einfluss der Trocknungsdauer und -temperatur auf die Trägerschicht von Kat 1 untersucht.

In Abbildung 3.10 sind  $Al_2O_3$ -Trägerschichten abgebildet, die bei unterschiedlichen Temperaturprofilen getrocknet wurden. Die Folie in Abbildung 3.10(a) wurde  $1h$  bei  $70^\circ C$  getrocknet. Bei der Folie in Abbildung 3.10(b) wurde die Gel-Schicht im Kanal zunächst  $5h$  bei Raumtemperatur und anschließend  $24h$  bei  $70^\circ C$  getrocknet. Zuletzt wurden beide beschichteten Folien im Muffelofen  $5h$  bei  $500^\circ C$  kalziniert.

Beide Metallfolien weisen jeweils in der Kanalmitte eine gleichmäßige Trägerschicht auf. Während auf der Folie mit kurzer Trocknungsdauer in den Kanalecken ungeordnete Risse und große Inseln von  $Al_2O_3$ -Träger in einem breiten Streifen nahe der Kanalecken entstanden, wurde bei der Folie mit längerer Trocknungsdauer eine geringere Ausbildung der Risse beobachtet. Daraus folgt, dass bei milden Trocknungsbedingungen die Ausbildung einer homogen strukturierten Oberfläche begünstigt wird. Daher wurde die Trocknung der  $Al_2O_3$ -Träger von Kat 1 bis Kat 3 mit den Parametern  $24h$  bei Raumtemperatur und  $8h$  bei  $80^\circ C$  durchgeführt.

### 3.2.4. Pt-Beladung

Mit Hilfe der  $H_2$ -Chemisorption kann ein Zusammenhang zwischen Pt-Beladung und Pt-Dispersion eines Pt/ $Al_2O_3$ -Katalysators hergestellt werden. Die Chemisorptionsmessung der beschichteten Metallplättchen ( $5 \times 5 mm$ ) erfolgte in einem Autosorb-1-Gerät der Firma Quantachrome. Im Vorfeld wurde der Katalysator (Kat 1 mit unterschiedlicher Pt-Beladung)  $120min$  bei  $400^\circ C$  mit  $H_2$  reduziert. Anschließend wurde bei  $120^\circ C$  unter Vakuum das Wasser von der Oberfläche der Katalysatorschicht entzogen. Die Adsorption von  $H_2$  wurde bei  $40^\circ C$  und unterschiedlichen Druckniveaus (98 Messpunkte) gemessen. Mittels Extrapolation (Druckbereich:  $40-400 mmHg$ ) oder der Methode nach Langmuir (Druckbereich:  $2-20 mmHg$ ) lässt sich das

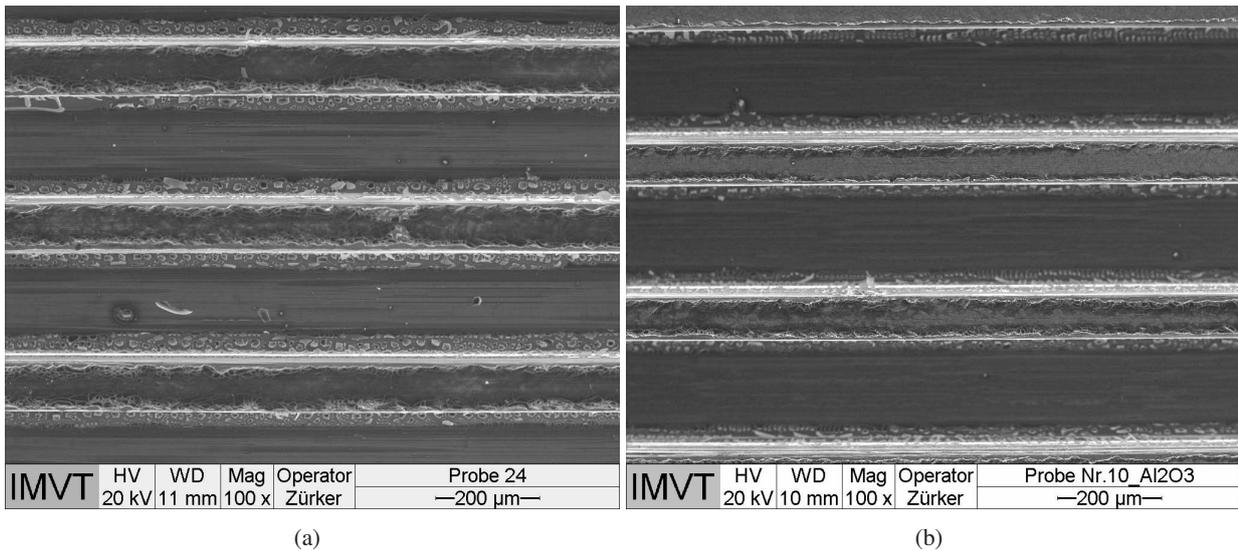


Abbildung 3.10.: REM, Kat 1: Oberfläche der  $Al_2O_3$ -Trägerschicht in den Mikrokanälen nach verschiedenen Trocknungsperioden, (a) 1 h bei  $70^\circ C$ , (b) 5 h bei Raumtemperatur und 24 h bei  $70^\circ C$ .

Adsorbatvolumen einer Monoschicht  $V_{mono}$  bestimmen. Die adsorbierte Stoffmenge  $n_s$  folgt aus Gleichung 3.3 und gibt Auskunft über die Anzahl der aktiven Zentren auf der Probenoberfläche.

$$n_s = 44,61 \cdot V_{mono} \quad (3.3)$$

Die  $Pt$ -Dispersion  $D_{Pt}$  beschreibt den Anteil der  $Pt$ -Atome, die sich auf der Oberfläche der aktiven Partikeln befinden. Sie berechnet sich in Gleichung 3.4 aus der adsorbierten Stoffmenge  $n_s$ , der Adsorptionsstöchiometrie  $v_{s,Pt} = 2$ , der Molmasse  $\tilde{M}_{Pt}$  und dem prozentualen Anteil der  $Pt$ -Beladung  $y_{\%Pt}$  des Katalysators.

$$D_{Pt} = \frac{n_s \cdot v_{s,Pt} \cdot \tilde{M}_{Pt}}{100 \cdot y_{\%Pt}} \quad (3.4)$$

In Abbildung 3.11 ist die Abhängigkeit der  $Pt$ -Dispersion von der  $Pt$ -Beladung zu sehen. Mit zunehmender  $Pt$ -Menge auf dem Träger nahm die Verteilung des  $Pt$  ab. Bei geringen  $Pt$ -Beladungen stand genügend Platz für das Metall zur Verfügung, um sehr fein dispergiert zu werden. Die Auftragung größerer  $Pt$ -Mengen führte vermutlich zur Agglomeration von  $Pt$  und der Bildung von größeren Kristalliten. Für spätere Anwendungen im Reaktor wurde eine  $Pt$ -Beladung von 1,0 Gew.-% ausgewählt, um eine möglichst große aktive Oberfläche bei einer hohen  $Pt$ -Dispersion zu erhalten.

### 3.2.5. Erhöhung der Trägermasse in den Mikrokanälen

Bei der Herstellung von Kat 1 wurde festgestellt, dass die Katalysatormasse auf den 29 mikrostrukturierten Reaktorfolien mit 0,33 g sehr gering ausfällt. Daraus folgten trotz der Verwendung der maximalen Anzahl von Folien im Reaktor nur sehr geringe Umsätze. Über die Erhöhung der Masse des  $Al_2O_3$ -Katalysatorträgers auf den mikrostrukturierten Folien sollten höhere Kontaktzeiten und somit höhere Umsätze im Reaktor erzielt werden. Aus diesem Grund wurde die Präparation des Katalysatorträgers mit den drei folgenden Methoden variiert. Aus den Untersuchungen zur Erhöhung der Masse des Katalysatorträgers resultierte die Herstellung der Katalysatoren Kat 2 (1,21 g) und Kat 3 (1,06 g).

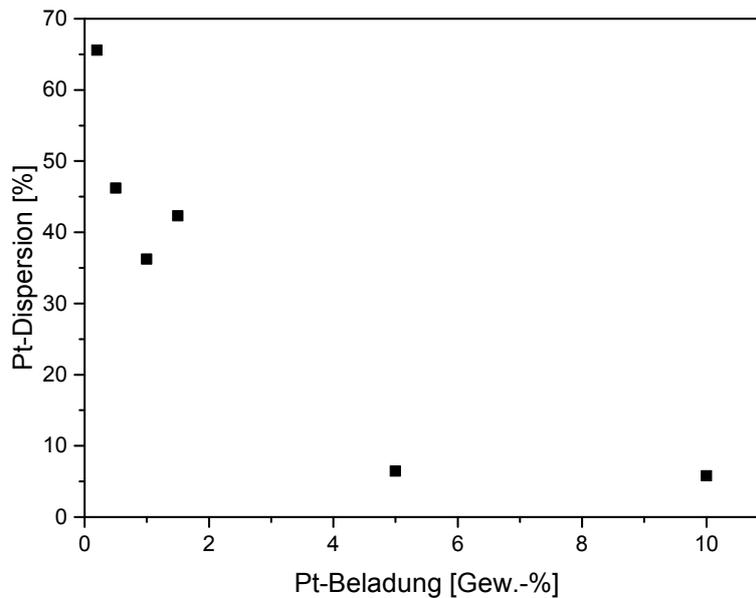


Abbildung 3.11.:  $H_2$ -Chemisorption, Kat 1 ( $Pt$ -Beladung variiert):  $Pt$ -Dispersion in Abhängigkeit von der  $Pt$ -Beladung des Katalysators.

### Variation des Lösungsmittelvolumens im Sol

Haas-Santo et al. [121] verwendeten insgesamt 40 ml Isopropanol im Sol-Gel-Verfahren, welches in Abschnitt 3.1.2 beschrieben wurde. Das Volumen des Lösungsmittels Isopropanol wurde bei der Herstellung von Kat 1 verringert, um nach der Beschichtung eine höhere  $Al_2O_3$ -Masse auf der mikrostrukturierten Folie zu erhalten. Es wurden vier Sole mit 15-40 ml Isopropanol hergestellt. Alle waren bei einem pH-Wert von ca. 3,5 stabil. Nach 14 Tagen Gelierung wurde jeweils das gleiche Volumen des Gels pro Folie aufgetragen. Die Trägermasse pro Folie in Tabelle 3.2 wurde aus jeweils drei Proben bei einer Standardabweichung von maximal 0,0016 g ermittelt. Mit der Verringerung des Lösungsmittelvolumens erhöhte sich die Masse der  $Al_2O_3$ -Trägerschicht auf der Metallfolie auf bis zu 0,017 g pro Folie. Dieser gewünschte Effekt trat ein, jedoch führte die geringere Verdünnung des Sols zu deutlich kleineren spezifischen Oberflächen (vgl. Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2.:  $N_2$ -Physisorption, Kat 1 (Lösungsmittelmenge variiert): Einfluss der Lösungsmittelmenge auf die Masse und spezifische Oberfläche der  $Al_2O_3$ -Trägerschicht.

Lösungsmittelvolumen <i>ml</i>	Masse $g_{Al_2O_3}$	spez. Oberfläche $m^2 g_{Al_2O_3}^{-1}$
40	0,006	113,0
30	0,010	93,2
20	0,014	43,8
15	0,017	34,0

Die Haftung der Trägerschicht wurde im Druckluft-Strom getestet. Dabei verloren die Proben mit weniger Lösungsmittel deutlich mehr Partikeln im Vergleich zu den Proben mit 40 ml Lösungsmittel. Bei allen Proben ließen sich Trägerpartikeln durch Druckluft entfernen; die Schichten mit einer größeren Menge an

Lösungsmittel hafteten jedoch wesentlich besser an der Metallfolie. In Abbildung 3.12 sind die beschichteten Mikrokanäle der Probe mit dem geringsten Lösungsmittelvolumen (15 ml) zu sehen. Es wurde eine starke Inselbildung des  $Al_2O_3$ -Katalysators beobachtet. Im Vergleich zur Standardprobe mit 40 ml Lösungsmittel in Abbildung 3.10(b) nahm die Qualität der Schicht im Kanal deutlich ab: Auf dem Kanalboden ist keine zusammenhängende Schicht zu sehen. Daher lieferte die Methode zur Erhöhung der Trägermasse durch Reduzierung der Menge an Lösungsmittel keine Verbesserung der Katalysatorpräparation.

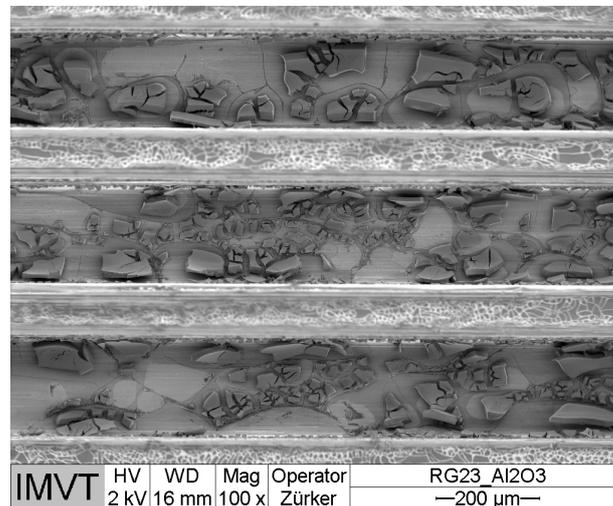


Abbildung 3.12.: REM, Kat 1 (Lösungsmittelmenge variiert): Oberfläche der  $Al_2O_3$ -Trägerschicht in den Mikrokanälen unter Verwendung eines Gels mit 15 ml Lösungsmittel.

### Gel-Beschichtung in mehreren Schritten

Zur Erhöhung der Trägermasse auf den mikrostrukturierten Folien wurde die Gel-Beschichtung von Kat 1 in zwei Schritten unter Verwendung unterschiedlicher Volumina des Gels vorgenommen. Zwischen den einzelnen Beschichtungsschritten wurden die Folien getrocknet und kalziniert. Tabelle 3.3 gibt einen Überblick über die verschiedenen Schritte mit dem entsprechenden aufgetragenen Volumen des Gels. Aus mehreren Proben wurde ermittelt, dass mit 100  $\mu l$  Gel ca. 0,003  $g_{Al_2O_3}$  pro Folie aufgetragen wurde. Insgesamt betrug die  $Al_2O_3$ -Trägermasse 0,014-0,017  $g_{Al_2O_3}$  pro Folie. Die spezifischen Oberflächen der  $Al_2O_3$ -Träger von Probe 1 und Probe 2 in Tabelle 3.3 lagen im Größenbereich von 25-30  $m^2 g_{Al_2O_3}^{-1}$ . Beide Proben hafteten auch nach dem Test im Druckluft-Strom sehr gut auf den mikrostrukturierten Folien.

Tabelle 3.3.: Überblick der Beschichtung von mikrostrukturierten Folien in mehreren Schritten, Kat 1 (Volumen des Gels variiert).

Bezeichnung	1. Schicht		2. Schicht		Gesamt		spez. Oberfläche
	Masse $g_{Al_2O_3}$	Volumen $\mu l$	Masse $g_{Al_2O_3}$	Volumen $\mu l$	Masse $g_{Al_2O_3}$	Volumen $\mu l$	
-							$m^2 g_{Al_2O_3}^{-1}$
Probe 1	0,003	100	0,011	300	0,014	400	24,9
Probe 2	0,012	300	0,005	200	0,017	500	30,5

In Abbildung 3.13(a) ist eine REM-Aufnahme der  $Al_2O_3$ -Schicht von Probe 1 zu sehen, die zunächst mit einer dünnen Grundschrift aus  $100 \mu l$  Gel und mit einer zweiten Lage aus  $300 \mu l$  Gel beschichtet wurde. Abbildung 3.13(b) ist die Beschichtung der Probe 2 zu entnehmen, die mit einem großen Volumen des Gels von  $300 \mu l$  begann und anschließend mit einem geringeren Volumen des Gels von  $200 \mu l$  fortgesetzt wurde. Die Strukturen der beiden Trägerschichten unterscheiden sich deutlich voneinander: Bei Probe 1 bildete sich auf der dünnen Grundschrift eine zweite Schicht aus, die aufgrund des größeren Volumens an den Rändern Insel- und Rissbildung aufwies. Bei Probe 2 begann die Insel- und Rissbildung vermutlich schon im ersten Beschichtungsschritt mit dem größeren Volumen des Gels. Im zweiten Schritt verteilte sich das Gel auf die bereits vorhandene Schicht und bildete auf dieser nicht homogenen Schicht ebenfalls Inseln und Risse aus. Die Beschichtung in mehreren Schritten ist eine Option zur Erhöhung der  $Al_2O_3$ -Masse auf den Metallfolien, bei der das Volumen des aufgetragenen Gels und die Reihenfolge der Beschichtungsschritte die Struktur des Trägers maßgeblich beeinflussen.

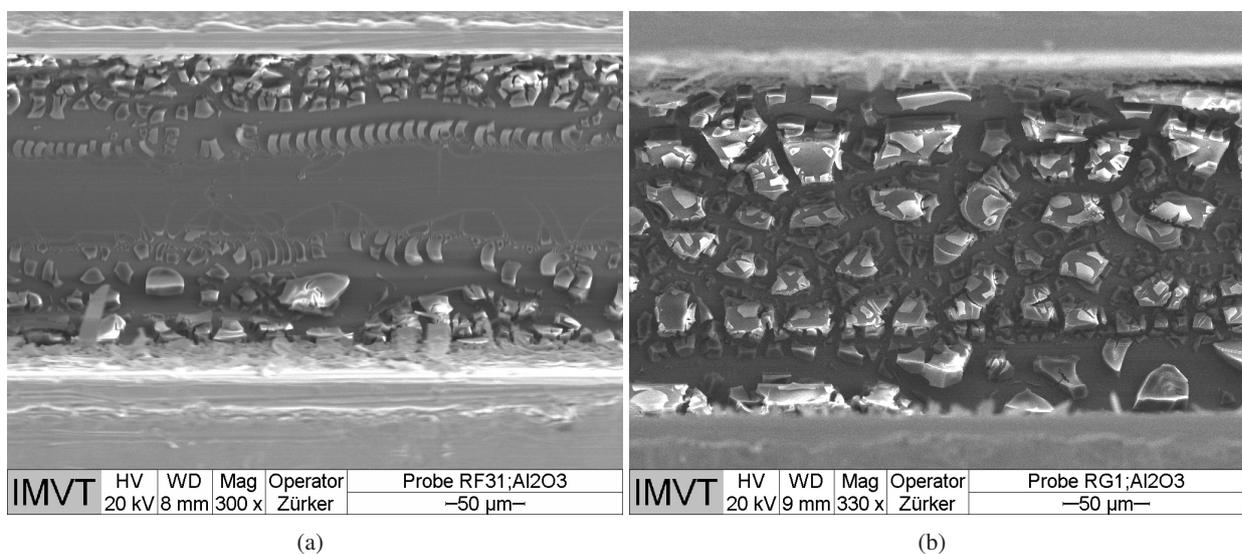


Abbildung 3.13.: REM, Kat 1 (Volumen des Gels variiert): Oberfläche der  $Al_2O_3$ -Trägerschicht im Mikrokanal nach der Beschichtung in mehreren Schritten, (a) Probe 1: 1. Schritt  $100 \mu l$ , 2. Schritt  $300 \mu l$ , (b) Probe 2: 1. Schritt  $300 \mu l$ , 2. Schritt  $200 \mu l$ .

### Zugabe von $Al_2O_3$ -Partikeln in das Gel

Das Gel zur Herstellung von Kat 1 wurde mit  $Al_2O_3$ -Partikeln vermischt, um die Trägermasse pro Volumen des Gels zu erhöhen. Es wurden vier verschiedene Pulver mit unterschiedlichen Partikelgrößen getestet. Zunächst wurde die Partikelgrößenverteilung der Pulver anhand einer Laserdiffraktometrie (laser diffraction analysis) mit dem Analysator LS230 Coulter counter durchgeführt. Der betrachtete Sauterdurchmesser  $d_{3,2}$  gibt die Größe des Durchmessers eines vergleichbaren monodispersen Systems an und wurde nach Gleichung 3.5 aus dem Volumen  $V_P$  und der Oberfläche  $A_P$  eines Partikels berechnet. Es wurde ein Mittelwert aus mindestens zwei Messungen bei einer Standardabweichung von  $0,001-0,04 nm$  gebildet.

$$d_{3,2} = 6 \cdot V_P / A_P \quad (3.5)$$

Für die Proben a, c und d der Firma Alfa Aesar wurde ein Sauterdurchmesser von 407 nm, 2567 nm und 6770 nm ermittelt. Die Probe b wurde von der Firma Nanophase Inc. hergestellt und besitzt gemäß [157] eine Partikelgröße von 32 nm und eine spezifische Oberfläche von  $48,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Der gemessene Sauterdurchmesser  $d_{3,2}$  von Probe b in Tabelle 3.4 lag deutlich höher und betrug 937 nm. Daher ist davon auszugehen, dass in dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver die Partikeln bereits stark agglomerierten. Für die Beschichtung der mikrostrukturierten Folien wurde eine Suspension nach Görke et al. [150] hergestellt, die in Abschnitt 3.1.2 bereits erläutert wurde.

Die Masse der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägerschicht in Tabelle 3.4 betrug bis zu 0,043 g pro Folie und lag bei allen Proben in der gleichen Größenordnung. Die zur Suspension hinzugefügte Partikelmasse wurde konstant gehalten, daher konnte mit der stets durchmischten Suspension ungefähr die gleiche Masse aufgetragen werden. In Tabelle 3.4 ist die spezifische Oberfläche des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvers neben der vergleichbaren Trägerschicht aufgeführt. Mit zunehmendem Sauterdurchmesser nahm die spezifische Oberfläche des Pulvers und der Trägerschicht zu. Bei einer Packung aus kleinen Partikeln wird jedoch eine größere Oberfläche im Vergleich zur Packung aus großen Partikeln erwartet. Die Porenanalyse der zugefügten Partikeln ergab ein geringeres Porenvolumen der Probe a mit  $0,1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  im Vergleich zur Probe d mit  $0,4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Daher könnte die größere spezifische Oberfläche der Partikeln von Probe c und Probe d aus dem größeren Porenvolumen im Vergleich zu den weniger porösen Partikeln der Probe a und Probe b resultieren. Bei allen Proben haftete die Trägerschicht im Druckluft-Strom unabhängig von der Partikelgröße sehr gut auf den mikrostrukturierten Folien.

Tabelle 3.4.: Kat 1: Eigenschaften der hinzugefügten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln und der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägerschicht

Bezeichnung	$d_{3,2}$	Masse	spez. Oberfläche Partikeln	spez. Oberfläche Trägerschicht
-	nm	$\text{g}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\text{m}^2 \text{ g}_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{ g}_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{-1}$
Probe a	407	0,042	12,1	56,4
Probe b	937	0,043	51,0	61,3
Probe c	2567	0,041	83,9	88,3
Probe d	6770	0,040	161,9	99,7

Abbildung 3.14(a) ist die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht der Probe a zu entnehmen. Es ist eine gleichmäßige Schicht auf dem Kanalboden mit kleinen Rissen zu sehen. Mit der Zugabe von größeren Partikeln in Abbildung 3.14(c) wurden die Risse in der gleichmäßigen Schicht deutlich breiter. Auch bei Probe b in Abbildung 3.14(b) machte die Schicht einen weniger homogenen Eindruck und wurde von Rissen mit unterschiedlicher Breite durchsetzt. Bei der Probe d war eine sehr körnige Schicht in Abbildung 3.14(d) zu erkennen. Die Struktur wirkte wie eine Aneinanderreihung von Partikeln im Kanal, bei der sich teilweise die Grundrisse der zugegebenen Partikeln erahnen lassen. Für eine homogene Trägerschicht bietet die Wahl einer kleinen Partikelgröße sichtbare Vorteile.

Insgesamt führte die Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln in das Gel zu einer deutlichen Zunahme der Trägermasse auf den mikrostrukturierten Folien. Diese Methode erhöhte die Trägermasse auf der Metallfolie um einen Faktor von 2,5 im Vergleich zu der zuvor erprobten Reduzierung des Lösungsmittels bzw. Beschichtung in mehreren Schritten. Daher wurden bei der Herstellung von Kat 2 und Kat 3  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln zum Gel hinzugefügt.

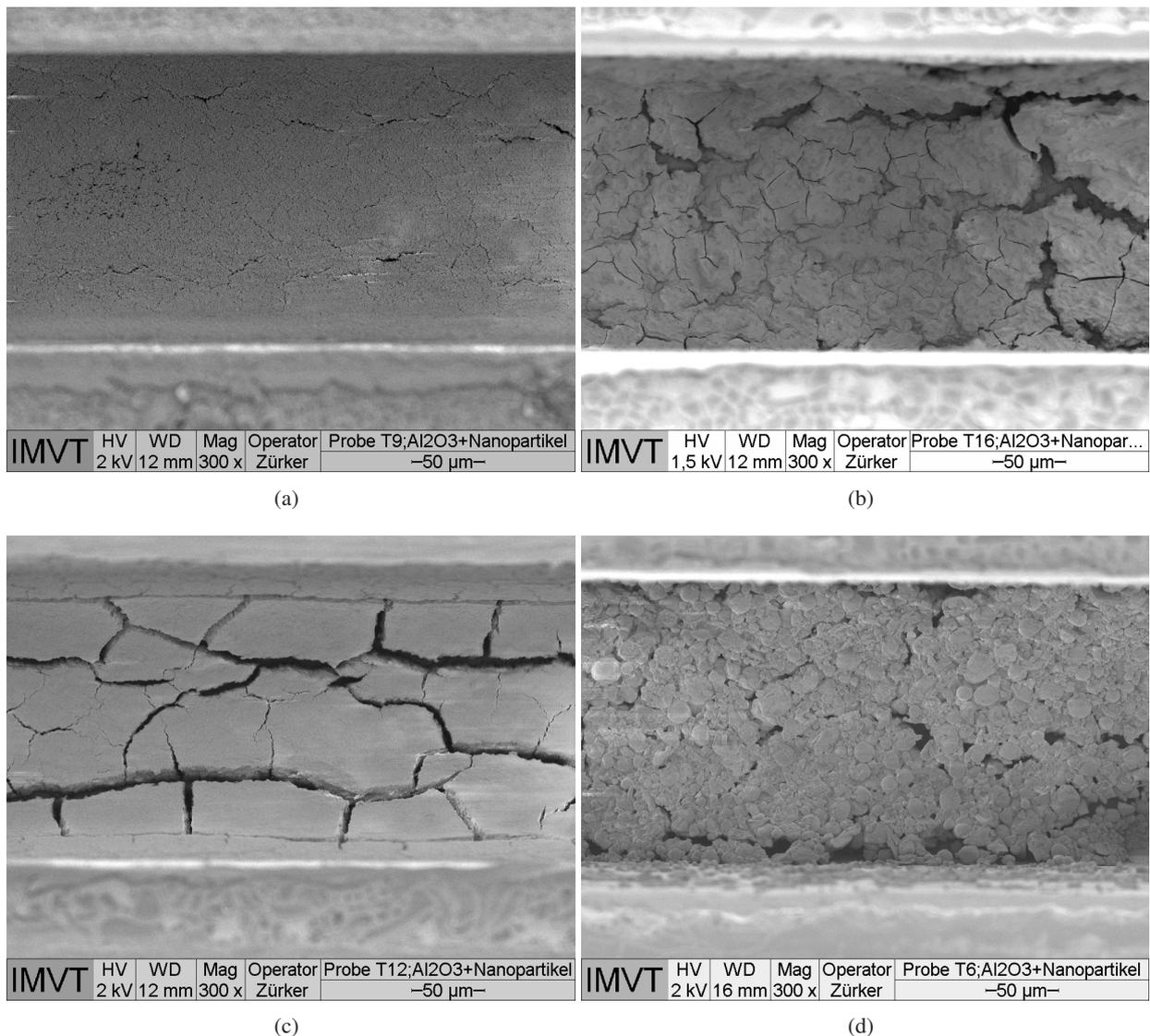


Abbildung 3.14.: REM, Kat 1 (variiert durch Zugabe von  $Al_2O_3$ -Partikeln): Oberfläche der  $Al_2O_3$ -Trägerschicht im Mikrokanal unter Verwendung verschiedener  $Al_2O_3$ -Partikeln im  $Al_2O_3$ -Gel (a)  $d_{3,2} = 407 \text{ nm}$ , (b)  $d_{3,2} = 937 \text{ nm}$ , (c)  $d_{3,2} = 2567 \text{ nm}$ , (d)  $d_{3,2} = 6770 \text{ nm}$ .

### 3.3. Charakterisierung der Katalysatoren

Die hergestellten Katalysatoren wurden sowohl als Schicht im Mikrokanal (Kat 1 bis Kat 5) als auch als Pulver (Kat 2) mit den folgenden Methoden charakterisiert:

- Zur Veranschaulichung der Struktur des Katalysatorträgers wurden Bilder im REM von der Ober- und Querschnittsfläche aufgenommen. Mittels Laserdiffraktometrie wurde die Partikelgrößenverteilung des Katalysatorpulvers erfasst. Die spezifische Oberfläche und Porendurchmesserverteilung ergaben sich aus der Messung der  $N_2$ -Physisorption.
- Die lokale Verteilung der Aktivkomponente wurde mittels Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) erfasst. Dabei konnte die  $Pt$ -Verteilung im Katalysator sowohl qualitativ in Form von Elementverteilungsbildern als auch quantitativ als Elementaranalyse bestimmt werden. Die Ergebnisse der Elementaranalyse wurden mittels Emissionsspektrometrie (ICP-OES) validiert. Die Verteilung der aktiven

Zentren wurde anhand der Dispersion, die aus der  $H_2$ -Chemisorptionsmessung resultierte, beschrieben. Die notwendige Temperatur zur vollständigen Reduktion der Aktivkomponente wurde mittels temperaturprogrammierter Reduktion (TPR) bestimmt.

### 3.3.1. Katalysatorträger

#### Struktur der Trägeroberfläche

Die Struktur des Katalysatorträgers wurde anhand von REM-Bildern betrachtet. Auf den folgenden Abbildungen 3.15(a) - 3.19(a) sind stets drei Mikrokanäle von oben zu sehen, um einen Eindruck von der Gleichmäßigkeit der Trägerschicht zu bekommen. In den Abbildungen 3.15(b) - 3.19(b) ist die Trägerschicht im Kanal in zehnfacher Vergrößerung im Vergleich zum jeweiligen Bild daneben abgebildet.

In Abbildung 3.15(a) ist eine  $Al_2O_3$ -Schicht von Kat 1 zu sehen, die mittels Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurde. Im gesamten Kanalbereich bildeten sich Inseln aus  $Al_2O_3$ -Träger, die deutlich sichtbar von Rissen begrenzt wurden. Möglicherweise verursachte eine zu schnelle Trocknungsgeschwindigkeit diese Struktur, indem die flüssige Phase schnell verdampft wurde und ungleichmäßig verteilter Träger im Kanal zurückblieb. In den Kanalecken sind besonders ausgeprägte Risse der  $Al_2O_3$ -Trägerschicht zu sehen. Hier lagerte sich das flüssige Gel aufgrund der Kapillarkräfte bevorzugt an und führte während des Trocknens vermehrt zu Rissen.

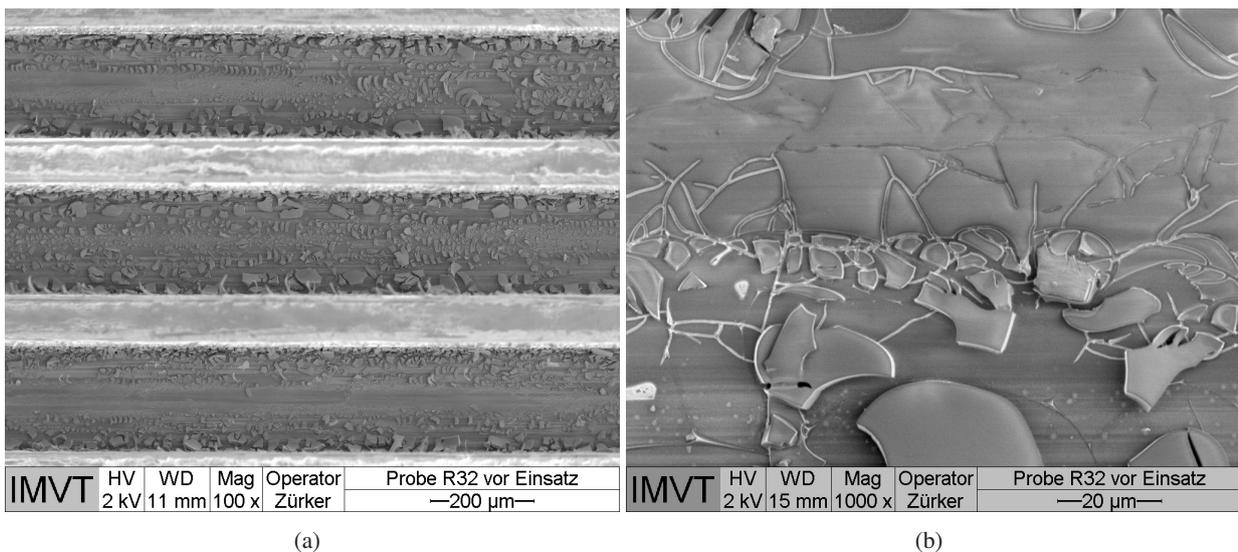


Abbildung 3.15.: REM: Kat 1 - Träger aus  $Al_2O_3$ -Gel mit 5 Gew.-% Pt, (a) Ansicht der Mikrokanäle von oben und (b) Katalysatorschicht im Detail.

Die Struktur des Katalysators Kat 2 ist Abbildung 3.16(a) zu entnehmen. Bei dem  $Al_2O_3$ -Katalysator wurde das Gel vor dem Beschichten mit  $Al_2O_3$ -Partikeln ( $d_{3,2} = 407 \text{ nm}$ ) vermischt. Die Homogenität der Schicht mit  $Al_2O_3$ -Partikeln nahm im Vergleich zur Schicht ohne Partikeln in Abbildung 3.15(a) deutlich zu. In der  $Al_2O_3$ -Trägerschicht sind nur wenige dünne Risse zu sehen. Durch die Zugabe von Partikeln wurde die Bildung von  $Al_2O_3$ -Inseln verhindert.

In Abbildung 3.17(a) ist die Oberfläche von Kat 3 zu sehen. Die Herstellung des Katalysatorträgers erfolgte wie bei Kat 2, jedoch wurden größere  $Al_2O_3$ -Partikeln zugefügt ( $d_{3,2} = 6770 \text{ nm}$ ). Die Struktur in Abbildung

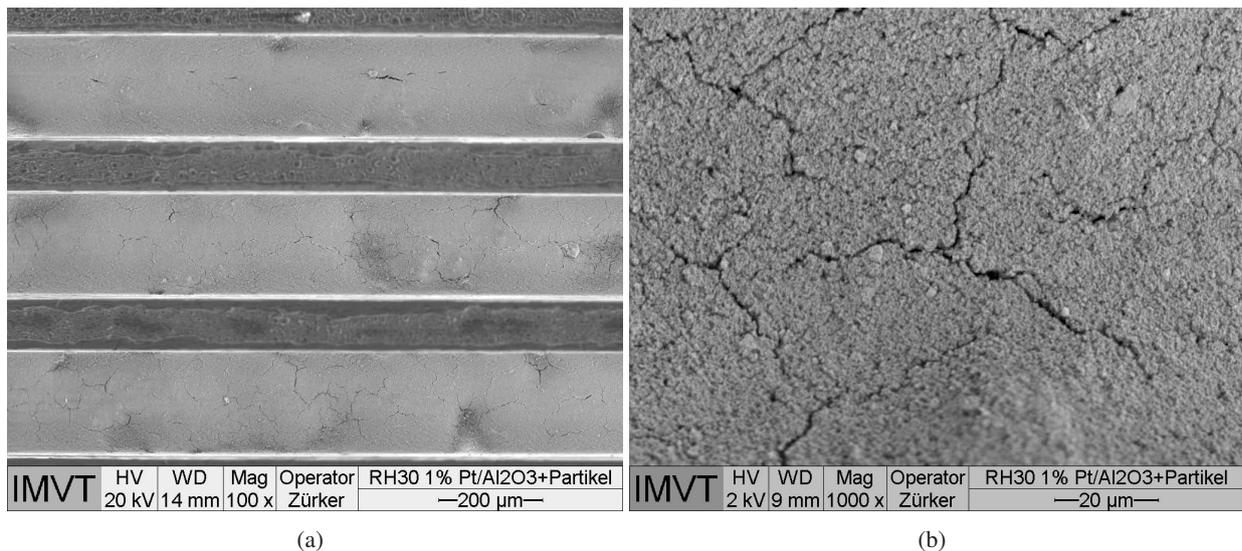


Abbildung 3.16.: REM: Kat 2 - Träger aus  $Al_2O_3$ -Gel und 407 nm Partikeln mit 1 Gew.-% Pt, (a) Ansicht der Mikrokanäle von oben und (b) Katalysatorschicht im Detail.

3.17(b) unterschied sich deutlich von Kat 2 in Abbildung 3.16(b): Die größeren Partikeln bewirkten eine gröbere Struktur, welche wiederum von Rissen durchsetzt wurde. In der Katalysatorschicht traten teilweise große Lücken auf, die vermutlich auf die schlechtere Haftung der Schicht zurückzuführen sind. Die Haftung der Schicht wurde durch die kleinere Auflagefläche der größeren Partikeln beeinflusst, da eine geringere Kontaktfläche zur Metallfolie vorlag.

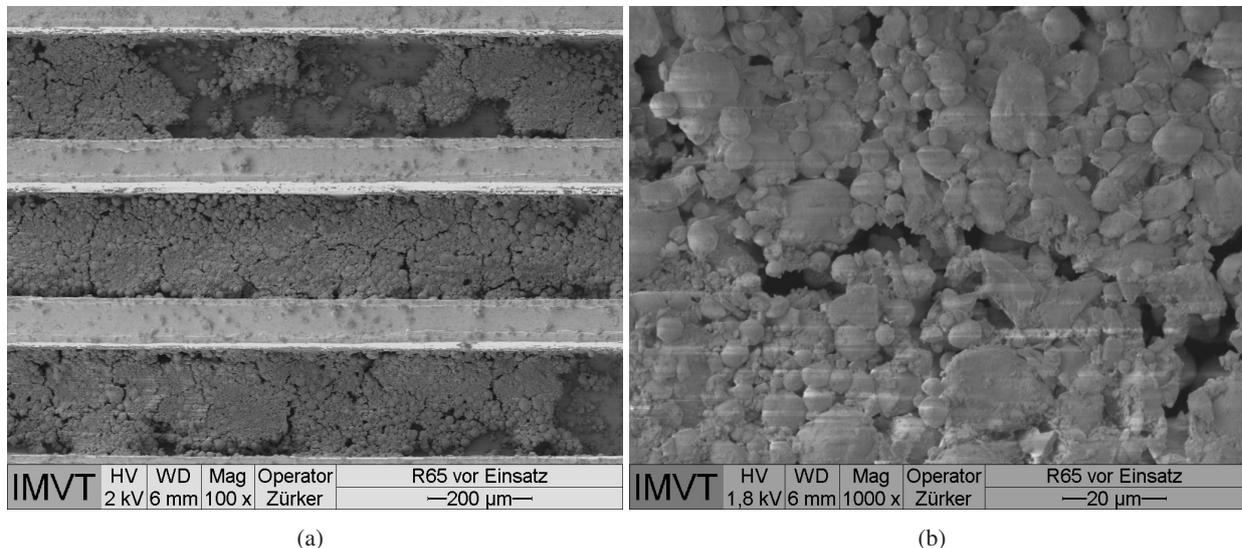


Abbildung 3.17.: REM: Kat 3 - Träger aus  $Al_2O_3$ -Gel und 6770 nm Partikeln mit 1 Gew.-% Pt, (a) Ansicht der Mikrokanäle von oben und (b) Katalysatorschicht im Detail.

Der  $CeO_2$ - $ZrO_2$ -Träger (Kat 4) in Abbildung 3.18(a) lag wie Kat 2 in einer homogenen Schicht im Kanal vor. In der Trägerschicht sind nur sehr wenige Risse in den Kanalecken zu sehen. Auch im Detail in Abbildung 3.18(b) sieht die Trägerschicht im Vergleich zu Kat 2 in Abbildung 3.16(b) homogener aus. Somit konnte die Beschichtungsmethode in einem Schritt erfolgreich in Mikrokanälen angewendet werden.

### 3. Katalysatorentwicklung

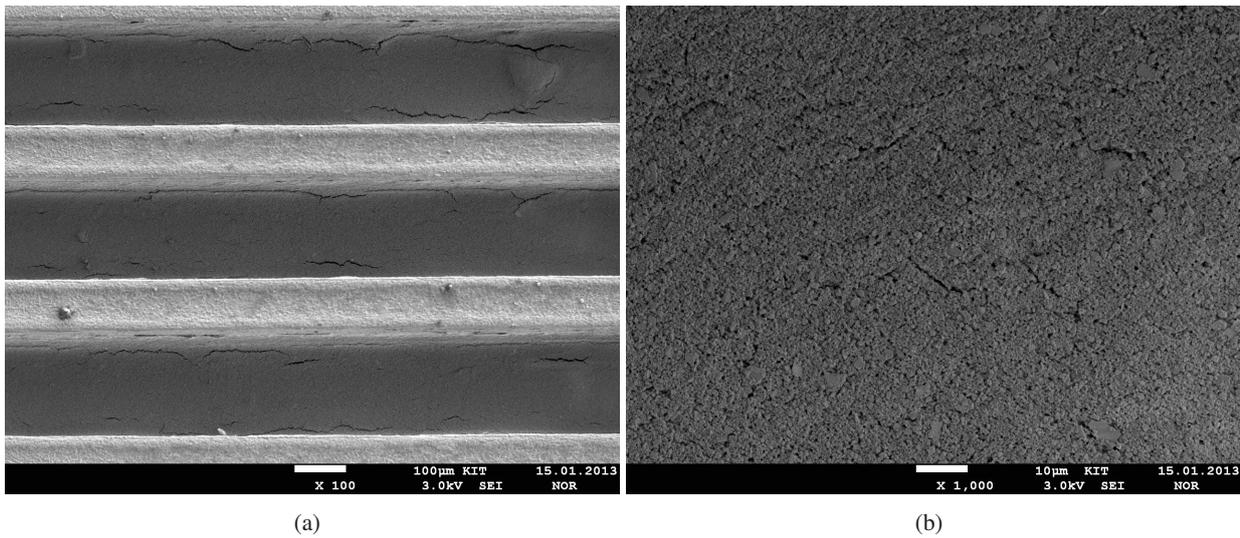


Abbildung 3.18.: REM: Kat 4 - Träger aus  $CeO_2-ZrO_2$  mit 1 Gew.-% Pt, (a) Ansicht der Mikrokanäle von oben und (b) Katalysatorschicht im Detail.

Auch beim kommerziellen Katalysator Kat 5 in Abbildung 3.19(a) lag eine gleichmäßige Trägerschicht im Kanal vor, auf der sich teilweise Agglomerate des zermörserten Katalysators befanden. Mit Hilfe von PVA konnte eine homogene Schicht aus Katalysatorpartikeln in den Mikrokanälen fixiert werden, bei der keine Probleme mit Insel- oder Rissbildung auftraten.

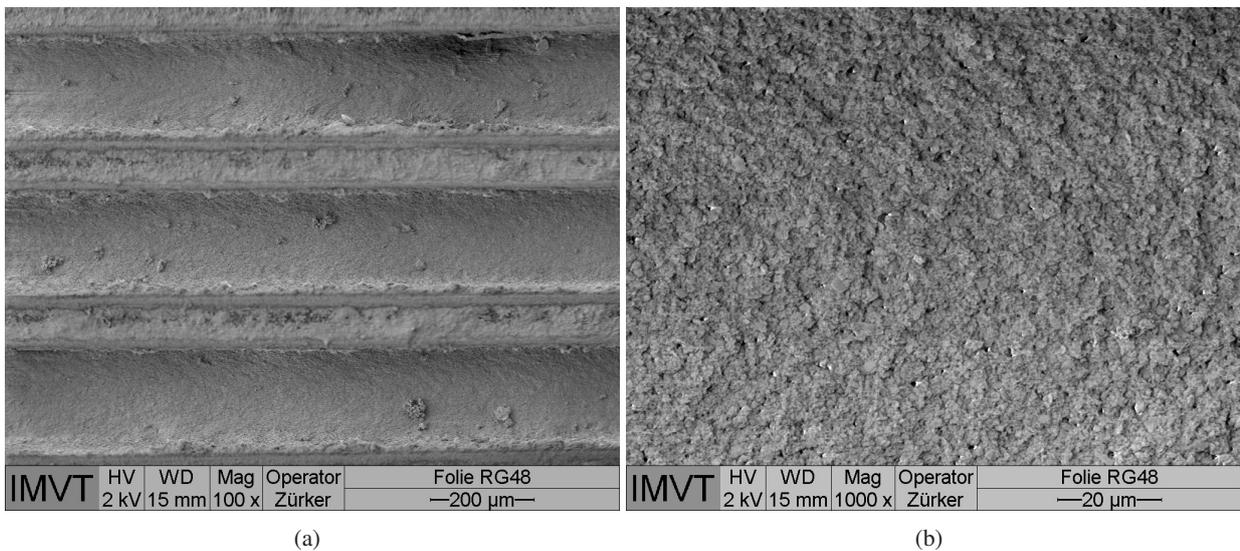


Abbildung 3.19.: REM: Kat 5 - kommerzieller 0,5 Gew.-% Pt/ $Al_2O_3$ -Katalysator, (a) Ansicht der Mikrokanäle von oben und (b) Katalysatorschicht im Detail.

#### Schichtdicke und Partikelgröße des Katalysators Kat 2

In Abbildung 3.8(a) ist der Querschnitt eines mit Kat 2 beschichteten Mikrokanals zu sehen. Es wurde eine Dicke der Katalysatorschicht von 10-15  $\mu m$  bestimmt.

Die Querschnitte der Katalysatorpartikeln von Kat 2 (Pulver) sind Abbildung 3.20 zu entnehmen. Die Kata-

lyikatorpartikeln bestehen wie die Katalysatorschicht aus porösem  $Al_2O_3$ -Träger aus dem Sol-Gel-Verfahren sowie den zur Suspension hinzugefügten  $\gamma-Al_2O_3$ -Teilchen. Nach der Imprägnierung mit  $Pt(NO_3)_2$ -Lösung und Kalzinierung wurde der Katalysator zerkleinert, fraktioniert und teilweise wieder zusammengepresst (siehe Abbildung 3.3), um schließlich die abgebildeten, heterogenen Katalysatorpartikeln zu erhalten. Es sind Katalysatorpartikeln mit einer asymmetrischen Struktur unterschiedlicher Breite und Länge festgestellt worden. Für die Partikelgrößenverteilung wurde ein mittlerer Partikeldurchmesser  $d_p$  von  $290 \mu m$  mittels Laserdiffraktometrie bestimmt, welcher im fraktionierten Bereich  $200 \mu m \leq d_p \leq 300 \mu m$  lag.

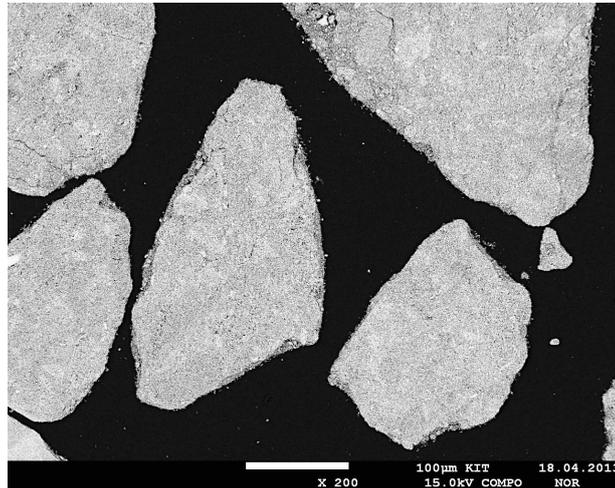


Abbildung 3.20.: REM: Kat 2 als Pulver - Träger aus  $Al_2O_3$ -Gel und  $407 \text{ nm}$  Partikeln mit  $1 \text{ Gew.-% Pt}$ , Querschnitt der Katalysatorpartikeln.

### Spezifische Oberfläche und Porendurchmesserverteilung

Die spezifische Oberfläche und die Porendurchmesserverteilung wurden, wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, mit Hilfe der  $N_2$ -Physisorption bestimmt. Alle Katalysatoren (Kat 1 bis Kat 5) wurden direkt nach der Herstellung sowie nach dem Einsatz im Reaktor untersucht. Die spezifischen Oberflächen sind Tabelle 3.5 zu entnehmen; die Verteilung der Porendurchmesser zeigt Abbildung 3.21.

Die Bestimmung der Oberfläche von Kat 1 wurde aufgrund der dünnen  $Al_2O_3$ -Schicht im Kanal und der damit einhergehenden geringen Katalysatoreinwaage  $m_{Kat}$  erschwert: Die gemessene spezifische Oberfläche war mit  $13,1 \text{ m}^2 \text{ g}_{Kat}^{-1}$  sehr gering. Auch die spezifische Oberfläche von Kat 2 als Schicht ergab mit  $16,8 \text{ m}^2 \text{ g}_{Kat}^{-1}$  einen ähnlich kleinen Wert. Die Porenverteilung von Kat 1 lag hauptsächlich im Bereich der Mesoporen mit  $2\text{-}7 \text{ nm}$ . Die Katalysatorschicht von Kat 2 enthielt hingegen Mikroporen von  $d_{Pore} \leq 2 \text{ nm}$ . Bei Kat 2 wurden  $Al_2O_3$ -Partikeln in die Schicht eingelagert, die innere Poren besaßen und somit den Anstieg der Mikroporen herbeiführten (siehe Abschnitt 3.2.5). Zusätzlich wurde die Porenbildung im Gel zwischen den zugefügten Partikeln beeinflusst. Aus diesen beiden Effekten resultierte bei der Katalysatorschicht von Kat 2 die Abnahme der Porengröße. Die spezifische Oberfläche der Katalysatorschicht Kat 2 vergrößerte sich jedoch kaum im Vergleich zu Kat 1, da keine Mesoporen mehr vorhanden waren.

Das Katalysatorpulver von Kat 2 erzielte mit  $28,9 \text{ m}^2 \text{ g}_{Kat}^{-1}$  eine höhere spezifische Oberfläche bei gleichzeitig geringeren Porendurchmessern im Vergleich zur Katalysatorschicht von Kat 2. Vermutlich wurde die geringere Porengröße durch die zusätzlichen Schritte (Eindampfen, Mörsern, Pelletieren) zur Herstellung

Tabelle 3.5.:  $N_2$ -Physisorption, Kat 1 bis Kat 5: Spezifische Oberfläche.

Katalysator	Form	$m_{Kat}$ g	spez. Oberfläche $m^2 g_{Kat}^{-1}$
Kat 1 unbenutzt	Schicht	0,022	14,0
Kat 1 benutzt	Schicht	0,022	13,1
Kat 2 unbenutzt	Schicht	0,037	16,6
Kat 2 benutzt	Schicht	0,078	16,8
Kat 2 unbenutzt	Pulver	0,931	27,7
Kat 2 benutzt	Pulver	0,256	28,9
Kat 3 unbenutzt	Schicht	0,032	104,1
Kat 3 benutzt	Schicht	0,065	102,8
Kat 4 unbenutzt	Schicht	0,064	20,7
Kat 4 benutzt	Schicht	0,135	22,2
Kat 5 unbenutzt	Schicht	0,100	80,7
Kat 5 benutzt	Schicht	0,203	72,3

des Katalysatorpulvers begünstigt. Die höhere spezifische Oberfläche des Pulvers wurde vermutlich von einer größeren Anzahl der Mikroporen zur Verfügung gestellt.

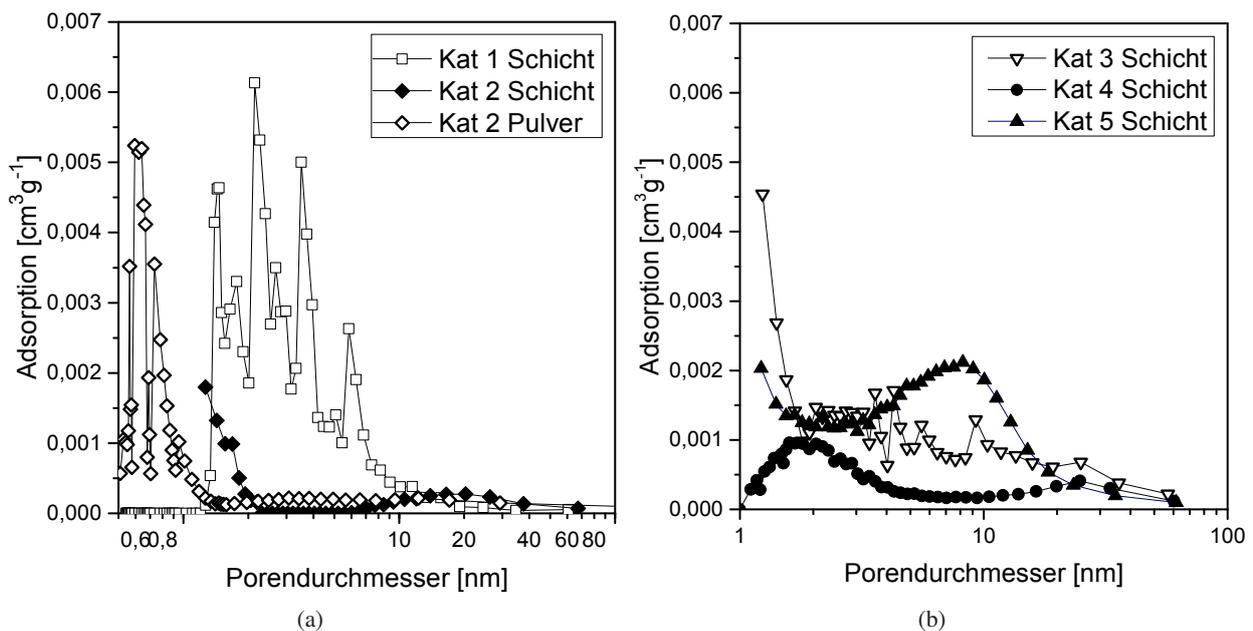


Abbildung 3.21.:  $N_2$ -Physisorption: (a) Porenanalyse der Katalysatorschichten Kat 1 bis Kat 2 und des Katalysatorpulvers Kat 2, (b) Porenanalyse der Katalysatorschichten Kat 3 bis Kat 5.

Die spezifische Oberfläche von Kat 3 unterschied sich mit  $102,8 m^2 g_{Kat}^{-1}$  deutlich von der Katalysatorschicht von Kat 2 durch die Zugabe der größeren  $Al_2O_3$ -Partikeln in das Gel. Der Unterschied der Partikeln wirkte sich auch auf die Porenverteilung aus: Kat 3 enthielt neben Mikro- auch Mesoporen von bis zu  $25 nm$ , während bei Kat 2 weder in der Schicht noch im Pulver Mesoporen vorhanden waren. Der Trend zu einer größeren spezifischen Oberfläche mit Partikeln, die eine höhere Porosität besitzen (siehe Abschnitt 3.2.5),

wurde somit verifiziert.

Die Größe der spezifischen Oberfläche des  $CeO_2$ - $ZrO_2$ -Trägers Kat 4 war mit  $22,2 \text{ m}^2 \text{ g}_{Kat}^{-1}$  mit dem Wert von Kat 2 vergleichbar. Die Porendurchmesser von Kat 4 lagen zwischen  $1 \text{ nm}$  und  $5 \text{ nm}$ , somit waren Mikro- und Mesoporen in der Katalysatorschicht vorhanden.

Die Katalysatorschicht von Kat 5 besaß mit  $72,3 \text{ m}^2 \text{ g}_{Kat}^{-1}$  eine hohe spezifische Oberfläche im Vergleich zu den übrigen Katalysatorschichten. Es wurden bei Kat 5 sowohl Mikro- als auch Mesoporen mit einem Maximum der Mesoporen bei  $d_{Pore} = 8,2 \text{ nm}$  festgestellt. Bei allen fünf Katalysatoren wurden keine Makroporen ( $d_{Pore} \geq 50 \text{ nm}$ ) analysiert. Die hohe spezifische Oberfläche der Katalysatorschicht von Kat 5 war auf die Partikeln des kommerziellen Katalysators zurückzuführen: Diese enthielten vermutlich bereits viele Poren, die beim Mahlen und in der Schicht erhalten geblieben waren. Auch die Fixierung des kommerziellen Katalysators mit *PVA* auf den Metallfolien könnte einen positiven Einfluss auf den Wert der spezifischen Oberfläche gehabt haben.

Die Unterschiede zwischen dem unbenutzten und benutzten Katalysator waren bei den getesteten Katalysatoren Kat 1 bis Kat 4 mit Abweichungen  $\leq 2 \text{ m}^2 \text{ g}_{Kat}^{-1}$  sehr gering. Trotz der mechanischen Beanspruchung im mikrostrukturierten Reaktor durch Ein- und Ausbau der Folien sowie der überströmenden Gasphase und der katalytischen Reaktion blieb die spezifische Oberfläche des Katalysatorträgers jeweils nahezu konstant.

### 3.3.2. Verteilung der Aktivkomponente

#### Lokale Verteilung der Elemente

Mit Hilfe einer Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) in der  $\mu$ -Sonde ist es möglich, eine chemische Analyse der Katalysatorschicht mit hoher Ortsauflösung ( $0,5 \mu\text{m}$ ) durchzuführen. Hierzu stand ein Gerät vom Typ JXA-8530F der Firma Jeol zur Verfügung. Im Rahmen dieser Analysen konnten neben *Pt* die Elemente *Al*, *O*, *Fe*, *Cr* und *Sn* gemessen werden. In den folgenden Abbildungen sind je Katalysator die Elemente *Al* bzw. *O* zur Darstellung der lokalen Verteilung des Trägers und *Pt* zur Darstellung der Aktivkomponente gezeigt.

Bei der  $\mu$ -Sonde kann wegen der Abschattung der charakteristischen Röntgenstrahlung nicht in den Vertiefungen (Kanälen) gemessen werden. Im Kanal konnte der Katalysator jedoch im Querschnitt betrachtet werden. Dafür musste im Vorfeld ein Probenpräparat aus Kunstharz mit senkrecht eingebetteter Folie angefertigt werden. Messungen mit der  $\mu$ -Sonde sind nur an leitfähigen Proben möglich. In einer Vorbehandlung werden hierzu nichtleitende Proben mit Kohlenstoff bedampft.

In Abbildung 3.22 sind die Elementverteilungen von *Al* (linkes Bild) und *Pt* (rechtes Bild) im Querschnitt der Katalysatorschicht im Kanal von Kat 1 zu sehen. Auf der Metallfolie wurde eine Trägerschicht aus  $\gamma$ - $Al_2O_3$  aufgetragen. An dieser mit Rissen durchzogenen Schicht konnte das Aktivmaterial *Pt* in sehr kleinen Mengen nachgewiesen werden. *Pt* lagerte sich vorzugsweise an den Rändern und Unregelmäßigkeiten der porösen Trägerschicht an.

Bei Kat 2 ist eine homogene Trägerschicht anhand der *Al*-Verteilung in Abbildung 3.23 (links) zu sehen. Auf der gesamten Oberfläche des  $Al_2O_3$ -Trägers war *Pt* (rechts) verteilt. Das *Pt* konnte jedoch nicht vollständig in die Trägerschicht eindringen und lag somit hauptsächlich an der Oberfläche vor. Möglicherweise war die Trocknungsdauer nicht optimal gewählt, um den porösen Träger in tiefer gelegenen Bereichen gleichmäßig zu benetzen. Die Imprägnierung des Katalysators erfolgte in einem Schritt bei anschließender Trocknung von  $24 \text{ h}$  bei Raumtemperatur und  $8 \text{ h}$  bei  $80^\circ\text{C}$ . Während des Trocknungsvorganges wird die Flüssigkeit

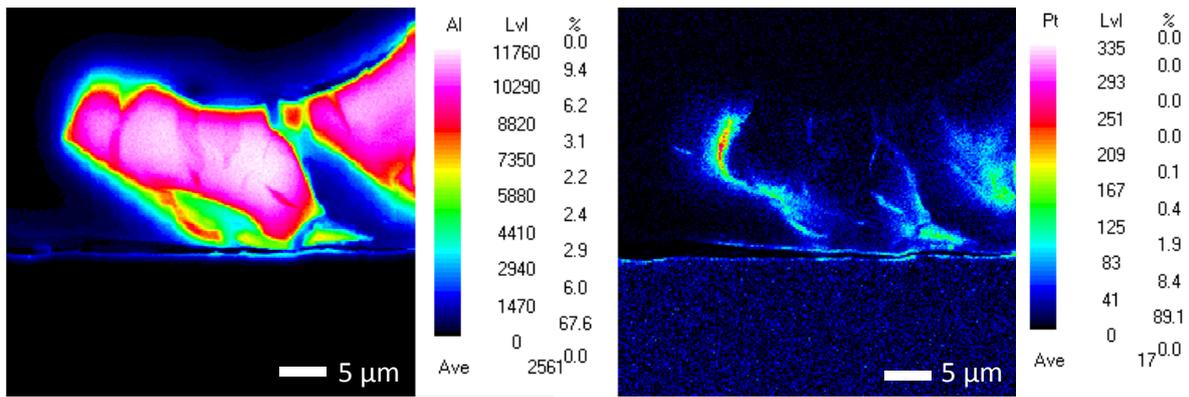


Abbildung 3.22.: ESMA: Al- (links) und Pt-Verteilung (rechts) von Kat 1 - Träger aus  $Al_2O_3$ -Gel mit 5 Gew.-% Pt, Querschnitt Kanal. Messparameter: 25 kV, 150 nA, Beam-Map: Pk / Bg+.

aus den Poren in Richtung Oberfläche gezogen. Vermutlich dauerte die Trocknung zu lang an, sodass es an der Oberfläche zum Verdampfen des Lösungsmittels kam und sich das darin gelöste Pt entsprechend an der Oberfläche anreicherte.

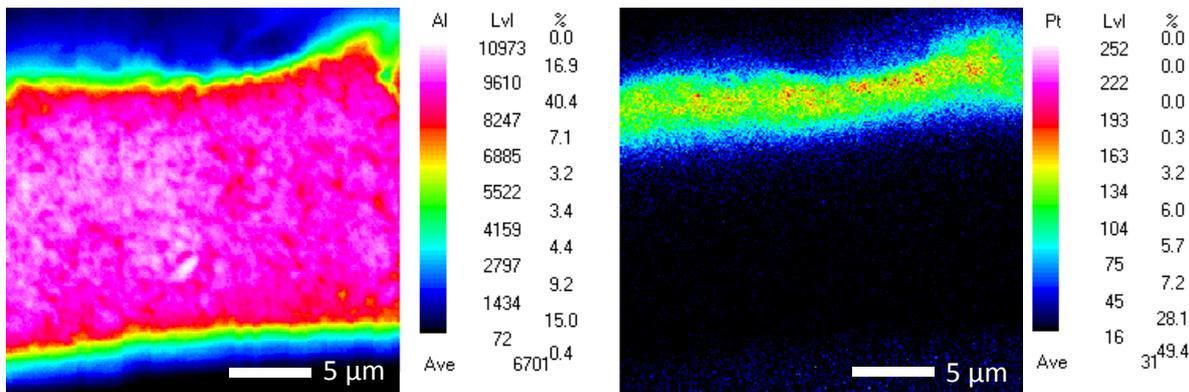


Abbildung 3.23.: ESMA: Al- (links) und Pt-Verteilung (rechts) von Kat 2 als Schicht - Träger aus  $Al_2O_3$ -Gel und 407 nm Partikeln mit 1 Gew.-% Pt, Querschnitt Kanal. Messparameter: 25 kV, 150 nA, Beam-Map: Pk / Bg+.

Abbildung 3.24 gibt die beobachtete Pt-Verteilung in der Katalysatorschicht von Kat 2 quantitativ wieder. Entlang der ca. 10 µm dicken Schicht wurde ein Linescan mit zehn Messpunkten und dem Startpunkt Null an der Metalloberfläche der Trägerfolie aufgenommen. Eine homogene Verteilung der Aktivkomponente Pt in dem Träger wurde nicht erreicht. Während der Pt-Gehalt an der Metalloberfläche der Folie nahezu 0,0 Gew.-% betrug, stieg er auf ca. 0,2 Gew.-% bis zur Mitte der Trägerschicht an. Der Pt-Anteil nahm zur Oberfläche der Schicht hin weiter zu und erreichte dort den Maximalwert von 1,4 Gew.-% Pt. Zur Bestimmung des mittleren Pt-Gehaltes in der Schicht wurde eine Trendlinie durch die Datenpunkte in Diagramm 3.24 gelegt und die Funktion integriert. Der ermittelte mittlere Pt-Gehalt betrug 0,91 Gew.-% und lag ungefähr im Bereich des Pt-Sollwertes von 1,0 Gew.-%.

Der Querschnitt der Partikeln des Katalysatorpulvers von Kat 2 ist in Abbildung 3.25 dargestellt. Die Katalysatorpartikeln bestehen nahezu vollständig aus  $Al_2O_3$ -Trägermaterial. Es sind Zwischenräume innerhalb einer Katalysatorpartikel zu erkennen, die auf das Herstellungsverfahren (Mörsern, Pressen und Fraktionie-

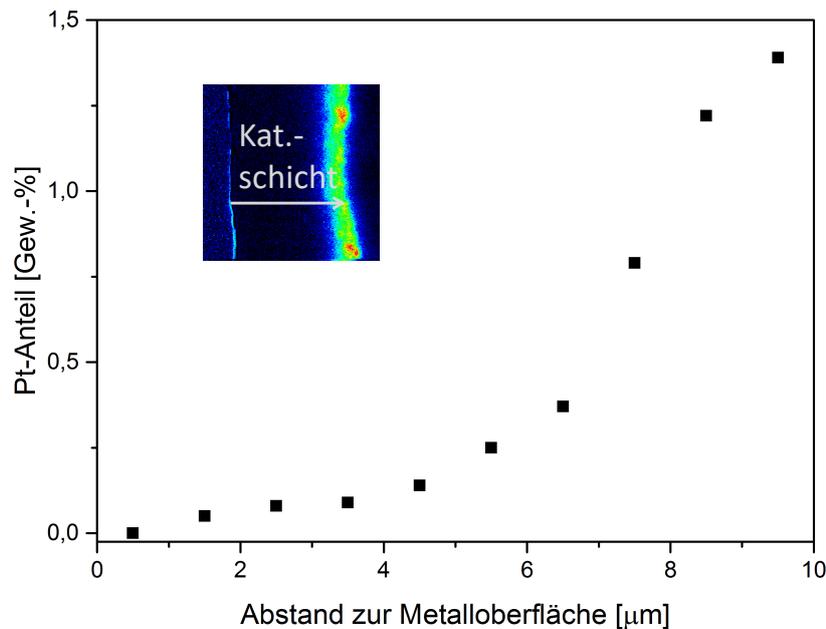


Abbildung 3.24.: ESMA: *Pt*-Verteilung in der Katalysatorschicht von Kat 2 mit einem mittleren *Pt*-Gehalt von 0,91 Gew.-%; Abstand 0,0 µm entspricht der Metalloberfläche.

ren) des Katalysatorpulvers zurückzuführen sind. Bereits während der Herstellung des Katalysators lag das Trägermaterial durch die Zugabe von  $Al_2O_3$ -Partikeln zur Suspension nicht homogen vor. *Pt* wurde im gesamten Katalysatorpartikel nachgewiesen. Sowohl im porösen  $\gamma-Al_2O_3$ -Träger aus dem Sol-Gel-Verfahren, als auch an der Oberfläche der zugefügten  $\gamma-Al_2O_3$ -Teilchen lagerte sich *Pt* an und bedeckte somit große Teile der zusammengepressten Trägerpartikeln.

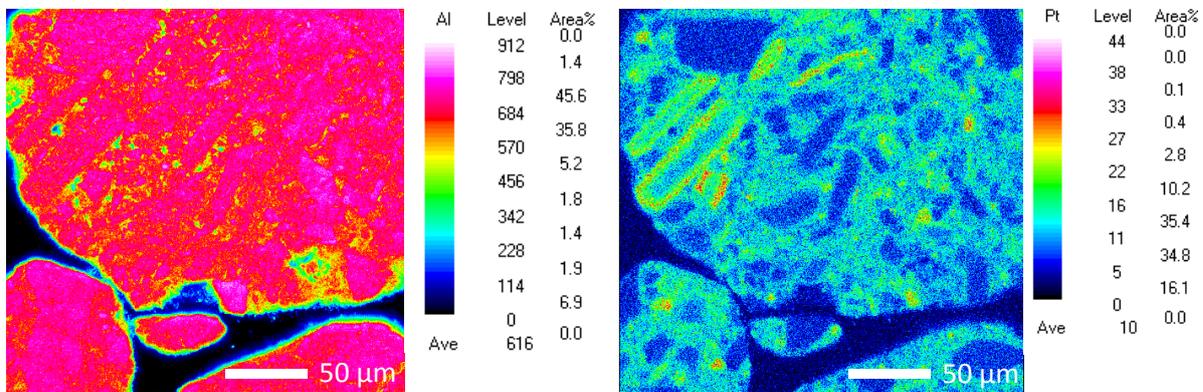


Abbildung 3.25.: ESMA: *Al*- (links) und *Pt*-Verteilung (rechts) von Kat 2 als Pulver - Träger aus  $Al_2O_3$ -Gel und 407 nm Partikeln mit 1 Gew.-% *Pt*, Querschnitt der Katalysatorpartikeln. Messparameter: 25 kV, 50 nA, Stage-Map.

Die lokale chemische Verteilung der  $Al_2O_3$ -Trägerschicht von Kat 3 (Abbildung 3.26) unterscheidet sich deutlich von derjenigen Schicht von Kat 2 (Abbildung 3.23), da zur Suspension größere  $Al_2O_3$ -Partikeln hinzugefügt wurden. Im Elementverteilungsbild von *Al* sind teilweise miteinander verbundene, runde  $Al_2O_3$ -Partikeln sowie die Lücken zwischen den Partikeln zu erkennen. Die unterschiedliche Größe der Partikeln hängt u.a. von der Position des Querschnittes der Katalysatorschicht ab. *Pt* konnte nur im oberflächennahen

### 3. Katalysatorentwicklung

Bereich nachgewiesen werden. Die Anreicherung von *Pt* an der Katalysatoroberfläche lag vermutlich an der langen Trocknungsdauer (18 h bei 116 °C), wie bereits bei der Katalysatorschicht von Kat 2 erläutert wurde.

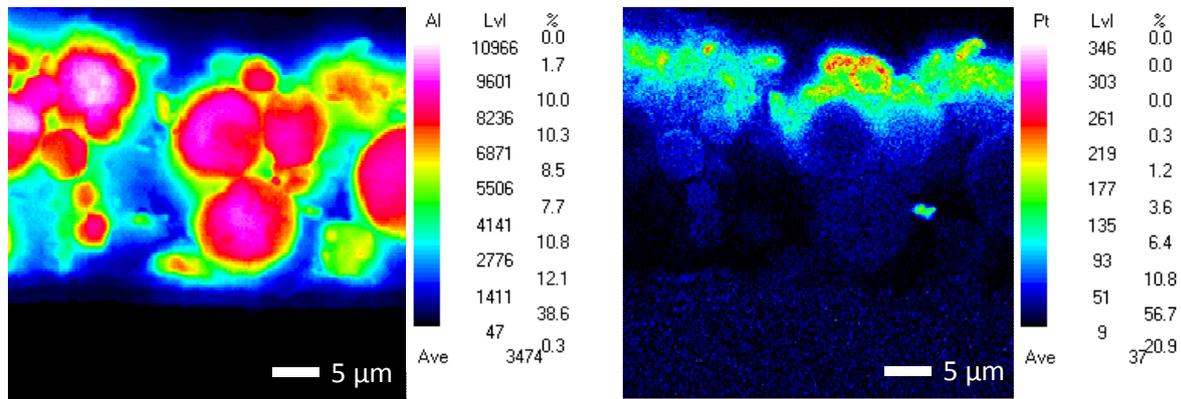


Abbildung 3.26.: ESMA: *Al*- (links) und *Pt*-Verteilung (rechts) von Kat 3 - Träger aus  $Al_2O_3$ -Gel und 6770 nm Partikeln mit 1 Gew.-% *Pt*, Querschnitt Kanal. Messparameter: 25 kV, 150 nA, Beam-Map: Pk / Bg+.

Die Elementverteilung von *O* bei Kat 4 ist Abbildung 3.27 zu entnehmen. Die unbeschichteten Folien wurden bei 800 °C vorbehandelt, daher ist eine *O*-Anreicherung auf der Metalloberfläche zu sehen. Anhand der *O*-Verteilung konnte der auf der Metallfolie gleichmäßig verteilte  $CeO_2$ - $ZrO_2$ -Träger sichtbar gemacht werden. *Pt* wurde auf dem gesamten Träger in sehr kleinen Mengen nachgewiesen.

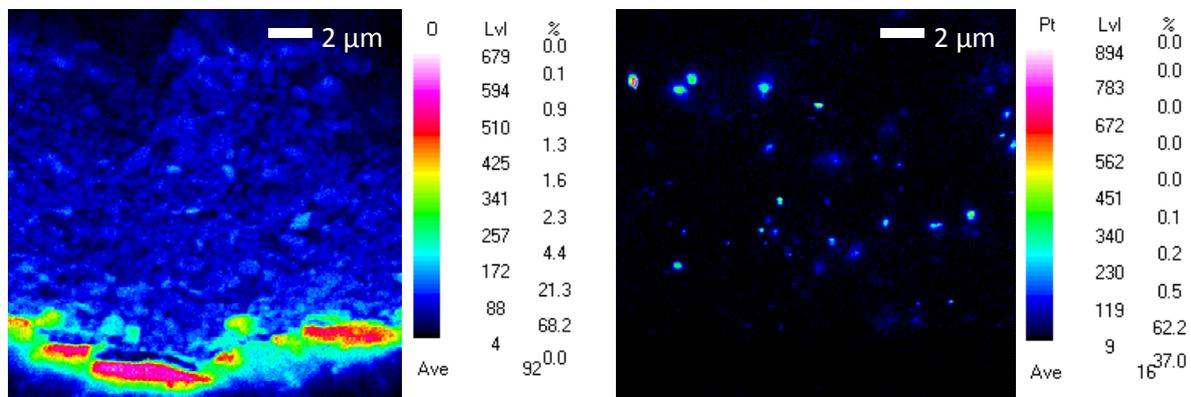


Abbildung 3.27.: ESMA: *O*- (links) und *Pt*-Verteilung (rechts) von Kat 4 - Träger aus  $CeO_2$ - $ZrO_2$  mit 1 Gew.-% *Pt*, Querschnitt Kanal. Messparameter: 25 kV, 150 nA, Beam-Map: Pk / Bg+.

Der kommerzielle Katalysator Kat 5 ist in Abbildung 3.28 dargestellt. Es ist eine nahezu homogene *Al*-Verteilung im Mikrokanal zu sehen. Kat 5 wurde in sechs Beschichtungsschritten aufgetragen, woraus eine Schicht mit ca. 60 µm Dicke resultierte. Diese war wesentlich breiter im Vergleich zu den anderen Katalysatorschichten, die in einem Beschichtungsschritt hergestellt wurden. Die *Pt*-Verteilung im Kanal konnte mittels ESMA auch nach Vergrößerung des Ausschnittes nicht dargestellt werden. Auf dem Elementverteilungsbild von *Pt* ist lediglich ein Grundrauschen zu erkennen: Der Unterschied zwischen Peak (20 counts) und Hintergrund (10 counts) war nicht groß genug, um das 3-σ-Kriterium zu erfüllen, nach dem der Peak mindestens den dreifachen Wert des Hintergrundes erreichen sollte. Der *Pt*-Anteil war mit 0,5 Gew.-% sehr

gering. Möglicherweise war das  $Pt$  auf dem  $Al_2O_3$ -Träger bereits sehr gut verteilt. Mit einem sehr geringen Anteil  $Pt$  pro Fläche liegt das Element im Bereich der Nachweisgrenze der  $\mu$ -Sonde, die unter den verwendeten Messbedingungen 0,47 Gew.-% betrug [158].

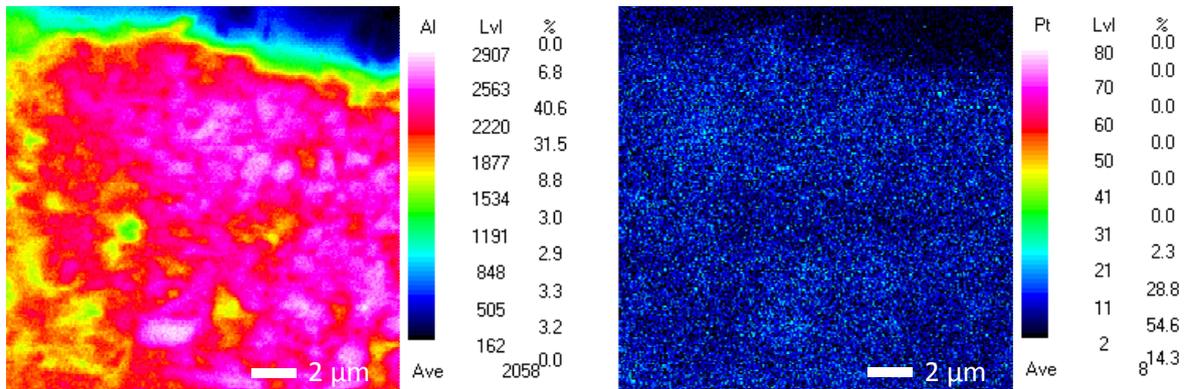


Abbildung 3.28.: ESMA: Al- (links) und Pt-Verteilung (rechts) von Kat 5 - kommerzieller 0,5 Gew.-% Pt/ $Al_2O_3$ -Katalysator, Querschnitt Kanal. Messparameter: 25 kV, 150 nA, Beam-Map: Pk / Bg+.

## Elementaranalyse von Kat 2

Die Elementaranalyse von Pulverproben kann mittels Emissionsspektrometrie (ICP-OES, inductively coupled plasma optical emission spectrometry) erfolgen. Vor dem Einspritzen der Probe in das Optima 4300 DV Gerät der Firma Perkin-Elmer wurde sie in der Mikrowelle vorbehandelt und somit das feste Katalysatorpulver gelöst. Insgesamt wurde ein Mittelwert aus drei Messungen gebildet. Die Standardabweichung von  $Pt$  betrug 0,004 Gew.-% und von  $C$  0,01 Gew.-%. Zur Bestimmung des  $C$ -Gehaltes wurde die Probe im Induktionsofen bei  $\geq 2000^\circ C$  verbrannt und eine Analyse mit Infrarot-Spektroskopie (IR) durchgeführt. Zur quantitativen Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Katalysatorschicht konnte auch die  $\mu$ -Sonde verwendet werden. Dabei wurden fünf verschiedene Stellen der Schicht analysiert und ein Mittelwert gebildet. Die Standardabweichung von  $Pt$  betrug 0,06 Gew.-%. Die Analyse des  $C$ -Gehaltes in der Katalysatorschicht war aufgrund der Probenvorbehandlung mit  $C$ -Bedampfung in der  $\mu$ -Sonde nicht möglich.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse von Kat 2 in Schicht- und Pulverform sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst. Der Katalysator bestand hauptsächlich aus porösem  $Al_2O_3$ . Das Katalysatorpulver enthielt vor bzw. nach der Reaktion 0,89 Gew.-% bzw. 0,99 Gew.-%  $Pt$ . Die mittels ICP-OES nachgewiesene Menge  $Pt$  des unbenutzten Katalysatorpulvers lag unterhalb des  $Pt$ -Sollwertes mit 1,0 Gew.-%, während der Sollwert bei der benutzten Probe nachgewiesen werden konnte. In der Katalysatorschicht wurde  $Pt$  vor der Reaktion mit der  $\mu$ -Sonde analysiert: Es lag ein  $Pt$ -Anteil von 0,96 Gew.-% vor. Der  $Pt$ -Gehalt in der Schicht erreichte zwar nicht den  $Pt$ -Sollwert von 1,0 Gew.-%, der Wert war jedoch größer im Vergleich zu dem aus Abbildung 3.24 ermittelten mittleren  $Pt$ -Gehalt von ca. 0,91 Gew.-%. Insgesamt war mit der entwickelten Herstellungsmethode eine Imprägnierung mit Aktivkomponente möglich, bei der die  $Pt$ -Anteile von Katalysatorschicht und -pulver in der gleichen Größenordnung lagen.

Die Analyse des Katalysatorpulvers nach der Reaktion ergab einen  $C$ -Anteil von 1,3 Gew.-%. Dieser erhöhte Wert lässt sich mit der Koksbildung während der Reaktion erklären, die im folgenden Kapitel ausführlich erläutert wird.

Tabelle 3.6.: Elementaranalyse, Kat 2: ICP-OES und IR des Katalysatorpulvers und ESMA der Katalysatorschicht.

Katalysator	Form	Analysenmethode	Pt	C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
-	-	-	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Kat 2 unbenutzt	Pulver	ICP-OES	0,89	-	Rest
Kat 2 benutzt	Pulver	ICP-OES, IR	0,99	1,3	Rest
Kat 2 unbenutzt	Schicht	ESMA	0,96	-	Rest

### Dispersion der Aktivkomponente

Die Verteilung der Aktivkomponente auf dem Katalysatorträger wurde mit Hilfe der  $H_2$ -Chemisorption analysiert. In Tabelle 3.7 sind die Werte der  $Pt$ -Dispersion der verschiedenen Katalysatoren aufgeführt. Kat 2 zeigte in Form einer Katalysatorschicht eine  $Pt$ -Dispersion von 54,2 % und als Pulver 46,6 %. Die gemessene  $Pt$ -Dispersion der Schicht war um 7,6 % höher, obwohl sich  $Pt$  bei der Schicht inhomogen an der Oberfläche verteilte (Abbildung 3.23) und nicht wie im Pulver vollständig auf dem Träger ausbreitete (Abbildung 3.25). Die Dispersion von  $Pt$  bei Kat 3 war mit 41,2 % etwas geringer als bei Kat 2. Möglicherweise wurde die  $Pt$ -Verteilung durch die größeren Risse und der bevorzugten Ablagerung von  $Pt$  an den Rändern des Trägers verursacht. Kat 4 lag mit 19,1 %  $Pt$ -Dispersion deutlich unter den Werten von Kat 1 bis Kat 3. Die Aktivkomponente wurde in nur einem Beschichtungsschritt zusammen mit dem Träger aufgetragen. Möglicherweise hatte auch die um 300 °C höhere Kalzinierungstemperatur einen Einfluss auf die Aggregation der  $Pt$ -Teilchen. Die  $Pt$ -Dispersion bei Kat 5 lag mit 20 % auf dem gleichen geringen Niveau wie bei Kat 4. Im Elementverteilungsbild von  $Pt$  mittels ESMA (Abbildung 3.28) konnte die Aktivkomponente  $Pt$  nicht nachgewiesen werden, da der Anteil sehr gering ausfiel. Bei Kat 1 wurde eine sehr hohe  $Pt$ -Dispersion ( $\geq 100$  %) ermittelt. Dieser Wert wurde nicht weiter in Betracht gezogen, da eine sehr geringe Katalysatormasse im Probenbehälter vorlag und diese zu Ungenauigkeiten der Messmethode führte.

Tabelle 3.7.:  $H_2$ -Chemisorption, Kat 1 bis Kat 5: Verteilung der Aktivkomponente.

Probe	Form	$Pt$ -Dispersion
-	-	%
Kat 1 unbenutzt	Schicht	(200,8)
Kat 2 unbenutzt	Schicht	54,2
Kat 2 unbenutzt	Pulver	46,6
Kat 3 unbenutzt	Schicht	41,2
Kat 4 unbenutzt	Schicht	19,1
Kat 5 benutzt	Schicht	20,2

### Reduktionstemperatur des Katalysators

Die Aktivkomponente liegt auf dem Katalysatorträger als Metalloxid vor, welches vor der Reaktion mit  $H_2$  reduziert werden muss. Die notwendige Temperatur zur Reduzierung der Aktivkomponente lässt sich mittels temperaturprogrammierter Reduktion (TPR) bestimmen. In dem Gerät ChemBET TPR/TPD der Firma Quantachrome wurde die pulverförmige Katalysatorprobe von Kat 2 bei 120 °C in Helium gespült, um adsorbiertes  $H_2O$  von der Oberfläche zu entfernen. Die Probe wurde in einem Gasstrom von 5 Vol.-%  $H_2$  in

Helium auf eine Temperatur von  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $773\text{ K}$ ) mit  $2\text{ K min}^{-1}$  aufgeheizt. Mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) wurde die Gasphase analysiert.

In Abbildung 3.29 ist das TPR-Signal in Abhängigkeit von der Temperatur zu sehen. Der maximale Signalausschlag, bei dem die Reduktion von Platinoxid zu Platin stattfand, lag bei  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Für die Reduktion der Katalysatoren Kat 1 bis Kat 5 wurde stets eine Temperatur von  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  gewählt. Diese lag deutlich über der experimentell bestimmten Reduktionstemperatur, daher ist davon auszugehen, dass die Aktivkomponente Platin vollständig reduziert wurde.

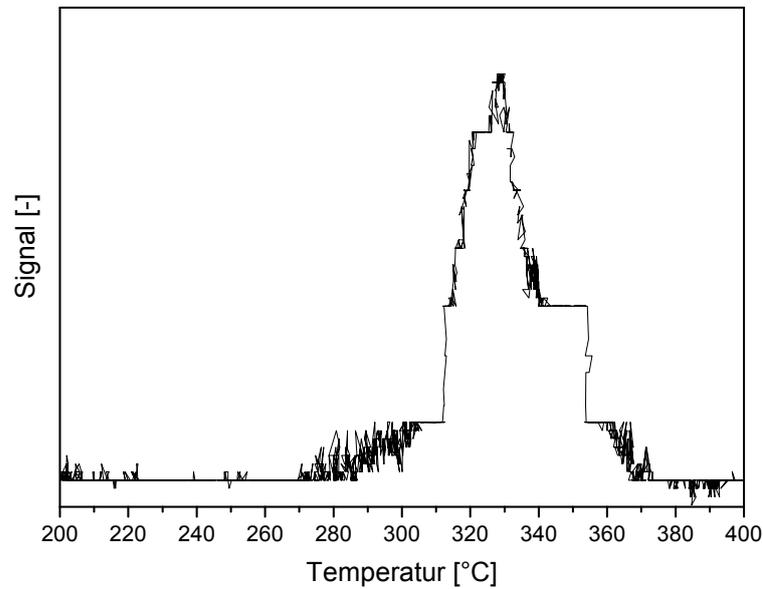


Abbildung 3.29.: TPR, Kat 2 als Pulver: Experimentelle Bestimmung der Reduktionstemperatur von *Pt*.



## 4. Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Desaktivierung und die Regeneration der Katalysatoren

Zur Auswahl eines geeigneten Katalysators für die Dehydrierung von *MCH* wurden verschiedene Katalysatorschichten im mikrostrukturierten Klemmreaktor getestet. Während der Reaktion desaktivierten die Katalysatoren mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Die Desaktivierung wurde durch Koksbildung auf den Katalysatoren verursacht, welche anhand verschiedener Analysen im Mikrokanal nachgewiesen wurde. Außerdem wurde der Einfluss der Betriebsparameter auf die Desaktivierung geprüft. Weil sich die Stabilität des Katalysators durch die Desaktivierung verringerte, wurde eine regelmäßige Regeneration des verkokten Katalysators notwendig. Es wurde schließlich ein Katalysator ausgewählt, der eine möglichst hohe Aktivität, Selektivität und Stabilität aufwies.

Weitere Untersuchungen zur Desaktivierung des ausgewählten Katalysators wurden im Kreislaufreaktor durchgeführt, welcher ideal rückvermischt war und somit die Ausbildung von Temperatur- und Konzentrationsgradienten in der Katalysatorschüttung minimierte. Das gleichmäßig verkokte Katalysatorpulver konnte unabhängig von der Position im Reaktor für eine anschließende quantitative Erfassung der Koksbildung verwendet werden.

### 4.1. Reaktionstechnische Experimente

Für die Dehydrierung von *MCH* im mikrostrukturierten Klemmreaktor und im Kreislaufreaktor wurde eine Versuchsanlage verwendet, die für den Einsatz der unterschiedlichen Reaktoren jeweils modifiziert wurde. Zur Auftrennung und Analyse des Produktgasgemisches stand ein Gaschromatograph zur Verfügung. Die experimentellen Untersuchungen fanden unter verschiedenen Betriebsparametern statt und wurden schließlich anhand der Größen Umsatz, Selektivität und  $H_2$ -Bildungsrate ausgewertet.

#### 4.1.1. Mikrostrukturierter Klemmreaktor

Der elektrisch beheizte Klemmreaktor in Abbildung 4.1 konnte mit einer variablen Zahl mikrostrukturierter Folien verwendet werden, die beliebig oft austauschbar sind. Die 9 bzw. 29 mikrostrukturierten Folien wurden in den leeren Reaktorraum eingeklemmt. Am Reaktoreintritt und -austritt wurden Metallfritten installiert, die eine gleichmäßige Verteilung der Gasphase auf die Mikrokanäle gewährleisteten. Das Reaktorgehäuse und die mikrostrukturierten Folien bestanden aus Edelstahl (Nicrofer 1.4876,  $l = 150 \text{ mm}$ ,  $b = 25 \text{ mm}$ ,  $h = 0,3 \text{ mm}$ ). Der Reaktorraum wurde mit Graphit abgedichtet und die Schrauben mit einem Drehmoment von  $20 \text{ Nm}$  angezogen. Die elektrische Beheizung erfolgte über 16 Heizpatronen im Boden und Deckel des Reaktors. Um die Reaktion möglichst isotherm betreiben zu können, wurde die Beheizung des Reaktors ober- und unterhalb des Folienstapels in drei Zonen eingeteilt. Drei Thermoelemente im Reaktordeckel waren zur Regelung der Heizungen und drei weitere Thermoelemente zur Kontrolle der Temperatur integriert. Es wurde je ein Thermoelement in der Ein- und Ausgangszone des Reaktors installiert, um die Temperatur im Reaktorraum direkt zu überprüfen.

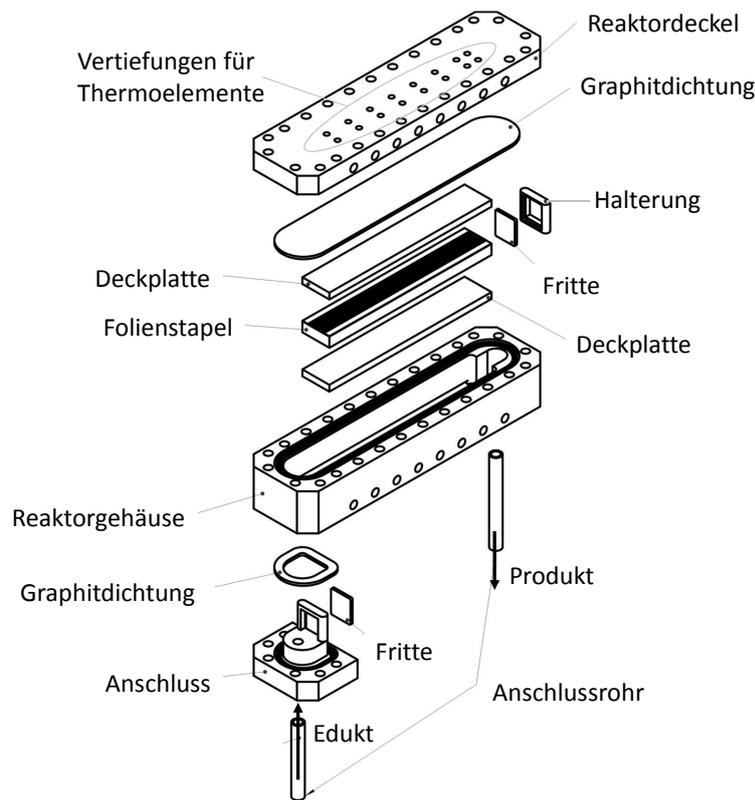


Abbildung 4.1.: Explosionszeichnung des elektrisch beheizten Klemmreaktors.

#### 4.1.2. Kreislaufreaktor Typ Berty

Der Aufbau des Kreislaufreaktors vom Typ Berty ist in Abbildung 4.2 skizziert, eine detaillierte Darstellung des Reaktors ist der Arbeit von Quicker zu entnehmen [159]. In der Mitte des Kreislaufreaktors wurde ein Drahtkorb mit einer variablen Menge des Katalysatorpulvers fixiert. Die gasförmige Eduktmischung wurde am Kopf des Reaktors eingeführt und strömte mit hoher Geschwindigkeit direkt durch den Katalysatorkorb. Am Reaktorboden rotierte ein Laufrad ( $d_{\text{Laufrad}} = 140 \text{ mm}$ ) mit zwölf schwach gekrümmten Schaufeln, welches die Reaktionsgase ansaugte und nach außen beschleunigte. Die Gase wurden an die Gehäusewand aus Edelstahl (Werkstoff 1.4571) geleitet und stiegen auf, um erneut mit frischer Eduktmischung den Katalysatorkorb zu durchströmen. Das Produktgas verließ den Reaktor (Gesamtvolumen ca.  $554 \text{ cm}^3$ ) durch ein horizontales Rohr in der Mitte der Gehäusewand. Der Reaktionsraum wurde mit Graphit abgedichtet und die Schrauben mit einem Drehmoment von  $18 \text{ Nm}$  angezogen. Der Antrieb des Laufrads erfolgte über eine Welle (Rotor) nach dem Spaltrohr-Motor-Prinzip. Während der Reaktion musste die Welle mit Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) gespült werden, um den Eintritt von Reaktionsgasen in das Spaltrohr zu vermeiden. Die Welle wurde zusätzlich zum Schutz der Lagerung vor hohen Temperaturen mit Wasser gekühlt. Auch der Motorraum (Stator) wurde permanent mit Wasser gekühlt, um ein Überhitzen zu verhindern. Die Heizung des Reaktors bestand aus einem Heizmantel, der das runde Reaktorgehäuse vollständig umschloss. Zur Regelung der Heizung war ein Thermoelement direkt zwischen Gehäusewand und Heizmantel installiert. Die Temperaturkontrolle ober- und unterhalb des Katalysatorkorbes erfolgte mit zwei weiteren Thermoelementen.

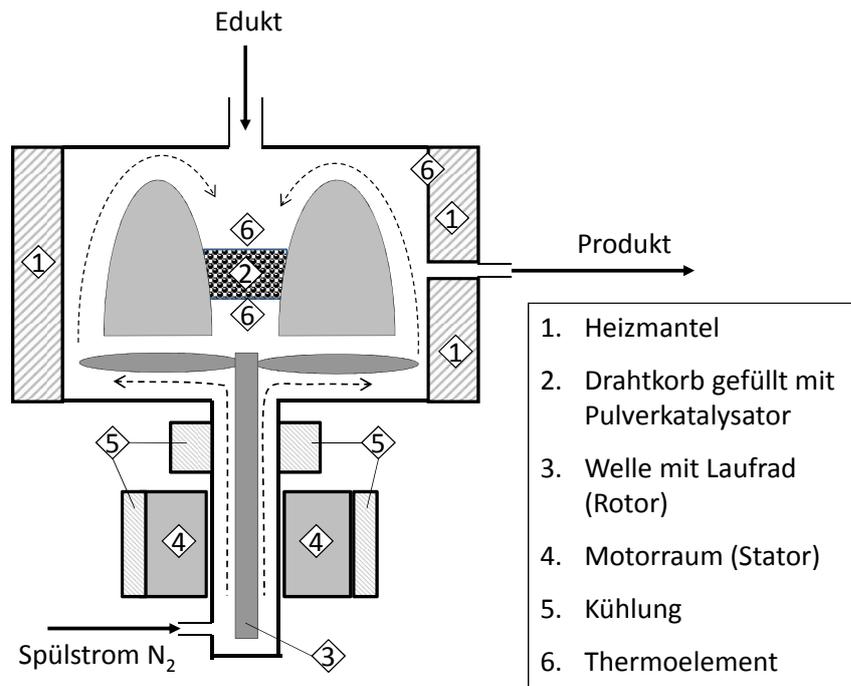


Abbildung 4.2.: Skizze des Querschnitts eines Kreislaufreaktors vom Typ Berty [151].

#### 4.1.3. Aufbau der Versuchsanlage

Der schematische Aufbau der Versuchsanlage ist Abbildung 4.3 zu entnehmen. Dargestellt ist die Konfiguration mit einem mikrostrukturierten Klemmreaktor. Bei der Verwendung von anderen Reaktoren wurde der Versuchsaufbau an die jeweiligen Anforderungen (Geometrie Reaktor,  $N_2$ -Wellenspülung, Ergänzung Permeat-Seite) angepasst. Die Versuchsanlage lässt sich generell in die Bereiche Eduktdosierung, Reaktion und Gasanalyse unterteilen.

In einen Vorratsbehälter wurde das flüssige Edukt *MCH* gefüllt und mit  $N_2$  ein Druckpolster von ca. 20 bar aufgebaut. Das *MCH* wurde mit einem Massendurchflussregler (LFC: Liquid Flow Controller) der Firma Brooks dosiert und gelangte in eine Mikrodüse, um eine kontinuierliche Gasphase zu erzeugen. Dazu wurde das flüssige *MCH* in einen Mikrokanal mit einem Querschnitt von  $100\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$  geführt und 1 mm vor dem Kanalende mit  $N_2$  vermischt, um feine Tröpfchen zu erzeugen. Die vollständige Verdampfung des *MCH/N<sub>2</sub>*-Sprays fand in einer anschließenden Kammer statt, die bei Siedetemperatur von *MCH* ( $\vartheta = 100\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$  beim entsprechenden Druck) betrieben wurde. Mittels Mikrodüse war aufgrund der großen Oberfläche der Tröpfchen eine schnelle und pulsationsfreie Verdampfung des Sprays möglich. Diese Mikrodüse bewährte sich bereits bei Arbeiten von Thormann [160] und ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

Die Gase  $N_2$ ,  $H_2$  und Luft wurden mit Massendurchflussreglern (MFC: Mass Flow Controller) der Firma Brooks dosiert und gelangten in der Verdampfungskammer zur *MCH/N<sub>2</sub>*-Mischung. Das homogene Eduktgasgemisch wurde durch beheizte und isolierte Rohrleitungen in den Reaktionsbereich geleitet. Die Temperatur der Rohrleitungen lag mit ca.  $230\text{ }^\circ\text{C}$  stets über dem Siedepunkt von *MCH*, um eine Kondensation der organischen Komponenten zu verhindern. Das Gasgemisch gelangte entweder in den Reaktor oder durch eine Bypassleitung am Reaktor vorbei in den Analysebereich. Ein anschließendes Stellventil der Firma Flowserve regelte den Druck von bis zu 15 bar, der sowohl bei der Bypass- als auch bei der Reaktormessung vorlag. Ein kleiner Teil des gasförmigen Produktstromes wurde zur Analyse in einen Gaschromatographen

#### 4. Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Desaktivierung und die Regeneration der Katalysatoren

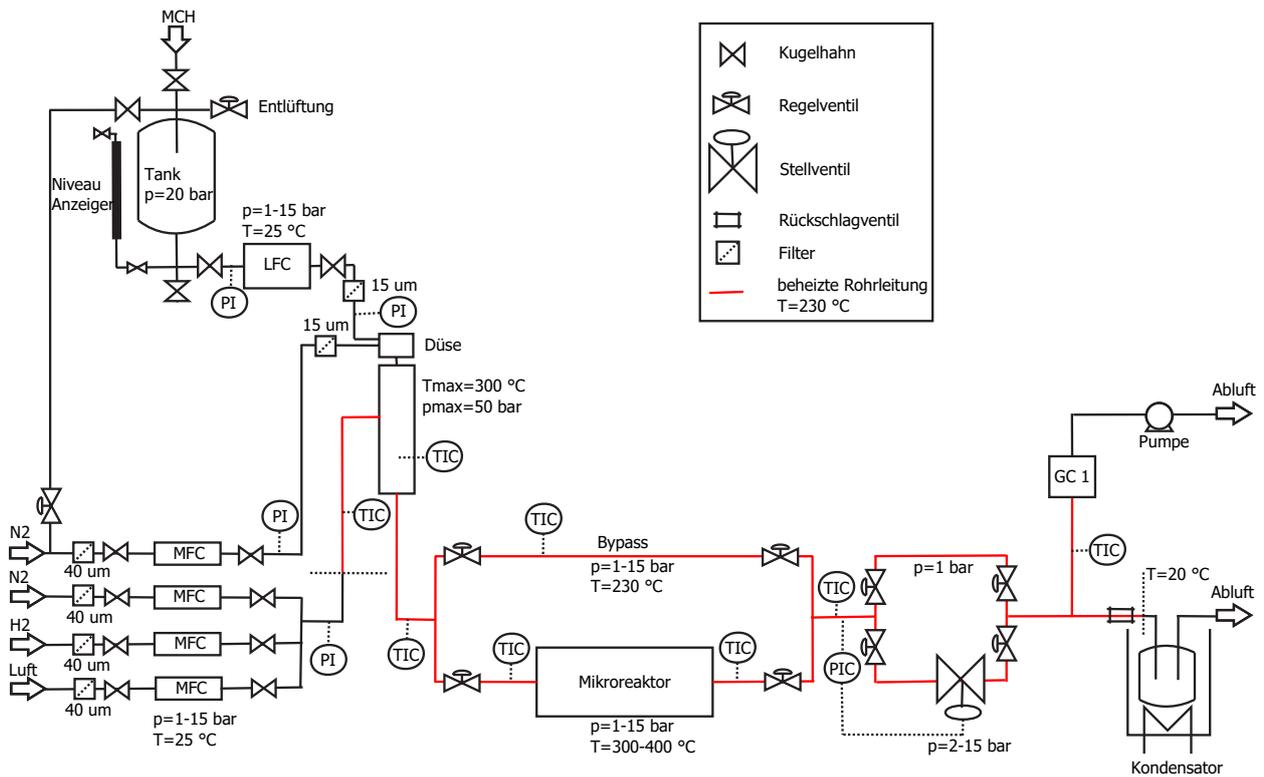


Abbildung 4.3.: Fließbild der Versuchsanlage unter Verwendung des mikrostrukturierten Klemmreaktors.

(GC 1) geführt. Der übrige Produktstrom gelangte zur Kondensation der organischen Stoffe in eine Kühlfalle, die auf  $20$  °C temperiert wurde. Die Gasphase entwich anschließend über das Abluftsystem. Die Versuchsanlage wurde zum Betrieb des Kreislaufreaktors modifiziert, indem ein MFC zur Förderung von  $N_2$  ergänzt wurde. Der zusätzliche  $N_2$ -Strom wurde direkt durch das Spaltrohr in den Reaktor vom Typ Berty geleitet und diente als Wellenspülung.

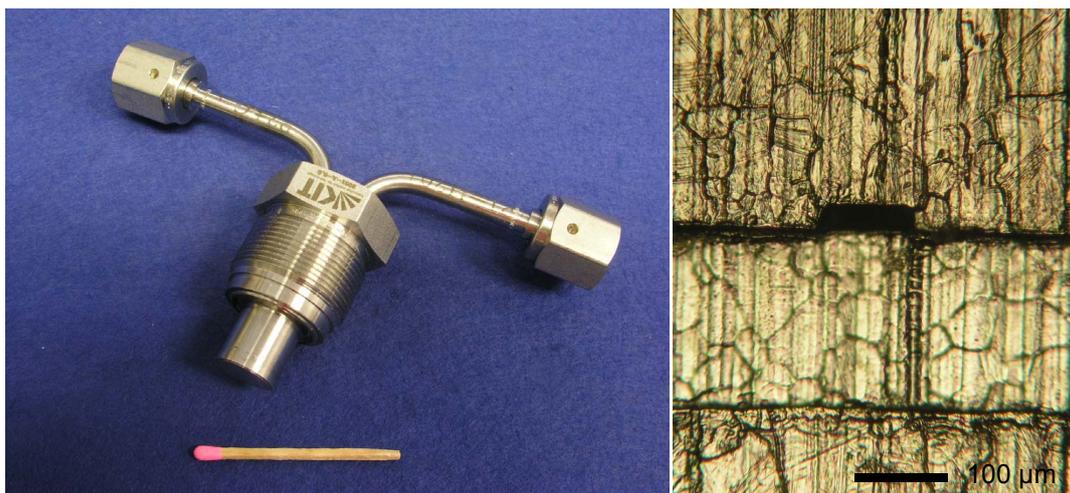


Abbildung 4.4.: Mikrodüse und Vergrößerung des Mikrokanals mit einer Breite von  $100 \mu m$  und einer Höhe von  $50 \mu m$ .

#### 4.1.4. Gasanalyse

Zur Trennung der Stoffe  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $MCH$  und  $TLU$  diente ein Gaschromatograph 7890A (GC 1) der Firma Agilent Technologies. Die Verschaltung der Agilent Kapillarsäulen im GC 1 ist in Abbildung 4.5 zu sehen. Zur Trennung der Kohlenwasserstoffe wurde eine DB-624 Säule ( $l = 30\text{ m}$ ,  $d = 0,45\text{ mm}$ ,  $s_{\text{Kapillar}} = 2,55\text{ }\mu\text{m}$ ) verbaut. Direkt im Anschluss befand sich eine Plot 5A-Molsieb-Säule (MS 5A,  $l = 15\text{ m}$ ,  $d = 0,53\text{ mm}$ ,  $s_{\text{Kapillar}} = 50,0\text{ }\mu\text{m}$ ) zur Trennung der Permanentgase. Hochmolekulare Kohlenwasserstoffe und polare Komponenten wurden durch eine entsprechende Verschaltung daran gehindert, auf das Molsieb zu gelangen. Die DB-624-Säule konnte vom adsorbierten  $H_2O$  oder  $CO_2$  durch Ausheizen regeneriert werden. GC 1 besaß zwei Detektoren, einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) und einen Flammenionisationsdetektor (FID). Das Gerät war zur Detektion von geringen Mengen  $CO$  oder  $CO_2$  mit einem Methanizer ausgestattet.

Zur Trennung des Produktgasstromes wurden die Säulen bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  und einem Splitverhältnis von 1:15 durchströmt. Anhand der Schaltung eines 6-Wege-Ventils (Ventil 1) verweilten die Permanentgase ( $H_2$ ,  $N_2$ ) im Molsieb, indem nach ca.  $4\text{ min}$  Ventil 1 auf ON schaltete. Damit die organischen Stoffe  $MCH$  und  $TLU$  schneller durch die Säulen wanderten, wurde eine Temperaturrampe von  $20\text{ K min}^{-1}$  bis  $150\text{ }^\circ\text{C}$  ( $423\text{ K}$ ) gefahren. Die Temperatur wurde  $2\text{ min}$  bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  konstant gehalten, bis  $MCH$  und  $TLU$  im FID detektiert wurden. Nachdem die organischen Stoffe die Säule DB-624 durchlaufen hatten, wurde mit  $50\text{ K min}^{-1}$  auf  $60\text{ }^\circ\text{C}$  ( $333\text{ K}$ ) abgekühlt und Ventil 1 schaltete nach  $13\text{ min}$  auf OFF. Von den Permanentgasen wurden  $H_2$  und  $N_2$  am TCD detektiert. Die Dauer einer Analyse im GC 1 betrug ca.  $15\text{ min}$ .

Die Kalibrierung der Permanentgase erfolgte mit Laborgasgemischen und über die Einstellung verschiedener  $H_2/N_2$ -Zusammensetzungen in der Anlage. Die Stoffe  $MCH$  und  $TLU$  wurden mit definierten  $MCH/N_2$ - bzw.  $TLU/N_2$ -Gemischen aus einem Sättiger-Rückkühler-System kalibriert. Die mit  $MCH$  oder  $TLU$  beladenen  $N_2$ -Ströme wurden erzeugt, indem das Gas durch die heiße Flüssigkeit geleitet wurde, dabei übersättigte und im Rückkühler bei einer vorgegebenen Temperatur kondensierte. Während der Durchführung stellte sich heraus, dass die Temperatur im Rückkühler nur ungefähr eingestellt werden konnte und somit die in [160] beschriebene Bestimmung der Beladung des  $N_2$ -Stromes unter Verwendung der Antoine-Gleichung (bzw. Hoffmann-Florin [161]) ungenau wurde. Daher wurde die Gaszusammensetzung mit Hilfe des zuvor kalibrierten  $N_2$  bestimmt und die entsprechenden Peakflächen im Chromatogramm zugeordnet.

#### 4.1.5. Versuchsdurchführung und Betriebsparameter im mikrostrukturierten Klemmreaktor und im Kreislaufreaktor

Um eine Blindreaktion auszuschließen, wurden der mikrostrukturierte Klemmreaktor und der Kreislaufreaktor ohne Katalysatorfüllung mit Eduktgas durchströmt und die Zusammensetzung des Gasstromes im GC 1 analysiert. Der Einsatz unter Betriebsbedingungen zeigte, dass das Reaktormaterial inert war.

Nach dem Einbau eines frischen Katalysators in den Reaktor startete der Anlagenbetrieb mit der Reduktion des  $Pt$ -Katalysators. Dabei wurde der Reaktor  $1\text{ h}$  bei Umgebungsdruck und einer Temperatur von  $400\text{ }^\circ\text{C}$  mit einem  $H_2$ -Volumenstrom von  $50\text{ ml min}^{-1}$  durchströmt. Anschließend wurde der Reaktor auf Betriebstemperatur abgekühlt und der Gasstrom durch den Bypass geleitet.

Mit Hilfe der Mikrodüse wurde ein Gasgemisch mit einem  $MCH$ -Anteil von  $70\text{ Mol-}\%$  hergestellt. Der erzeugte Gasstrom wurde in der Verdampfungskammer mit einem weiteren  $N_2$ -Strom auf einen  $MCH$ -Anteil von bis zu  $50\text{ Mol-}\%$  verdünnt und nach Bedarf ein  $H_2$ -Strom zugefügt. Nachdem sich ein kon-

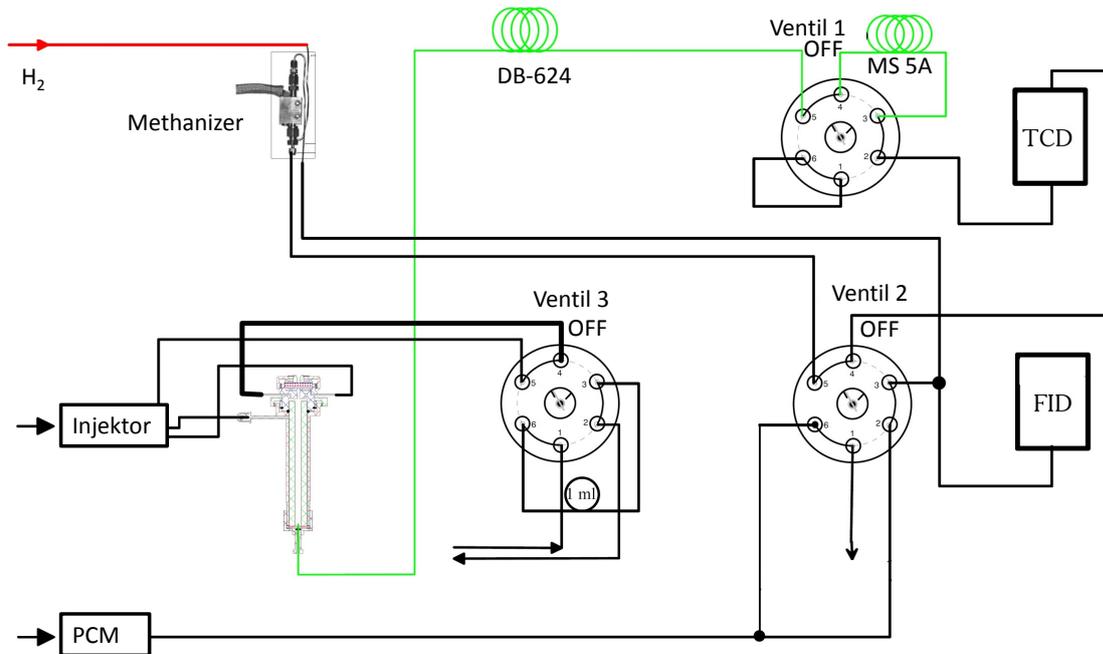


Abbildung 4.5.: Verschaltung der Säulen im GC 17890A, Quelle: Agilent Technologies.

stanter Eduktstrom in der Mikrodüse eingestellt hatte, wurden die Bypass-Messungen zur Ermittlung der Eduktgaszusammensetzung unter Reaktionsdruck gestartet. Beim Kreislaufreaktor vom Typ Berty wurde die  $N_2$ -Wellenspülung von  $33 \text{ ml min}^{-1}$  im Bypass berücksichtigt.

Zum Start der Reaktion wurde der Gasstrom bei Umgebungsdruck in den Reaktor geleitet und der gewünschte Reaktordruck mit einem Stellventil eingestellt, um einen Druckstoß auf den Katalysator zu vermeiden. Die erste GC-Analyse wurde insbesondere bei einem höheren Druck verworfen, da zu diesem Zeitpunkt noch nicht der endgültige Betriebsdruck erreicht war.

Die modifizierte Verweilzeit  $\tau_{mod}$  gibt das Verhältnis von Katalysatormasse  $m_{Kat}$  zum  $MCH$ -Volumenstrom  $\dot{V}_{MCH}$  bei Standardbedingungen an (Gleichung 4.1). Aufgrund der unterschiedlichen Herstellung der Katalysatoren und der Anzahl der beschichteten Folien bzw. Entnahme von Pulverproben variierte die Katalysatormasse im Reaktor. Daher wurden die Volumenströme an die jeweilige Verweilzeit  $\tau_{mod}$  angepasst.

$$\tau_{mod} = m_{Kat} / \dot{V}_{MCH} \quad (4.1)$$

In Tabelle 4.1 sind die verschiedenen Betriebsparameter der reaktionstechnischen Versuche im mikrostrukturierten Klemmreaktor aufgeführt. Es wurden Versuche mit einer Verweilzeit von  $250\text{-}6000 \text{ kg s m}^{-3}$ , einer Temperatur von  $275\text{-}490 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Druck von  $1\text{-}9 \text{ bar}$  gefahren. Bei ausgewählten Experimenten wurde das Produkt  $H_2$  in den Eduktstrom dosiert; der resultierende  $H_2$ -Anteil in Bezug auf den gesamten Eduktstrom lag bei  $5\text{-}33 \text{ Mol-\%}$ . Die Masse der verwendeten Katalysatoren wurde nach der Optimierung von Kat 1 zu Kat 2 um den Faktor 4 erhöht (Kat 1:  $0,01 \text{ g}_{Kat}$  pro Folie, Kat 2:  $0,04 \text{ g}_{Kat}$  pro Folie) und lag im Bereich von  $0,3\text{-}2,2 \text{ g}$ . Alle Katalysatoren wurden regeneriert, indem zunächst  $1 \text{ h}$  bei  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  ein Gemisch aus  $50 \text{ ml min}^{-1}$  Luft und  $20 \text{ ml min}^{-1}$   $N_2$  über die Katalysatoroberfläche geleitet wurde. Anschließend fand die Reduktion  $1 \text{ h}$  bei  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  unter der Zugabe von  $50 \text{ ml min}^{-1}$   $H_2$  statt.

Die Untersuchung der Koksbildung im Kreislaufreaktor wurde mit zwei verschiedenen Temperaturen (Ta-

Tabelle 4.1.: Versuchsbedingungen der katalytischen Experimente im mikrostrukturierten Klemmreaktor.

Bezeichnung	$\tau_{mod}$ $kg\ s\ m^{-3}$	$\vartheta_{Reaktor}$ $^{\circ}C$	$p$ $bar$	$H_2$ -Dosierung $Mol-\%$	$m_{Kat}$ $g$
Kat 1 Schicht	600, 1000	310-490	1	33	0,33
Kat 2 Schicht	250-4000	275-420	1-9	33	1,21
Kat 3 Schicht	2000-4000	325-420	1	10	1,06
Kat 4 Schicht	4000-6000	350-420	1-6	6	2,20
Kat 5 Schicht	2000-6000	350, 400	1-6	5, 10	0,91

belle 4.2) durchgeführt und erforderte eine mehrmalige Entnahme von ca. 0,1 g Pulverkatalysator (Kat 2). Der Ausbau des Katalysatorkorbes konnte nur im erkalteten Reaktor erfolgen, daher wurde nach 60 min Laufzeit der Reaktor unter  $N_2$ -Zugabe abgekühlt und ein Teil des Katalysators entnommen. Weitere Entnahmen des Katalysators erfolgten nach 180 min, 360 min, 540 min und 1500 min. Der im Reaktor verbliebene Katalysator wurde nicht regeneriert, sondern die Reaktion mit den vorherigen Betriebsparametern fortgeführt. Dabei mussten die Volumenströme nach jeder Entnahme neu berechnet werden, da sich die Katalysatormasse bei konstanter Verweilzeit verringert hatte. Nach jeder Änderung der Volumenströme wurde die Temperatur mittels Einstellung der Heizung angepasst. In Tabelle 4.2 sind die verwendeten Betriebsparameter der Versuche im Kreislaufreaktor zusammengefasst.

Tabelle 4.2.: Versuchsbedingungen der Desaktivierungsexperimente im Kreislaufreaktor.

Bezeichnung	$\tau_{mod}$ $kg\ s\ m^{-3}$	$\vartheta_{Reaktor}$ $^{\circ}C$	Druck $bar$	$MCH/N_2$ $Mol-\%/Mol-\%$	$m_{Kat}$ $g$
Kat 2 Pulver	1000	340	1	70/30	1,60
Kat 2 Pulver	1000	400	1	70/30	1,52

#### 4.1.6. Auswertung der Versuche

Aus den Stoffmengen des Edukt- und Produktgasstromes wurden die Größen Umsatz, Selektivität, Bilanz der Stoffe mit Kohlenstoff-Anteil (C-Bilanz) und Geschwindigkeit der  $H_2$ -Bildung ( $H_2$ -Bildungsrate) berechnet. Zur Ermittlung dieser Stoffmengenströme wurde eine GC-Analyse durchgeführt. Dem Chromatogramm sind die stoffspezifischen Peaks entsprechend der charakteristischen Retentionszeiten zu entnehmen. Aus dem Verhältnis der Fläche der Komponente  $A_i$  und der Fläche des internen Standards  $A_{N_2}$  folgt in Gleichung 4.2 die Stoffmenge der Komponente  $\dot{n}_i$ . Für die Auswertung wurde der molare Anteil  $y_i$  bzw.  $y_{N_2}$  verwendet, der sich äquivalent zur Fläche  $A_i$  bzw.  $A_{N_2}$  verhält.

$$\frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{N_2}} = \frac{A_i}{A_{N_2}} \quad (4.2)$$

Der  $MCH$ -Umsatzgrad  $X_{MCH}$  ist in Gleichung 4.3 definiert und gibt das Verhältnis der in der Reaktion verbrauchten  $MCH$ -Stoffmenge zur ursprünglichen  $MCH$ -Stoffmenge an. Der Stoffstrom  $\dot{n}_{MCH,0}$  wurde anhand der Bypassmessung unter Reaktionsdruck bestimmt. Dabei wurde ein Mittelwert aus mindestens vier Messungen bei einer Standardabweichung von  $\leq 0,001\ mol\ h^{-1}$  gebildet. Die Umsätze der Reaktion

wurden stets ab 15 min Reaktorlaufzeit ausgewertet. Aufgrund der Desaktivierung der Katalysatoren wurden sie immer über die Zeit betrachtet.

$$X_{MCH} = \frac{\dot{n}_{MCH,0} - \dot{n}_{MCH,aus}}{\dot{n}_{MCH,0}} \quad (4.3)$$

Die Berechnung der  $TLU$ -Selektivität  $S_{TLU}$  erfolgte aus dem Verhältnis der entstandenen  $TLU$ -Stoffmenge zur verbrauchten  $MCH$ -Stoffmenge in Gleichung 4.4:

$$S_{TLU} = \frac{\dot{n}_{TLU,aus} - \dot{n}_{TLU,0}}{\dot{n}_{MCH,0} - \dot{n}_{MCH,aus}} \quad (4.4)$$

Die  $H_2$ -Selektivität  $S_{H_2}$  ergibt sich aus Gleichung 4.5 unter Berücksichtigung des stöchiometrischen Faktors  $\nu_{H_2} = 3$ :

$$S_{H_2} = \frac{1}{3} \cdot \frac{\dot{n}_{H_2,aus} - \dot{n}_{H_2,0}}{\dot{n}_{MCH,0} - \dot{n}_{MCH,aus}} \quad (4.5)$$

Für die  $C$ -Bilanz wurde der Reaktor als Bilanzraum betrachtet; daher ergibt sich die  $C$ -Bilanz aus dem ein- und ausgehenden  $C$ -Stoffstrom. Unter Berücksichtigung der  $C$ -Zahlen der organischen Stoffe ( $MCH$  und  $TLU = 7$ ) und der Versuchsdauer  $t$  ergibt sich die Differenz in Gleichung 4.6:

$$\Delta \dot{n}_C = 7 \cdot \dot{n}_{MCH,0} \cdot t - 7 \cdot (\dot{n}_{MCH,aus} + \dot{n}_{TLU,aus}) \cdot t \quad (4.6)$$

Die  $H_2$ -Bildungsrate  $Rate_{H_2}$  in Gleichung 4.7 gibt das Verhältnis des entstandenen  $H_2$ -Stoffstromes zur  $Pt$ -Masse  $m_{Pt}$  in  $mol\ g^{-1}\ s^{-1}$  an.

$$Rate_{H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2,aus} - \dot{n}_{H_2,0}}{m_{Pt}} \quad (4.7)$$

## 4.2. Auswahl der Katalysatoren

Es wurden fünf verschiedene Katalysatorschichten (Kat 1 bis Kat 5) im mikrostrukturierten Reaktor unter Betriebsbedingungen getestet. Die Zusammensetzung der in Tabelle 3.1 aufgeführten Katalysatorschichten variierte dabei zwischen einem  $Al_2O_3$ - und einem  $CeO_2$ - $ZrO_2$ -Träger und der Aktivkomponente  $Pt$  bzw.  $Pt-Sn$ .

Zu Beginn der reaktionstechnischen Experimente wurden Katalysatorfolien mit Kat 1 getestet. Die Stoffmengenströme des Produktgasstromes konnten im GC 1 nicht quantifiziert werden, da der Umsatz auf einem sehr geringen Niveau lag. Die Katalysatormasse im Reaktor betrug lediglich 0,33 g und die geförderten Volumenströme wurden von den Anlagenkomponenten begrenzt. Daher reichten die eingestellten Verweilzeiten im Mikroreaktor nicht aus, um Produkte im Gasstrom analysieren zu können. Nach der Herstellung von Kat 2 mit einer Katalysatormasse im Reaktor von 1,21 g sowie bei den übrigen Katalysatoren Kat 3 bis Kat 5 bestand dieses Problem nicht mehr.

Die Umsätze der verschiedenen getesteten Katalysatorschichten Kat 2 bis Kat 5 sind in Abbildung 4.6 in Abhängigkeit von der Zeit zu sehen. Unter den Betriebsbedingungen betrug der Umsatz im Gleichgewicht  $X_{GGW}$  99,95 %. Bei Kat 2 lag der Umsatz für ca. 150 min auf diesem Niveau, während die Umsätze der übrigen Katalysatoren deutlich unter dem von Kat 2 waren. Auf der Oberfläche von Kat 2 standen viele  $Pt$ -Zentren zur Verfügung (siehe  $Pt$ -Verteilung aus der ESMA-Analyse in Abbildung 3.23). Der kommerzielle Katalysator Kat 5 mit einer  $Pt$ -Beladung von 0,5 Gew.-% erreichte einen Umsatz von ca. 60 %. Unmittelbar nach dem Beginn der Reaktion nahm der Umsatz ab und betrug nach 150 min ca. 20 %. Bei Kat 2 fand eben-

falls eine Desaktivierung des Katalysators statt. Diese war jedoch erst anhand des sinkenden Umsatzes zu beobachten, nachdem das Niveau des Gleichgewichtsumsatzes  $X_{GGW}$  verlassen und somit der kinetisch kontrollierte Bereich sichtbar wurde. Beide Katalysatoren zeigten keine geschlossene C-Bilanz, da vermutlich ein C-Anteil im Reaktor zurückgeblieben war.

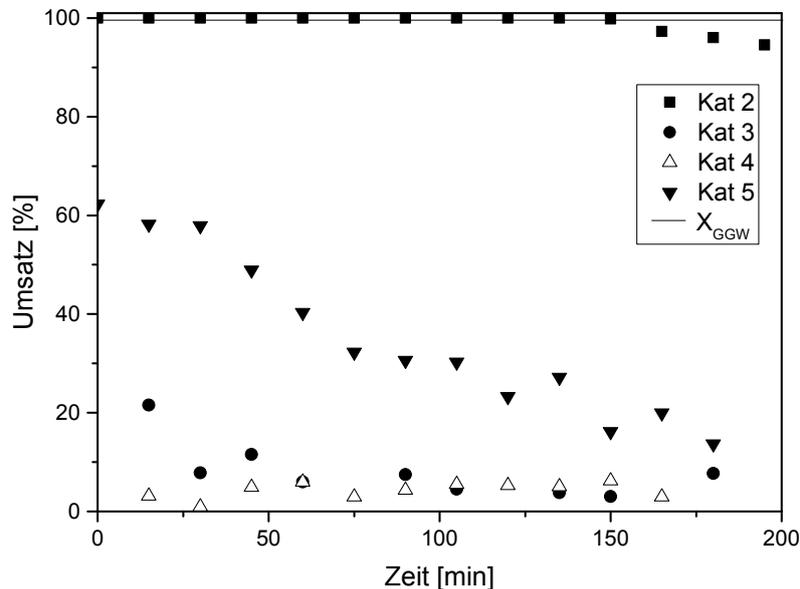


Abbildung 4.6.: *MCH*-Umsatz der Katalysatorschichten Kat 2 bis Kat 5 in Abhängigkeit von der Zeit ( $\vartheta = 350^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{mod} = 4000 \text{ kg s m}^{-3}$ ,  $p = 1 \text{ bar}$ , Molares Verhältnis  $MCH/N_2 = 50/50$ ).

Die  $H_2$ -Selektivität von Kat 2 in Abbildung 4.7 lag mit bis zu 120 % deutlich über der *TLU*-Selektivität mit ca. 95 %. Ein Ansteigen der  $H_2$ -Selektivität auf einen Wert  $\geq 100\%$  gab einen Hinweis auf die Zersetzung der organischen Stoffe zu Kohlenstoff, bei der  $H_2$  entweicht. Die erhöhte  $H_2$ -Selektivität, der abnehmende *MCH*-Umsatz und die nicht geschlossene C-Bilanz waren Indizien für eine mögliche Bildung von Koks am Katalysator im Mikrokanal, welche in Kapitel 4.3 ausführlich diskutiert wird.

Die Verwendung des Bimetall-Katalysators *Pt-Sn* (Kat 3) führte zu einem deutlich geringeren *MCH*-Umsatz im Vergleich zum Monometall-Katalysator *Pt* (Kat 2) in Abbildung 4.6. Der Umsatz nahm ungefähr mit der gleichen Geschwindigkeit wie bei Kat 5 ab. Die Beobachtung aus der Literatur [115], dass der Bimetall-Katalysator weniger stark desaktiviert, konnte nicht bestätigt werden. Die *TLU*-Selektivität von Kat 3 nahm innerhalb von 75 min von 87 % nahezu vollständig ab. Darüber hinaus war die nicht geschlossene C-Bilanz ein Indikator für eine Desaktivierung durch Koksbildung. Im Gaschromatogramm waren neben den Peaks der Produkte  $H_2$  und *TLU* weitere Peaks von organischen Stoffen zu sehen. Als Zwischenprodukte der Koksbildung wurden von Usman et al. u.a. Ethylcyclopentan und Methylcyclohexen genannt [143] (siehe Kapitel 2.4.4). Im GC 1 wurden diese vermuteten Nebenprodukte jedoch nicht kalibriert, sodass keine verbindliche Aussage zu den unbekanntem Peaks im Gaschromatogramm getroffen werden konnte.

Der Umsatz von Kat 4 in Abbildung 4.6 war unter Verwendung des schwach basischen  $CeO_2-ZrO_2$ -Trägers mit  $\leq 5\%$  sehr gering. Auf dem Elementverteilungsbild von *Pt* in Abbildung 3.27 (rechts) waren in der Trägerschicht nur sehr geringe Anteile der Aktivkomponente zu sehen. Im Vergleich zu den übrigen Katalysatoren war die *Pt*-Dispersion von Kat 4 mit 19,1 % in Tabelle 3.7 am geringsten. Vermutlich waren die niedrigen Umsätze auf die *Pt*-Verteilung von Kat 4 zurückzuführen. Außerdem könnte der schwach

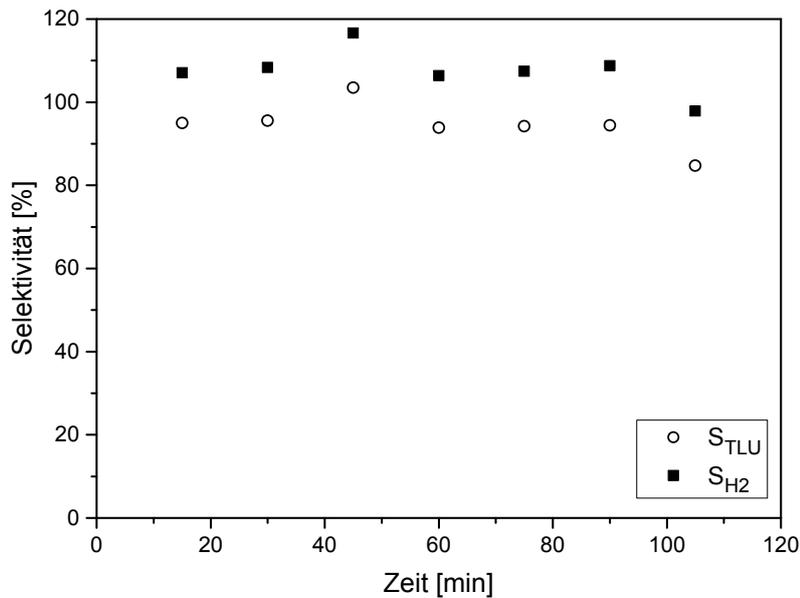


Abbildung 4.7.:  $TLU$ -Selektivität und  $H_2$ -Selektivität von Kat 2 in Abhängigkeit von der Zeit ( $\vartheta = 350^\circ C$ ,  $\tau_{mod} = 4000 \text{ kg s m}^{-3}$ ,  $p = 1 \text{ bar}$ , Molares Verhältnis  $MCH/N_2 = 50/50$ ).

basische  $CeO_2$ - $ZrO_2$ -Träger im Vergleich zum sauren  $Al_2O_3$ -Träger der übrigen Katalysatoren die Dehydrierungsreaktion weniger begünstigt haben: Die Aktivität von Kat 4 lag auf einem geringen Niveau bei einer  $TLU$ -Selektivität von nahezu 0%. Im GC 1 wurden viele nicht näher bestimmte organische Nebenprodukte detektiert, die eine nicht geschlossene  $C$ -Bilanz zur Folge hatten.

Um einen Vergleich der Katalysatoren zu ermöglichen, wurde die  $H_2$ -Bildungsrate von Kat 2 bis Kat 5 bei gleichen Bedingungen, insbesondere beim  $MCH$ -Partialdruck zu Beginn der Reaktion, betrachtet. In Tabelle 4.3 wurden neben den maximal erzielten experimentellen  $H_2$ -Bildungsraten auch Raten aus Literaturdaten berechnet und aufgeführt. Die Literaturdaten dienen an dieser Stelle als Anhaltspunkte, da die Betriebsbedingungen nicht immer vollständig ersichtlich waren.

Die maximale  $H_2$ -Rate von Kat 2 lag mit  $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$  im gleichen Größenbereich wie die Rate des kommerziellen Kat 5. Die weniger aktiven Katalysatoren Kat 3 und Kat 4 zeigten eine maximale  $H_2$ -Rate von  $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Jeong et al. [87] erreichten bei der Dehydrierung von  $CH$  an einem  $Pt/Al_2O_3$ -Katalysator eine  $H_2$ -Bildungsrate von  $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Wang et al. [71] stellten bei der Dehydrierung von  $MCH$  an einem  $Pt/Al_2O_3$ -Katalysator ähnlich hohe  $H_2$ -Raten fest. Bei Okada et al. [33] lag die  $H_2$ -Rate eines  $K-Pt/Al_2O_3$ -Katalysators in der gleichen Größenordnung wie der Wert von Kat 3 und Kat 4. Die Katalysatoren der Gruppen Itoh et al. [95], Romanie et al. [106] und Yolcular et al. [74] erzielten deutlich geringere  $H_2$ -Bildungsraten.

Nach den reaktionstechnischen Versuchen im mikrostrukturierten Reaktor und dem Vergleich der  $H_2$ -Bildungsraten verschiedener Katalysatoren wurde der aktivste und stabilste Katalysator Kat 2 für die weiteren experimentellen Untersuchungen ausgewählt.

### 4.3. Desaktivierung im mikrostrukturierten Reaktor

Bei der Dehydrierung von  $MCH$  konnte die Desaktivierung sämtlicher Katalysatoren an den sinkenden Umsätzen in Abbildung 4.6 beobachtet werden. In dieser Arbeit wurde die Desaktivierung genauer untersucht.

Tabelle 4.3.:  $H_2$ -Bildungsrate verschiedener Katalysatoren: Experimentell bestimmte  $Rate_{H_2}$  von Kat 2 bis Kat 5 sowie mit Hilfe von Daten aus der Literatur berechnete  $Rate_{H_2}$ .

Quelle	Edukt	Katalysator	Pt-Beladung Gew.-%	$Rate_{H_2}$ $mol\ g_{Pt}^{-1}\ s^{-1}$
-	-	-	-	-
Kat 2 Schicht	<i>MCH</i>	<i>Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	1,0	$2,7 \cdot 10^{-3}$
Kat 3 Schicht	<i>MCH</i>	<i>Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	1,0	$4,7 \cdot 10^{-4}$
Kat 4 Schicht	<i>MCH</i>	<i>Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub></i>	1,0	$4,7 \cdot 10^{-4}$
Kat 5 Schicht	<i>MCH</i>	<i>Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,5	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Itoh et al. [95]	<i>CH, MCH</i>	<i>Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,5	$3,2 \cdot 10^{-4}$
Jeong et al. [87]	<i>CH</i>	<i>Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	1,0	$2,2 \cdot 10^{-3}$
Wang et al. [71]	<i>MCH</i>	<i>Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	1,0	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Roumanie et al. [106]	<i>MCH</i>	<i>Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,09	$8,1 \cdot 10^{-5}$
Okada et al. [33]	<i>MCH</i>	<i>K-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,6	$5,2 \cdot 10^{-4}$
Yolcular et al. [74]	<i>MCH</i>	UOP R50 ( <i>Pt-Re-Cl</i> )	0,25	$2,3 \cdot 10^{-5}$

Eine Charakterisierung der Koksbildung im Mikrokanal wurde anhand einer Studie zur Stabilität des Katalysators sowie mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS), Röntgen-Photonen-Spektroskopie im Ultrahochvakuum (UHV-XPS) und Raman-Spektroskopie vorgenommen. Weiterhin wurde der Einfluss der Betriebsparameter auf die Desaktivierung des Katalysators untersucht. Die Experimente wurden mit den Katalysatoren Kat 1 bis Kat 5 durchgeführt. Im Folgenden werden die Ergebnisse anhand der Studie des zuvor ausgewählten Kat 2 exemplarisch erläutert. Lediglich der Einfluss der  $H_2$ -Dosierung in den Eduktstrom bezieht sich auf die Studie von Kat 3, die den Zusammenhang deutlicher darstellt.

#### 4.3.1. Stabilität des Katalysators

In Abbildung 4.8 ist die vollständige Desaktivierung der Katalysatorschicht von Kat 2 dargestellt. Zunächst lag der Umsatz mit ca. 100 % auf dem Niveau des Umsatzes im Gleichgewicht  $X_{GGW}$ . Mit fortschreitender Reaktion desaktivierte der Katalysator zunehmend und der Umsatz nahm entsprechend nach ca. 300 *min* ab. Bis zur vollständigen Desaktivierung vergingen 1400 *min*. Nach jedem Versuchstag wurde der Katalysator mit  $N_2$  gespült und am folgenden Morgen wurde die Reaktion erneut gestartet. Zunächst war das Umsatzniveau im Vergleich zum Vortag höher. Vermutlich desorbierten beim Spülvorgang adsorbierte Hemmstoffe von der Katalysatoroberfläche, die zuvor die aktiven Zentren besetzten. An der gespülten Oberfläche wurden somit höhere Umsätze erzielt. Im Tagesverlauf fielen die Umsätze jedoch auf das alte Niveau des Vortages zurück, sodass langfristig die Desaktivierung nicht durch das Spülen mit  $N_2$  verhindert werden konnte. Die Desaktivierung des Katalysators wurde vermutlich durch die Bildung von Koks an der Katalysatorschicht in den Mikrokanälen verursacht [117].

#### 4.3.2. Koksbildung an der Katalysatorschicht

Der sinkende Umsatz und eine nicht geschlossene C-Bilanz gaben einen Hinweis auf Nebenprodukte, die nicht vom GC 1 erfasst wurden und vermutlich als organische Ablagerungen im Reaktionssystem verblieben. Auf dem Foto in Abbildung 4.9(a) ist die mit Kat 2 beschichtete Folie vor und nach der Reaktion zu sehen. Die gesamte helle Katalysatorschicht der unbenutzten Probe wurde während der Reaktion vermutlich durch die Ablagerung von Koks dunkel gefärbt. Insbesondere am Eingang der Mikrokanäle wurde eine

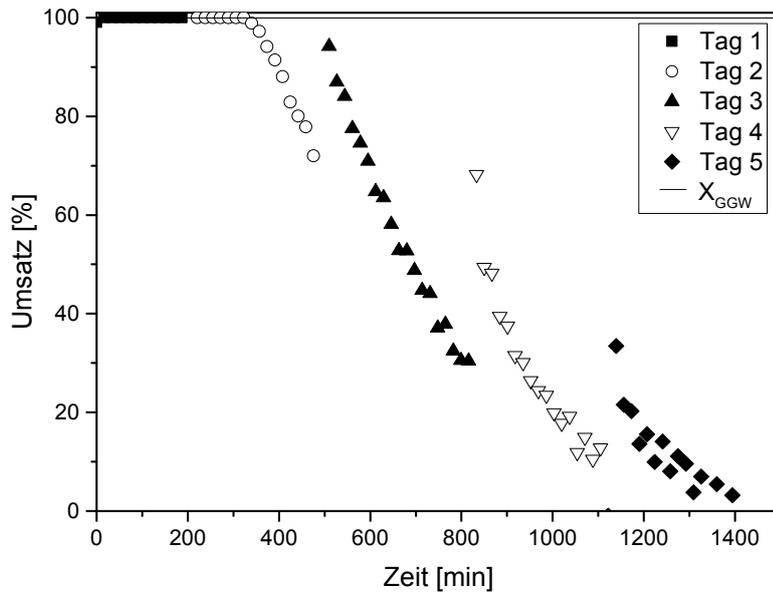


Abbildung 4.8.: Vollständige Desaktivierung der Katalysatorschicht von Kat 2 und Einfluss der  $N_2$ -Zwischenspülung ( $\vartheta = 420\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{mod} = 4000\text{ kg s m}^{-3}$ ,  $p = 1\text{ bar}$ , molares Verhältnis  $MCH/N_2 = 50/50$ ).

dunkelgraue Verfärbung der benutzten Katalysatorschicht beobachtet (im Foto schlecht zu erkennen). Am Reaktoreingang lag eine hohe Konzentration des Eduktes  $MCH$  vor, welches vermutlich an den aktiven Zentren adsorbierte und schließlich die Koksbildung verstärkte [132].

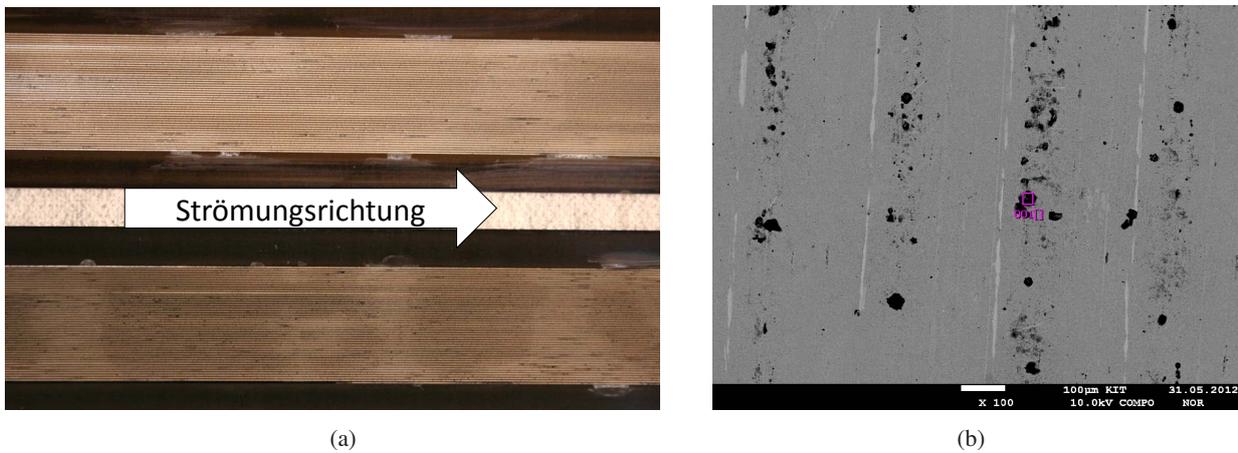


Abbildung 4.9.: Koksbildung auf der Katalysatorschicht Kat 2: (a) Foto einer mikrostrukturierten Folie mit einer unbenutzten Katalysatorschicht (oben) und einer dunkel verfärbten benutzten Katalysatorschicht (unten). (b) EDS-Analyse von der Rückseite einer mikrostrukturierten Metallfolie. Nach der Reaktion wurden erhöhte Kohlenstoff-Mengen (15,6 Gew.-% C) an der Kanaldecke der Mikrokanäle detektiert.

Eine erste Analyse der Ablagerungen war in der  $\mu$ -Sonde mit Hilfe einer energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDS) möglich. Nach dem Ausbau der mikrostrukturierten Folien aus dem Klemmreaktor wurde nicht nur eine farbliche Veränderung auf der Katalysatorschicht beobachtet, sondern auch schwarze Ablagerungen an der Kanaldecke auf dem Reaktormaterial. Die Kanaldecke befand sich aufgrund der zusammengepressten Metallfolien auf der strukturlosen Rückseite der jeweils darüber liegenden Metallfolie und ist in Abbildung 4.9(b) zu sehen. Es wurde der C-Gehalt an verschiedenen Positionen auf der Metallfolie

analysiert. Dabei wurde auf dem Reaktormaterial in den Bereichen der angrenzenden Mikrokanäle ein C-Gehalt von 5-72 Gew.-% festgestellt. Die Analyse auf dem katalytisch beschichteten Kanalboden erforderte aufgrund der schlechten geometrischen Zugänglichkeit andere Methoden.

Anhand der Röntgen-Photonen-Spektroskopie (XPS: X-ray-photoelectronspectroscopy) konnte ein Spektrum von Kohlenstoff in den Mikrokanälen bestimmt werden. Die Katalysatorfolien wurden in einer Ultrahochvakuum-Kammer (UHV) der Firma Prevac mit einem VG Scienta R 40000 Detektor analysiert. Eine kleine Probe der beschichteten mikrostrukturierten Folie (Maße max. 1,5 mm x 1,5 mm) wurde in die Präparationskammer eingebracht und ein Vakuum aufgebaut. Anschließend erreichte die Probe die Analysekammer. Hier konnte die elementare Zusammensetzung der Katalysatoroberfläche in bis zu 10 nm Tiefe festgestellt werden. Es wurde jeweils eine Analyse vom Katalysator vor und nach der Reaktion angefertigt, um mit einer Referenz ohne Verkokung vergleichen zu können. Durch den Vergleich der Intensitäten und der Peakverschiebung konnten die Elemente und deren Oxidationszustände bestimmt und Änderungen im Vergleich zum unbenutzten Katalysator registriert werden. Aus der Anzahl der Peaks wurde auf die Anzahl der möglichen Spezies an der Katalysatoroberfläche geschlossen. Anhand der Variation des Winkels zwischen XPS-Detektor und Probenoberfläche wurden Spektren mit hoher (70°) und geringer (0°) Oberflächensensitivität aufgenommen.

In Abbildung 4.10 sind die C1s-Spektren mit hoher Intensität von einer Katalysatorschicht von Kat 2 im benutzten und unbenutzten Zustand dargestellt. Auf den beiden Proben wurden Kohlenwasserstoffe nachgewiesen, deren Bindungsenergie im Bereich von 284-288 eV lag. Bei der unbenutzten Katalysatorschicht handelte es sich um den Grundgehalt von C, der möglicherweise aus Verunreinigungen der Herstellung oder der Probenvorbereitung stammte. Die Form des Peaks des benutzten Katalysators deckte im Vergleich zum Peak des unbenutzten Katalysators einen kleineren Bereich der Bindungsenergie ab. Dieser Unterschied lässt eine größere Menge an sekundärem Kohlenstoff auf der Oberfläche der benutzten Katalysatorschicht vermuten, die in Form von Koks vorlag.

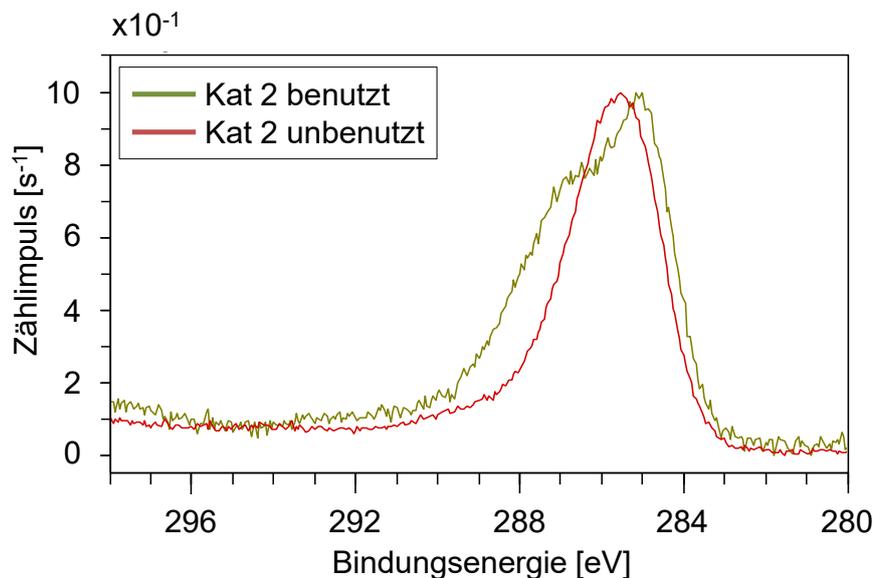


Abbildung 4.10.: UHV-XPS: C1s-Spektren (70°) der Katalysatorschicht von Kat 2 im benutzten und unbenutzten Zustand.

Eine qualitative Analyse der Kohlenstoffspezies an der Katalysatoroberfläche im Mikrokanal war mit Hilfe der Raman-Spektroskopie möglich. In einem Gerät vom Typ Senterra der Firma Bruker wurden die mit Katalysator beschichteten mikrostrukturierten Folien zunächst im Mikroskop (Objektiv M-Plan der Firma Olympus, 20 x NA 0,4; Spotgröße 5  $\mu\text{m}$ ) betrachtet und von ausgewählten Positionen am katalytisch beschichteten Kanalboden ein Raman-Spektrum aufgenommen. Auch bei der Untersuchung von Katalysatorpulver konnte jede Position nur einmal analysiert werden, da das Probenmaterial durch die hohe Energie des Raman-Lasers zersetzt wurde. Kohlenstoffspezies neigen in Abhängigkeit der Laserwellenlänge zu Fluoreszenz. Da die Fluoreszenz im Allgemeinen mit zunehmender Wellenlänge des Lasers abnimmt, wurde bei den Untersuchungen ein grüner Laser (Nd:YAG-Laser) mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Leistung von 10 mW verwendet. Die Proben wurden 10 s mit zwei Co-Additions angeregt. Bei der Auswertung wurde eine Basislinien-Korrektur durchgeführt. Um eine Referenz zu erhalten, wurde eine unbenutzte Katalysatorprobe analysiert.

Das Raman-Spektrum der unbenutzten Katalysatorschicht von Kat 2 ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Im Wellenzahlenbereich, in dem die charakteristischen Banden der Kohlenstoffspezies erwartet wurden, war auf dem Spektrum ein Grundrauschen zu sehen. Dieses Grundrauschen wurde von der Beschaffenheit der porösen Probe und der Analyseparameter verursacht.

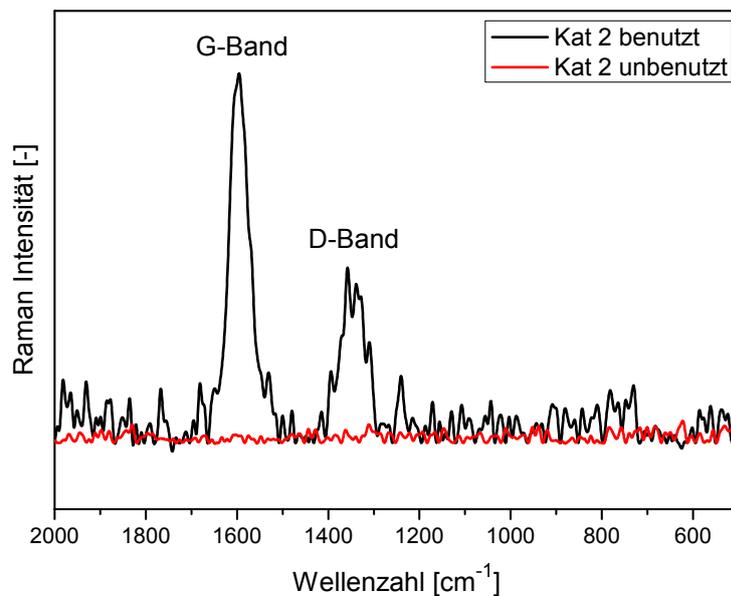


Abbildung 4.11.: Raman-Spektren im Wellenzahlenbereich charakteristischer Banden von Kohlenstoffspezies. Aufgenommen wurde die Katalysatorschicht von Kat 2 im benutzten und unbenutzten Zustand.

Das Raman-Spektrum des benutzten Katalysators in Abbildung 4.11 unterschied sich durch zwei charakteristische Banden bei  $1360\text{ cm}^{-1}$  (D-Band) und  $1575\text{ cm}^{-1}$  (G-Band). Die beiden Banden in diesem Wellenzahlenbereich geben den amorphen (defects: D-Band) und den geordneten Anteil (graphite: G-Band) der Kohlenstoffspezies an. Anhand ausführlicher Studien zu verschiedenen Kohlenstoffmaterialien von Cuesta et al. wurden Unterschiede im Raman-Spektrum der jeweiligen Spezies herausgearbeitet: Während bei verschiedenen C-Materialien die Position des D-Bandes stets bei ca.  $1360\text{ cm}^{-1}$  liegt, variiert die Position des G-Bandes. Die Breite des D-Bandes korreliert zusätzlich mit dem Grad der strukturellen Ordnung im Material. Das Raman-Spektrum der Katalysatorschicht in Abbildung 4.11 konnte mit Hilfe der Literaturdaten

zugeordnet werden: Die Positionen der gemessenen Banden waren mit dem G-Band bei  $1594,7\text{ cm}^{-1}$  und dem D-Band bei  $1356,7\text{ cm}^{-1}$  von Ruß („furnace carbon black“) vergleichbar [162].

### 4.3.3. Variation der Betriebsparameter

Bei der Dehydrierung von *MCH* handelt es sich um eine endotherme Reaktion, die einen Energieeintrag in Form von Wärme erfordert. Das thermodynamische Gleichgewicht  $K_{GGW}$  in Gleichung 2.7 wird direkt von der Temperatur beeinflusst, was zu steigenden Gleichgewichtsumsätzen mit zunehmender Temperatur führt. Abbildung 4.12 sind drei verschiedene Gleichgewichtsumsätze  $X_{GGW}$  bei unterschiedlichen Temperaturen zu entnehmen. Zudem ist der Umsatz und die Desaktivierung von Kat 2 bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Die Erwartungen an eine endotherme Reaktion wurden erfüllt und der Umsatz stieg mit höherer Temperatur an. Bei den Temperaturen  $325\text{ °C}$ ,  $350\text{ °C}$  und  $420\text{ °C}$  betrug der Umsatz zu Beginn bereits nahezu  $100\%$  und es war somit der Umsatz im Gleichgewicht erreicht ( $X_{GGW,325} = 99,72\%$ ,  $X_{GGW,350} = 99,95\%$ ,  $X_{GGW,420} = 100\%$ ). Nach ca.  $50\text{ min}$  nahm der Umsatz bei  $325\text{ °C}$  stetig ab. Die Desaktivierung des Katalysators führte auch bei höheren Temperaturen von  $350\text{ °C}$  bzw.  $420\text{ °C}$  nach ca.  $150\text{ min}$  zu sinkenden Umsätzen. Bei den niedrigeren Temperaturen von  $275\text{ °C}$  und  $300\text{ °C}$  ist in Abbildung 4.12 von Beginn an eine vergleichbare abnehmende Rate der *MCH*-Umsätze zu sehen. Der Umsatz im Gleichgewicht wurde bei den niedrigeren Temperaturen nicht erreicht.

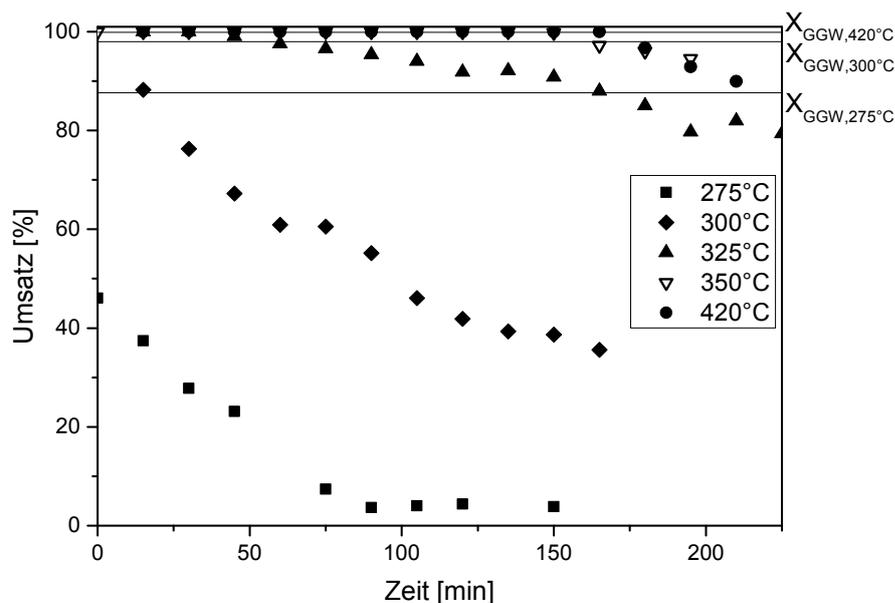


Abbildung 4.12.: Einfluss der Temperatur auf die Desaktivierung der Katalysatorschicht von Kat 2 ( $\tau_{mod} = 4000\text{ kg s m}^{-3}$ ,  $p = 1\text{ bar}$ , Molares Verhältnis  $MCH/N_2 = 50/50$ ).

Der Einfluss des Druckes auf die Desaktivierung von Kat 2 ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Nach dem Prinzip von Le Chatelier wird bei einer Gleichgewichtsreaktion mit der Zunahme des Druckes die Reaktion begünstigt, die zu einer Verkleinerung des Volumens führt. Dementsprechend wurde bei der volumenvergrößernden Dehydrierung von *MCH* bei einem Druck von  $9\text{ bar}$  im Vergleich zur Reaktion bei  $1\text{ bar}$  ein geringerer Umsatz zu Beginn der Reaktion gemessen. Im weiteren Verlauf blieb der Umsatz bei  $9\text{ bar}$  nahezu konstant, während der Umsatz der Reaktion bei  $1\text{ bar}$  stark abnahm. In beiden Fällen wurde der Umsatz im Gleichgewicht  $X_{GGW}$  nicht erreicht. Im Vergleich zu den Messungen bei  $1\text{ bar}$  wurden bei  $9\text{ bar}$  ab einer

Zeit von ca. 275 min höhere *MCH*-Umsätze erzielt. Daher bewährte sich die Erhöhung des Druckes trotz des am Anfang geringeren Umsatzes im Vergleich zur Messung bei 1 bar. Der erhöhte Reaktionsdruck ging mit einem höheren  $H_2$ -Partialdruck einher. Untersuchungen der Dehydrierung von *MCH* von Ritchie und Nixon ergaben, dass bei größeren  $H_2$ -Partialdrücken die Koksablagung verringert wurde [144] (siehe Kapitel 2.4.4). Daher wurde bei einem Druck von 9 bar die Kohlenstoffablagerung auf dem Katalysator mit Hilfe des größeren  $H_2$ -Partialdruckes unterdrückt und eine weniger starke Desaktivierung des Katalysators im Vergleich zur Reaktion bei 1 bar bewirkt. Somit konnten über eine längere Reaktorlaufzeit größere Umsätze erzielt werden.

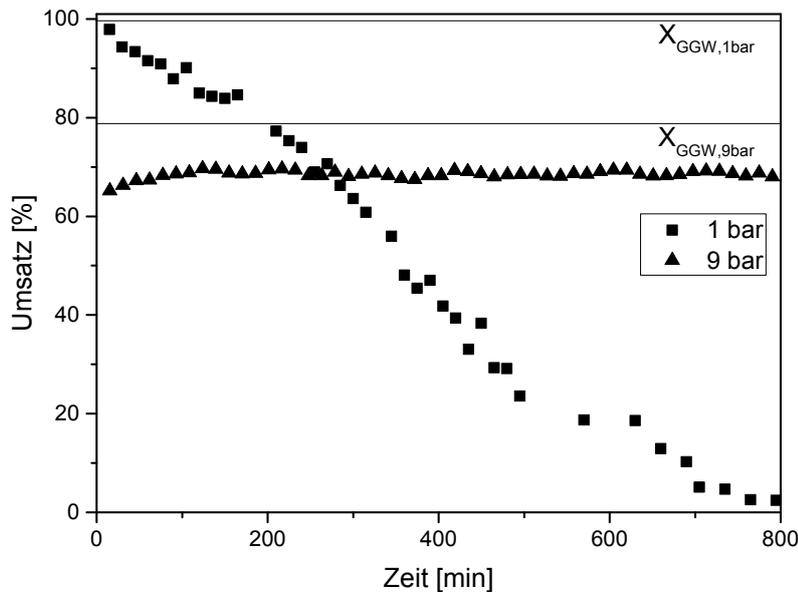


Abbildung 4.13.: Einfluss des Druckes auf die Desaktivierung der Katalysatorschicht von Kat 2 ( $\vartheta = 325^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{mod} = 4000 \text{ kg s m}^{-3}$  (1 bar) und  $750 \text{ kg s m}^{-3}$  (9 bar), Molares Verhältnis  $MCH/N_2 = 50/50$ ).

In Abbildung 4.14 ist der Einfluss verschiedener Verweilzeiten  $\tau_{mod}$  auf die Desaktivierung von Kat 2 zu sehen. Bei der größten Verweilzeit wurde zu Beginn für ca. 30 min ein Umsatz auf dem Niveau des Gleichgewichtsumsatzes  $X_{GGW}$  erzielt, während die Umsätze aus den Messungen mit den übrigen Verweilzeiten diesen Wert nicht erreichten. Die Höhe des Umsatzes zu Beginn der Reaktion nahm mit sinkender Verweilzeit ab. Im weiteren Verlauf wurde eine stärkere Desaktivierungsgeschwindigkeit bei geringeren Verweilzeiten beobachtet. Nach der Definition in Gleichung 4.1 hat eine kleinere Verweilzeit bei konstanter Katalysatormasse einen höheren *MCH*-Volumenstrom  $\dot{V}_{MCH}$  zur Folge. Aus den größeren *MCH*-Eduktströmen resultierten geringere Umsätze und somit ein kleinerer  $H_2$ -Anteil im Produktgemisch. Diese Änderungen der Konzentrationsverhältnisse am Katalysator bewirkten in der  $H_2$ -armen Umgebung bei geringen Verweilzeiten eine größere Koksablagerung auf dem Katalysator und somit eine größere Desaktivierung.

Die Dosierung von  $H_2$  in den Eduktstrom wurde bei dem im Vergleich zu Kat 2 weniger aktiven Kat 3 getestet. Die Umsätze der Reaktion unter  $H_2$ -Zugabe von 10 Mol-% sind Abbildung 4.15 zu entnehmen. Zu Beginn der Reaktion wurde der Umsatz durch die  $H_2$ -Dosierung um etwa 25 % gesteigert und lag damit deutlich unterhalb des Umsatzes im Gleichgewicht  $X_{GGW}$ . Der Umsatz der Versuchsreihe mit  $H_2$ -Dosierung nahm zunächst stark und nach 30 min konstant ab. Nach ca. 100 min verharrte der Umsatz bei ca. 20 %. Die Umsätze der Experimente ohne  $H_2$ -Dosierung nahmen konstant ab und lagen stets unter den Umsätzen

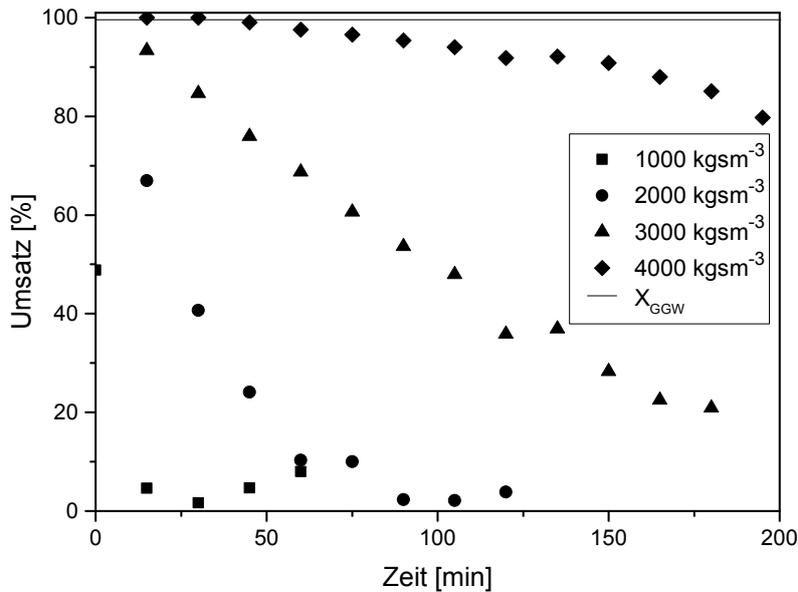


Abbildung 4.14.: Einfluss der modifizierten Verweilzeit auf die Desaktivierung der Katalysatorschicht von Kat 2 ( $\vartheta = 325^\circ\text{C}$ ,  $p = 1\text{ bar}$ , Molares Verhältnis  $MCH/N_2 = 50/50$ ).

der Messungen mit  $H_2$ -Dosierung. Bei der Dosierung von  $H_2$  in das Eduktgemisch lag ein höherer  $H_2$ -Partialdruck vor, der die Desaktivierung des Katalysators von Anfang an abmilderte. In Kapitel 2.4.4 wurde erläutert, dass die Dosierung von  $H_2$  in den Eduktstrom die Bildung von Koksvorläufern hemmt. Die aktiven Zentren bleiben nicht vom  $MCH$  bzw.  $TLU$  besetzt, sondern das Produkt  $TLU$  desorbiert leichter und erhöht somit die Katalysatorstandzeit [130, 144].

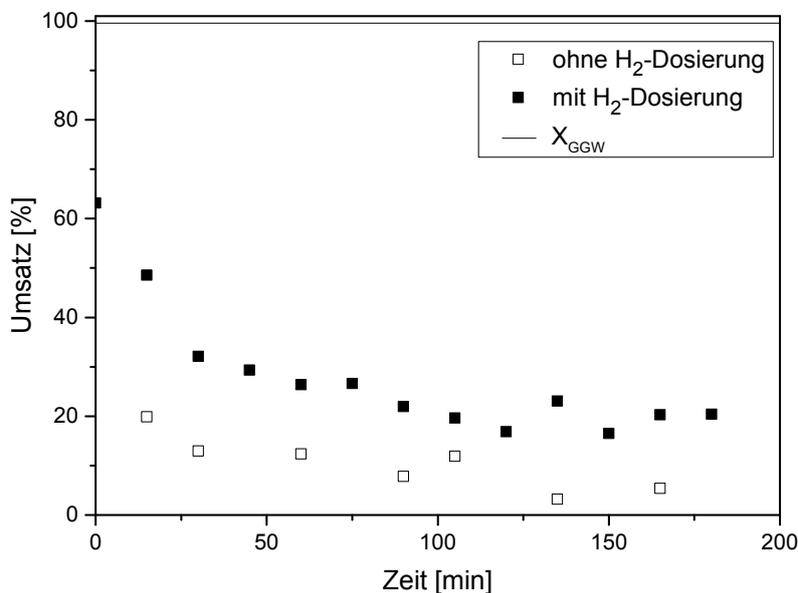


Abbildung 4.15.: Einfluss der  $H_2$ -Dosierung in den Eduktstrom auf die Desaktivierung von Kat 3 ( $\vartheta = 350^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{mod} = 3000\text{ kg sm}^{-3}$ ,  $p = 1\text{ bar}$ , Molares Verhältnis  $MCH/N_2 = 50/50$ ).

Wie bei der Variation des Druckes und der Verweilzeit verringerte der erhöhte  $H_2$ -Partialdruck auch bei der  $H_2$ -Dosierung die Desaktivierung des Katalysators. Auf die zusätzliche Dosierung des Produktes  $H_2$  in den

Eduktstrom wurde für den Anwendungsfall der LORC-Energiespeicherung verzichtet.

#### 4.4. Desaktivierung im Kreislaufreaktor

Die Experimente zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Koksbildung wurden im Kreislaufreaktor vorgenommen, weil sich die Handhabung der Probenentnahme im Vergleich zum Klemmreaktor wesentlich einfacher gestaltete. Im ideal durchmischten Kreislaufreaktor liegen keine Konzentrationsgradienten vor, sodass die Koksbildung auf dem Katalysator unabhängig vom Ort stattfindet. Es wurden Katalysatorproben bei zwei verschiedenen Temperaturen getestet. Zum Nachweis des Kohlenstoffes wurden die Pulverproben anschließend mit der Raman-Spektroskopie untersucht und die Zusammensetzung der Elemente mittels ICP-OES analysiert. Der jeweils auf dem Katalysatorpulver abgelagerte C-Anteil wurde mit Hilfe einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) bestimmt.

##### 4.4.1. Variation der Temperatur

In Abbildung 4.16 sind die Umsätze in Abhängigkeit von der Zeit bei zwei verschiedenen Temperaturen zu sehen. Zu Beginn der Reaktion bei  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde ein Umsatz von  $100\%$  erzielt, der dem Wert des Gleichgewichtsumsatzes  $X_{GGW,400^{\circ}\text{C}}$  entspricht. Innerhalb von  $1000\text{ min}$  nahm der Umsatz stetig auf bis zu  $77\%$  ab. Aufgrund der Endothermie der Reaktion lag der Umsatz bei  $340\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu Beginn der Reaktion mit  $85\%$  deutlich unter dem Wert von  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  und nahm ebenfalls mit der Reaktorlaufzeit ab. Das Niveau des Gleichgewichtsumsatzes wurde bei  $340\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht erreicht. Bei beiden Pulverproben wurde eine Desaktivierung des Katalysators beobachtet. Der daraus folgende Verlust der Aktivität war bei der höheren Temperatur stärker ausgeprägt. Der Umsatz der Versuchsreihe bei  $340\text{ }^{\circ}\text{C}$  schwankte nach jeder Katalysatorentnahme: Diese Schwankungen wurden von der Anpassung der Reaktorheizung an veränderte Volumenströme verursacht. Im Vergleich zu den Experimenten im mikrostrukturierten Klemmreaktor in Abbildung 4.8 war die Desaktivierungsgeschwindigkeit des Katalysators im Kreislaufreaktor wesentlich geringer. Vermutlich hatte die dauerhafte Anwesenheit von  $\text{H}_2$  im rückvermischten Reaktor eine langsamere Koksbildungsgeschwindigkeit zur Folge. Bereits in den Kapiteln 2.4.4 und 4.3.3 wurde der positive Einfluss eines höheren  $\text{H}_2$ -Partialdruckes im Reaktor erläutert, der auch hier für die geringere Desaktivierung ausschlaggebend war [144].

##### 4.4.2. Koksbildung am Katalysatorpulver

Nach dem Ausbau des benutzten Katalysators hatte sich dessen Farbe in Abbildung 4.17 vom unbenutzten weißen Pulver in ein dunkelgraues Pulver verändert. Die Farbänderung wurde gleichmäßig auf dem gesamten Pulver beobachtet und nahm mit der Betriebszeit des Katalysators im Reaktor zu. Sie wurde durch Koksbildung auf dem Katalysatorpulver verursacht.

Zum Nachweis der Koksablagerungen wurde das Pulver mittels Raman-Spektroskopie mit den gleichen Parametern wie bei der Katalysatorschicht in Abschnitt 4.3.2 analysiert. Von jeweils einer unbenutzten und einer benutzten Pulverprobe wurden die Spektren aufgenommen und in Abbildung 4.18 dargestellt. Während das Spektrum des unbenutzten Katalysators keine ausgeprägten charakteristischen Banden im betrachteten Wellenzahlenbereich zeigte, waren auf dem benutzten Katalysator zwei charakteristische Banden zu sehen. Das D-Band befand sich bei ca.  $1350\text{ cm}^{-1}$  und das G-Band bei ca.  $1590\text{ cm}^{-1}$ . Die Banden lagen im

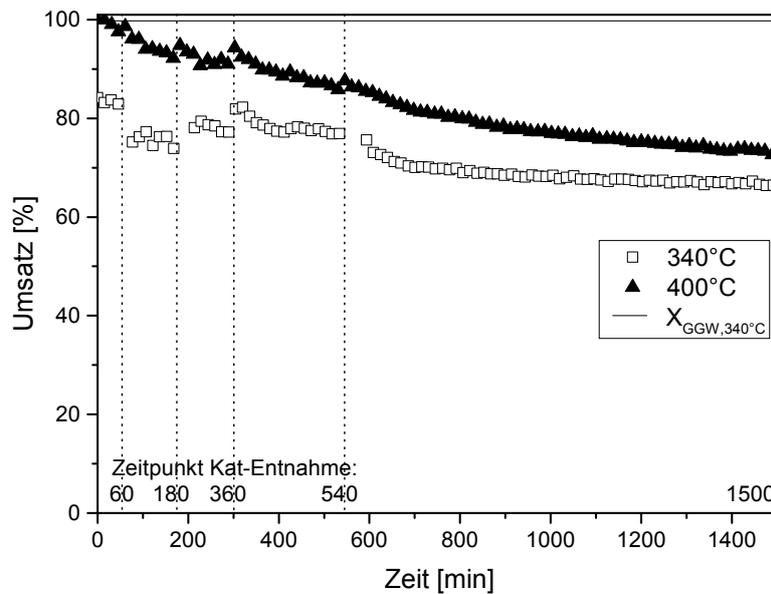


Abbildung 4.16.: *MCH*-Umsatz von Kat 2 in Abhängigkeit von der Zeit; bei den gepunkteten Linien wurde aus dem Kreislaufreaktor Katalysatorpulver entnommen ( $\tau_{mod} = 1000 \text{ kg s m}^{-3}$ ,  $p = 1 \text{ bar}$ , Molares Verhältnis  $MCH/N_2 = 50/50$ ).

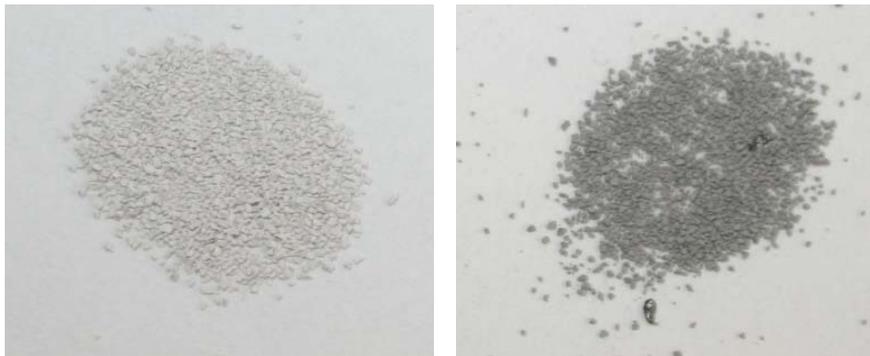


Abbildung 4.17.: Koksbildung auf dem Katalysatorpulver Kat 2: Foto des unbenutzten (links) und benutzten (rechts) Katalysators.

gleichen Bereich wie bei der Katalysatorschicht in Abbildung 4.11. Aus den Untersuchungen der Raman-Spektren von *C*-Materialien von Cuesta et al. waren die Positionen der Banden von Ruß („furnace carbon black“) bekannt, die den hier dargestellten, gemessenen Banden ungefähr entsprachen. Somit konnte mit Hilfe der Raman-Spektroskopie auf dem benutzten Katalysator Kohlenstoff analysiert und der Spezies Ruß zugeordnet werden.

Anhand der Elementaranalyse ICP-OES in Tabelle 3.6 wurde auf dem benutzten Katalysatorpulver ein *C*-Gehalt von 1,31 Gew.-% gemessen. Um die Koks menge auf dem Katalysator im Rahmen der TGA zu quantifizieren, wurde die Probe in dem Gerät STA 409 der Firma Netzsch unter einer Luftzufuhr von  $16 \text{ ml min}^{-1}$  auf bis zu  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  geheizt und die Masse der Katalysatorprobe aufgezeichnet. Zunächst wurde die Probe mit  $2 \text{ K min}^{-1}$  auf  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $573 \text{ K}$ ) erwärmt und die Temperatur  $1 \text{ h}$  konstant gehalten. Das an der Katalysatoroberfläche gebundene  $H_2O$  desorbierte vollständig; eine Änderung der Masse durch die Oxidation von *Pt* konnte ausgeschlossen werden. Die Erhöhung der Temperatur wurde mit  $2 \text{ K min}^{-1}$  bis zu einer Tempe-

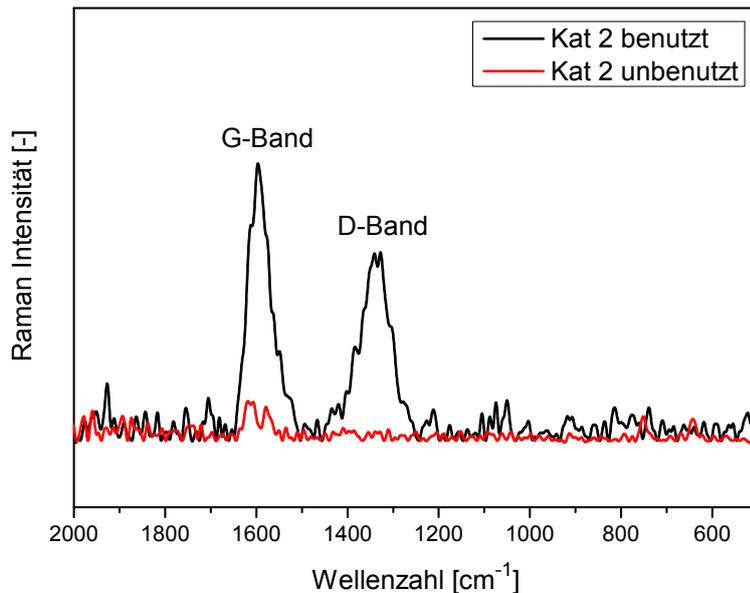


Abbildung 4.18.: Raman-Spektren im Wellenzahlenbereich charakteristischer Banden von Kohlenstoffspezies. Aufgenommen wurde das Katalysatorpulver von Kat 2 im benutzten und unbenutzten Zustand.

ratur von  $1000^{\circ}\text{C}$  ( $1273\text{ K}$ ) fortgesetzt und im Anschluss  $3\text{ h}$  konstant gehalten. Der auf dem Katalysator abgelagerte Kohlenstoff reagiert mit zunehmender Temperatur zu  $\text{CO}_2$ , desorbiert von der Katalysatoroberfläche und sorgt somit für eine Änderung der Masse. Zur Berechnung der relativen Masse wurde nur der Temperaturbereich von  $300\text{--}900^{\circ}\text{C}$  berücksichtigt. Die relative Abweichung der Messwerte in der TGA lag im Bereich von  $0,03\text{--}0,13\%$ .

Der C-Anteil vom Katalysator am Zeitpunkt der jeweiligen Entnahme aus dem Reaktor ist in Abbildung 4.19 dargestellt. Bei der Versuchsreihe im Kreislaufreaktor bei  $400^{\circ}\text{C}$  wurde bereits nach  $1\text{ h}$  Reaktion eine hohe Menge Koks auf dem Katalysator analysiert. Im weiteren Verlauf der Reaktion nahm der C-Anteil nur in kleinen Mengen zu. Die Koksbildung im Kreislaufreaktor bei  $340^{\circ}\text{C}$  fiel nach  $1\text{ h}$  im Vergleich zur Versuchsreihe bei  $400^{\circ}\text{C}$  geringer aus. Eine qualitative Analyse der Koksbildung war mit Hilfe der TGA möglich, die Datenmenge reichte jedoch für eine quantitative Aussage zur Koksbildungsrate nicht aus.

#### 4.5. Regeneration des Katalysators

Nach der beobachteten Desaktivierung sämtlicher Katalysatoren ist die regelmäßige vollständige Regeneration eine notwendige Bedingung für einen effizienten Katalysator. In Voruntersuchungen wurde festgestellt, dass ein mit Koks belegter Katalysator anhand einer einzelnen Reduktion mit  $\text{H}_2$  nicht reaktiviert werden konnte. Daher wurde zur vollständigen Regeneration der Katalysatoren sowohl eine Oxidation mit Luft als auch eine Reduktion mit  $\text{H}_2$  durchgeführt. Die Katalysatoroberfläche sollte auch nach mehrmaligem Einsatz durch die Wiederholung der Regeneration vom gebildeten Koks befreit werden können.

Der Einfluss der Häufigkeit der Regeneration auf die Katalysatoraktivität von Kat 2 im mikrostrukturierten Reaktor ist in Abbildung 4.20 zu sehen. Nach der 1., 8. und 16. Regeneration wurden jeweils zu Beginn der Reaktion Umsätze auf dem gleichen Niveau erreicht. Mit Hilfe des Regenerationsprogrammes was es möglich, die anfängliche Aktivität des Katalysators wiederherzustellen und es wurde der Umsatz im Gleichgewicht  $X_{GGW}$  nahezu erreicht. Somit konnte die Kurzzeit-Desaktivierung des Katalysators rückgängig ge-

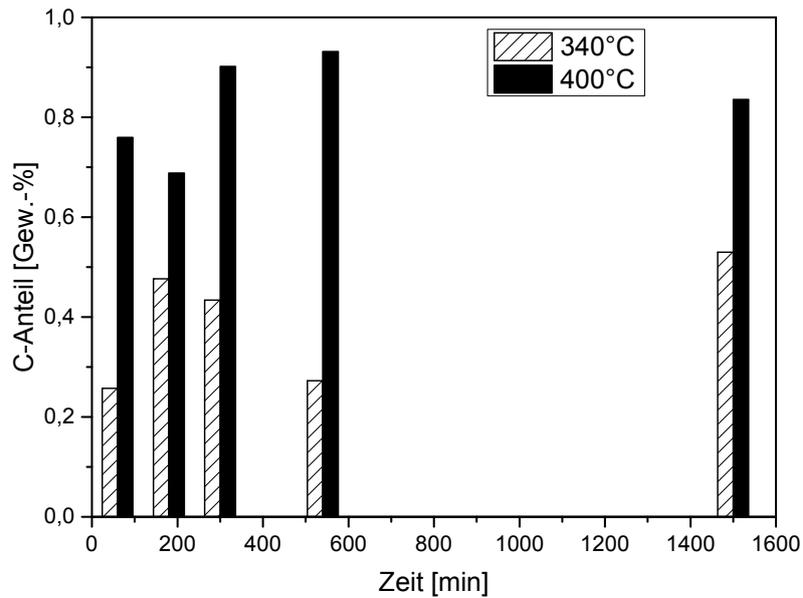


Abbildung 4.19.: TGA: Koksbildung auf dem Katalysatorpulver Kat 2 in Abhängigkeit von der Reaktorlaufzeit. Der C-Anteil vom Katalysator wurde im Temperaturbereich 300-900 °C ermittelt.

macht werden [129]. Die Umsätze nach der 1. und 8. Regeneration sanken nach 100 min auf ein vergleichbares Niveau. Der Umsatz nach der 16. Regeneration war nach 100 min im Vergleich zu den weniger häufig regenerierten Katalysatoren ca. 10 % geringer und der Abstand vergrößerte sich mit zunehmender Laufzeit. Daher desaktivierte der Katalysator nach der 16. Regeneration schneller und erreichte nach einer Vielzahl von Regenerationen nicht mehr die ursprüngliche Aktivität. Es lag eine irreversible Langzeit-Desaktivierung des Katalysators vor [146].

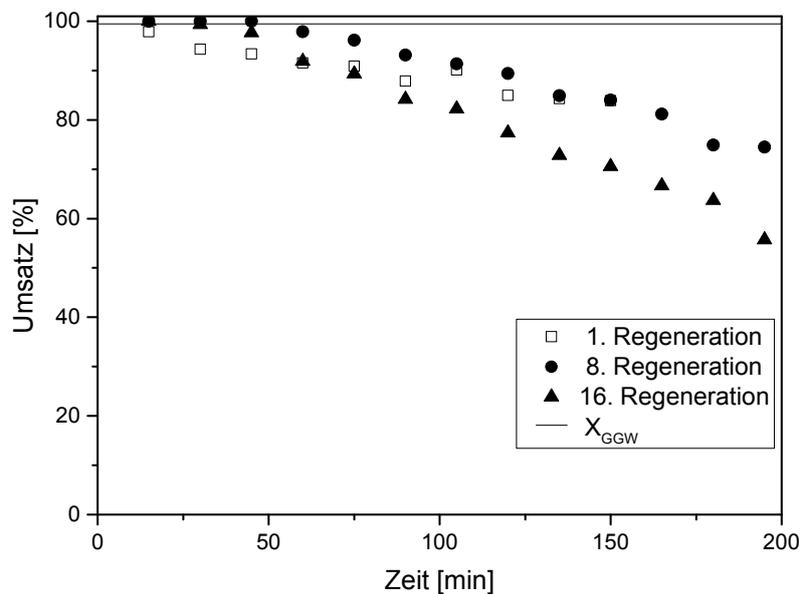


Abbildung 4.20.: Einfluss der Anzahl der Regenerationen auf den MCH-Umsatz der Katalysatorschicht von Kat 2 ( $\vartheta = 325\text{ °C}$ ,  $\tau_{mod} = 4000\text{ kg s m}^{-3}$ ,  $p = 1\text{ bar}$ , Molares Verhältnis  $MCH/N_2 = 50/50$ ).



## 5. Experimentelle Umsetzung der Dehydrierung von MCH im mikrostrukturierten Membranreaktor

Mit dem Ziel, im Rahmen des LORC-Systems einen mikrostrukturierten Membranreaktor zur Dehydrierung von *MCH* zu verwenden, wurden erste experimentelle Untersuchungen in planaren mikrostrukturierten Membran-Testmodulen durchgeführt. Die integrierte *Pd*-Membran ermöglichte eine in-situ Abtrennung von sehr reinem  $H_2$  und sorgte für eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes zur Produktseite. Die Abtrenneigenschaften der Membran wurden anhand von Experimenten mit Einzelgasen ( $H_2$  bzw.  $N_2$ ) bestimmt und regelmäßig überprüft. Es wurde der Einfluss der in-situ  $H_2$ -Abtrennung auf die Desaktivierung des Katalysators unter Variation der Betriebsparameter betrachtet. Nach der vollständigen Desaktivierung wurde die notwendige Regeneration des Katalysators im Membran-Testmodul durchgeführt und mehrmals wiederholt.

### 5.1. Reaktionstechnische Experimente und $H_2$ -Abtrennung

Es wurden verschiedene planare mikrostrukturierte Membran-Testmodule gefertigt, die teilweise perforierte Metallfolien zur Unterstützung der *Pd*-Membran enthielten. Aufgrund der im Reaktor integrierten Membran wurden bei der Versuchsdurchführung Schritte zur Aktivierung der Membran sowie eine regelmäßige Kontrolle der  $H_2$ - und  $N_2$ -Permeanz notwendig. Die Experimente wurden mittels Umsatz und Selektivität ausgewertet. Dabei konnten die Eigenschaften der Membran anhand der Größen  $H_2$ -Abtrenngrad, Permeanz und ideale Permselectivität erfasst werden.

#### 5.1.1. Mikrostrukturiertes Membran-Testmodul

Die einzelnen Komponenten des planaren Membran-Testmoduls sind in Abbildung 5.1 zu sehen. Die zwei mikrostrukturierten Platten bestanden aus Edelstahl (Nicrofer 1.4876). Die Platte mit dem mikrostrukturierten katalytischen Festbett enthielt eine 20 mm lange und maximal 9 mm breite Reaktionszone, die aus hexagonal angeordneten Säulen im 1 mm Abstand bestand. In die Zwischenräume der 2 mm hohen und 1 mm breiten Säulen wurde das Katalysatorpulver gefüllt. Die mikrostrukturierte Zone wurde von Metallfritten begrenzt, um einen Austrag des Katalysators zu verhindern. Die Platte auf der Permeat-Seite war mit 17 Mikrokanälen ( $l = 20 \text{ mm}$ ,  $b = 0,2 \text{ mm}$ ,  $h = 0,2 \text{ mm}$ ) strukturiert. Am Ende der Kanäle befanden sich jeweils für den Ein- bzw. Ausgang des Permeat-Stromes Löcher.

Wie aus Abbildung 5.2 ersichtlich, wurde die kaltgewalzte 12,5  $\mu\text{m}$  dünne, aus reinem *Pd* bestehende Membran (Goodfellow Special Metals) auf der Retentat- und Permeat-Seite zusätzlich von perforierten Metallfolien (Stützstrukturen) stabilisiert, um die mechanische Beanspruchung zu minimieren. Zuvor wurden in die 50  $\mu\text{m}$  dicken Edelstahlfolien Löcher mit einem Durchmesser von ca. 140  $\mu\text{m}$  in einem Abstand von ca. 80  $\mu\text{m}$  geätzt (Ätztechnik Herz). Der Stapel aus den verschiedenen Komponenten Bodenplatte mit Katalysatorbett, Stützstruktur, *Pd*-Membran, Stützstruktur und Deckenplatte mit Mikrokanälen wurde nach dem Befüllen mit Katalysator mit Hilfe eines Lasers fest zusammengeschweißt. In die verschiedenen hergestell-

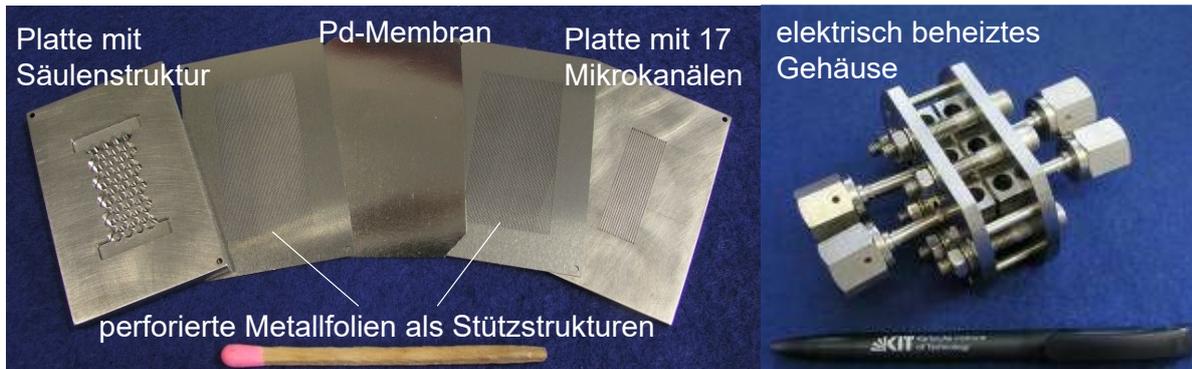


Abbildung 5.1.: Komponenten des mikrostrukturierten Membran-Testmoduls: Decken- und Bodenplatte mit Mikrokanälen oder Säulen und eine von perforierten Metallfolien gestützte Pd-Membran (links). Elektrisch beheiztes Gehäuse zur Integration des Testmoduls in die Versuchsanlage (rechts).

ten Membran-Module wurde jeweils eine Membran integriert, die aus der gleichen Charge stammte. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Dicke der Membran identisch war. Zwei der vier gefertigten Bauteile enthielten Stützstrukturen.

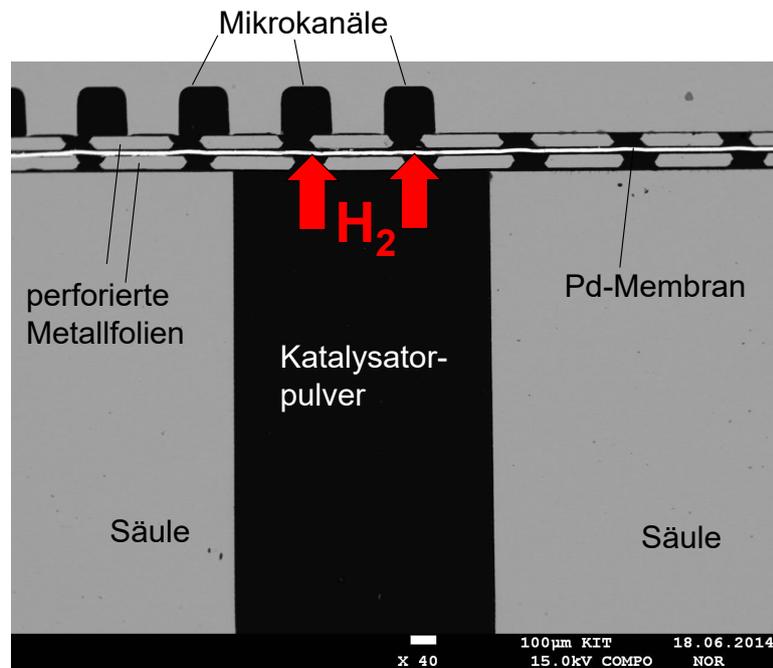


Abbildung 5.2.: REM, Membran-Modul D: Querschnitt des Membran-Moduls mit perforierten Metallfolien als Stützstrukturen ober- und unterhalb der Pd-Membran.

In Tabelle 5.1 sind die getesteten Membran-Module mit ihren unterschiedlichen Komponenten und Katalysatormassen aufgelistet. Als Katalysator wurde 0,2-0,3 g Kat 2 in Pulverform (1 Gew.-% Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ ) verwendet. Das Katalysatorpulver füllte die Leerräume zwischen den Säulen in der Bodenplatte vollständig aus. Bei Membran-Modul D wurde der Katalysator mit einem inerten  $\gamma$ - $Al_2O_3$ -Pulver mit der gleichen Partikelgröße im Verhältnis der Massen  $m_{Kat}/m_{Al_2O_3}$  von 70/30 verdünnt.

Die Größe der frei zugänglichen Oberfläche der Pd-Membran  $A_{Membran,eff}$  war nicht genau bekannt. Böltken et al. schätzten bei einem Membran-Modul mit gleicher Größe eine freie Oberfläche von  $100\text{ mm}^2$  ab.

Dabei wurde die Vergrößerung der Fläche wegen des Durchbiegens der Membran unter Druck vernachlässigt [12]. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden Membran-Module mit einer Katalysatorschüttung auf der Retentat-Seite verwendet, während das Modul von Böltken et al. sowohl auf der Retentat- als auch auf der Permeat-Seite Mikrokanäle enthielt. Der Unterschied zwischen beschichteten Kanälen und einem katalytischen Festbett und somit der Einfluss auf die freie Membranoberfläche wurde vernachlässigt. Die Erreichbarkeit der Membranoberfläche wurde in Membran-Modul C und D aufgrund der komplexen Geometrie der Stützstrukturen erschwert. Beim Fertigungsprozess der Membran-Module konnten die perforierten Metallfolien nicht deckungsgleich ober- und unterhalb der Membran aufeinander gelegt werden, sodass sich die freie Membranoberfläche um einen Faktor  $f_{Blech}$  verringerte. Dieser Faktor wurde aus dem Verhältnis der theoretischen Membranfläche  $A_{Membran,ber}$  zwischen Membran-Modul mit und ohne Stützstrukturen ermittelt, welche zuvor aus experimentellen Daten nach Gleichung 5.3 berechnet wurde.

Das Membran-Testmodul wurde mit dem in Abbildung 5.1 dargestellten elektrisch beheizten Gehäuse verbunden, um es in die Versuchsanlage aus Abschnitt 4.1.3 zu integrieren. Die Ein- und Ausgänge der Retentat- bzw. Permeat-Seite wurden dabei jeweils mit Graphitdichtungen versehen und die Schrauben des Gehäuses mit einem Drehmoment von  $12 Nm$  angezogen. Die elektrische Beheizung des Reaktors erfolgte mit sechs Heizpatronen, die in zwei Heizzonen ober- und unterhalb des Testmoduls eingeteilt wurden. Der Reaktor wurde isotherm betrieben und zur Temperaturkontrolle wurde je ein Thermoelement direkt an den Heizzonen installiert.

Tabelle 5.1.: Eigenschaften der verschiedenen mikrostrukturierten Membran-Testmodule.

Bezeichnung	Stützstruktur	$m_{Kat}$ g	$A_{Membran}/m_{Kat}$ $mm^2 g^{-1}$	$A_{Membran,eff}$ $mm^2$
-	-			
Membran-Modul A	nein	0,28	357	100
Membran-Modul B	nein	0,29	345	100
Membran-Modul C	ja	0,22	455	$0,698 \cdot 100$
Membran-Modul D	ja	0,14	714	$0,394 \cdot 100$

### 5.1.2. Anpassung der Versuchsanlage

Zur Durchführung der Experimente mit den Membran-Testmodulen wurde die Anlage aus Abbildung 4.3 modifiziert. Die integrierte  $Pd$ -Membran erforderte einen permanenten  $H_2$ -Strom bei einer Temperatur  $\geq 300^\circ C$ , um eine Wasserstoffversprödung der Membran zu vermeiden (siehe Kapitel 2.3.2). Daher konnte die Retentat-Seite des Reaktors in Abbildung 5.3 separat mit  $H_2$  gespült werden. Zudem wurde mit dem Gas ein Gegendruck im Reaktor aufgebaut, um den Eintritt von Eduktgasgemisch in den Reaktorraum während der Bypass-Messungen zu verhindern. Währenddessen wurde der Eduktstrom unter Betriebsdruck durch den Bypass geleitet und anschließend analysiert. Ein zusätzlicher  $N_2$ -Strom wurde durch die Permeat-Seite des Reaktors geführt, um Versuche unter Zugabe von Spülgas im Membranreaktor zu ermöglichen. Während der Reaktion wurde der Gasstrom aus der Retentat-Seite wie in Abbildung 4.3 zur Gasanalyse in den GC 1 geführt. Der aus der Reaktionsphase abgetrennte  $H_2$ -Strom wurde mit  $N_2$  verdünnt und aus der Permeat-Seite zur Gasanalyse im GC 2 (Gaschromatograph 6890 von Agilent Technologies) geleitet. Die beiden Analysengeräte wurden simultan gesteuert, sodass zu einem festen Zeitpunkt sowohl Analysen aus dem

Retentat-Strom mit den Stoffen *MCH*, *TLU*,  $H_2$  und  $N_2$  als auch aus dem Permeat-Strom mit den Stoffen  $H_2$  und  $N_2$  verfügbar waren. Die Methode zur Analyse im GC 1 wurde bereits in Abschnitt 4.1.4 erläutert.

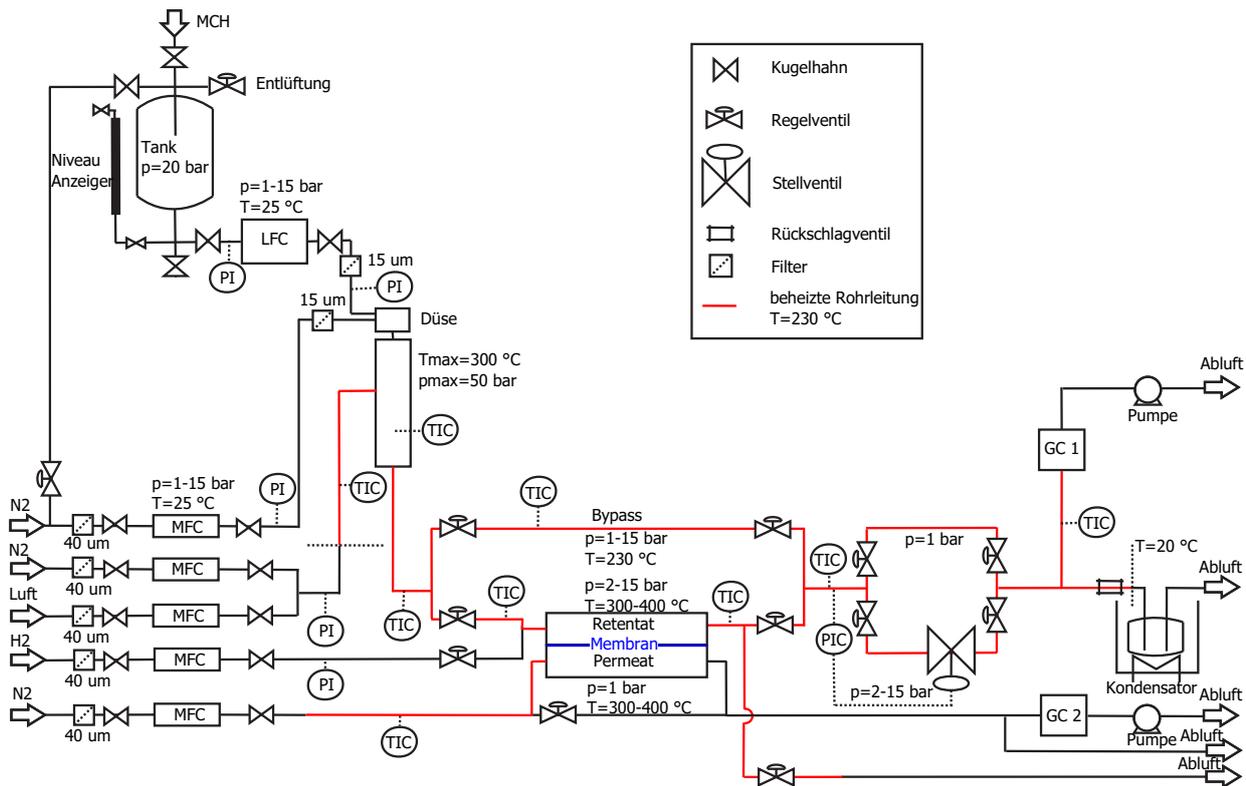


Abbildung 5.3.: Fließbild der modifizierten Anlage unter Verwendung des Membran-Testmoduls.

Zur Analyse des Permeat-Stromes wurde im GC 2 das Gasgemisch im Splitverhältnis von 30:1 durch eine HP-1 Säule ( $l = 30\text{ m}$ ,  $d = 0,32\text{ mm}$ ,  $s_{Kapillar} = 0,25\text{ }\mu\text{m}$ ) geführt und in eine Plot 5A-Molsieb-Säule ( $l = 15\text{ m}$ ,  $d = 0,53\text{ mm}$ ,  $s_{Kapillar} = 50\text{ }\mu\text{m}$ ) geleitet. Die in der Kapillarsäule aufgetrennten Gase erreichten den Wärmeleitfähigkeitsdetektor und wurden detektiert. Während der Analyse wurden die Säulen im GC 2 bei 60°C beheizt. Nach ca. 15 min konnte eine neue Analyse gestartet werden.

### 5.1.3. Versuchsdurchführung und Betriebsparameter im mikrostrukturierten Membranreaktor

#### Aktivierung der Membran und Reduzierung des Katalysators

Für einen sicheren Start des Reaktorbetriebs wurde während des Aufheizens des Membran-Testmoduls die Pd-Membran von zwei Gasströmen umspült. Der Reaktor wurde mit einer Heizrate von  $1\text{ K min}^{-1}$  auf 350°C (623 K) erwärmt und währenddessen  $200\text{ ml min}^{-1}$   $N_2$  in die Retentat-Seite sowie  $100\text{ ml min}^{-1}$   $N_2$  in die Permeat-Seite dosiert. Die Temperatur wurde für 48 h konstant bei 350°C gehalten und der  $N_2$ -Strom auf der Retentat-Seite mit einem  $H_2$ -Strom von  $50\text{ ml min}^{-1}$  ersetzt, um die chemische Expansion der Membran zu ermöglichen. Im Anschluss an die Aktivierung der Membran wurde der frische Katalysator bei 400°C für 1 h in  $50\text{ ml min}^{-1}$   $H_2$  reduziert.

### $H_2$ - und $N_2$ -Permeanzmessungen

Die Permeation von reinem  $H_2$  bzw.  $N_2$  durch die Membran wurde mit einem Seifenblasen-Durchflussmesser auf der Permeat-Seite bei 1 bar und ohne Dosierung von  $N_2$  als Spülgas bestimmt. Während der Messung wurde die Retentat-Seite mit bis zu  $300 \text{ ml min}^{-1}$   $H_2$  bzw.  $100 \text{ ml min}^{-1}$   $N_2$  durchströmt. Der Druck auf der Retentat-Seite wurde schrittweise auf bis zu 9 bar erhöht und anschließend wieder abgesenkt (Hystereseschleife 4; 5; 6; 9 bar). Für drei verschiedene Temperaturen (Hystereseschleife 350; 375;  $400^\circ\text{C}$ ) wurde jeweils die Permeanz der frisch aktivierten Membran gemessen.

Die  $H_2$ - und  $N_2$ -Permeanzmessungen wurden nach jedem Betriebspunkt der Dehydrierungsreaktion und der Katalysatorregeneration wiederholt, um die Abtrennfunktion der Pd-Membran zu kontrollieren und eine Beeinträchtigung der Abtrennung durch die Reaktionsbedingungen ausschließen zu können. Dazu wurde bei  $350^\circ\text{C}$  und 9 bar auf der Retentat-Seite die  $H_2$ -Permeation mit einem  $H_2$ -Strom von  $300 \text{ ml min}^{-1}$  bestimmt. Eine mögliche Leckage wurde bei gleicher Temperatur und Druck mit einem  $N_2$ -Strom von  $100 \text{ ml min}^{-1}$  analysiert. Im Anschluss wurde die Messung der  $H_2$ -Permeation wiederholt.

### Dehydrierungsversuche

Die Experimente der Dehydrierungsreaktion wurden mit der Verdampfung von MCH in der Mikrodüse unter Betriebsdruck gestartet. Das MCH/ $N_2$ -Gasgemisch wurde durch den Bypass geleitet und anschließend im GC 1 analysiert. Die Pd-Membran im Reaktor wurde in der Zwischenzeit bei Betriebstemperatur ( $350\text{-}400^\circ\text{C}$ ) und 1 bar mit  $50 \text{ ml min}^{-1}$   $H_2$  überströmt. Aufgrund des Bypass-Stromes unter Betriebsdruck musste das Druckniveau im Reaktor angepasst werden, um einen Druckstoß auf die Katalysatorschüttung beim Umschalten der Ventile zu vermeiden. Daher wurde mit dem  $H_2$ -Strom der Betriebsdruck auf der Retentat-Seite aufgebaut. Dieser  $H_2$ -Strom wurde vor dem Öffnen der Ventile zwischen Bypass und Reaktor gestoppt. Mit dem Einleiten des Eduktstromes in den Reaktor kam es zur Reaktion. Direkt im Anschluss wurden die Gaschromatographen simultan gestartet. Zu Beginn der Reaktion war der Reaktionsraum mit mindestens 9 bar  $H_2$  gefüllt und es dauerte ca. 30 min bis zur Einstellung einer stationären Eduktgaszusammensetzung unter Betriebsdruck. Daher wurden die ersten beiden GC-Analysen bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Während der Messungen lag auf der Permeat-Seite ein Druck von 1 bar vor. Die Reaktion an einem Betriebspunkt wurde für einen Zeitraum von 2000-2500 min analysiert. Sie wurde beendet, indem der Eduktstrom mit einem  $H_2$ -Strom ersetzt wurde und im Reaktor eine Temperatur von  $350^\circ\text{C}$  und ein Druck von 9 bar eingestellt wurden. Nach erfolgter Permeanzmessung wurde der Druck auf der Retentat-Seite auf 1 bar unter weiterer  $H_2$ -Zugabe gesenkt.

In Tabelle 5.2 sind die Betriebsparameter der Experimente mit verschiedenen Membran-Testmodulen zu entnehmen. Mit Ausnahme von Membran-Modul C wurde bei allen Versuchen ein Eduktgasgemisch mit einem MCH-Anteil von 70 Mol-% in  $N_2$  verwendet. Die Experimente wurden bei einer Temperatur von  $350\text{-}400^\circ\text{C}$ , einem Druck in der Reaktionszone von 9-13 bar und einer modifizierten Verweilzeit von  $125\text{-}250 \text{ kg sm}^{-3}$  durchgeführt. Bei Membran-Modul A und D wurde zusätzlich der Einfluss von  $N_2$  als Spülgas getestet.

### Regeneration des Katalysators

Zur Regeneration des Katalysators wurde dieser 1 h bei  $400^\circ\text{C}$  im Reaktor unter Zufuhr von  $5 \text{ ml min}^{-1}$  Luft und  $50 \text{ ml min}^{-1}$   $N_2$  oxidiert. Im Anschluss folgte die in-situ Reduktion im  $50 \text{ ml min}^{-1}$   $H_2$ -Strom für 1 h.

Tabelle 5.2.: Versuchsbedingungen der Experimente in den Membran-Testmodulen.

Bezeichnung	MCH-Anteil in $N_2$ Mol-%	$\tau_{mod}$ $kg\ s\ m^{-3}$	$\vartheta_{Reaktor}$ $^{\circ}C$	$p_{Ret}$ bar	Spülgas $\dot{V}_{N_2}$ $ml\ min^{-1}$
Membran-Modul A	70	250	400	9	100
Membran-Modul B	70	125, 250	350, 375, 400	9, 13	-
Membran-Modul C	30, 50, 70	125, 150, 200, 250	350	9, 11, 13	-
Membran-Modul D	70	125, 250	350	9, 13	200

#### 5.1.4. Auswertung der Dehydrierungs- und Permeanzmessungen

Der MCH-Umsatz im Membran-Testmodul wurde nach Gleichung 4.3 berechnet und die Selektivitäten von TLU bzw.  $H_2$  wurden nach Gleichung 4.4 und 4.5 bestimmt.

Die  $H_2$ -Flussdichte  $F_{H_2}$  in Gleichung 5.1 folgt aus dem Fick'schen und dem Sievert'schen Gesetz und beschreibt die Diffusion vom atomaren Wasserstoff durch die Pd-Membran. Die Gültigkeit des Sievert'schen Gesetzes impliziert, dass die Diffusion von H durch die Membran der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt ist. Der Quotient aus Permeabilität  $Q$  und Dicke der Membran  $s_{Membran}$  wird als Permeanz  $\pi$  bezeichnet. Diese ist von den  $H_2$ -Partialdrücken auf der Retentat- und Permeat-Seite  $p_{H_2,Ret}$  und  $p_{H_2,Perm}$  mit einem jeweiligen Exponenten von 0,5 (bei  $H_2$ ) abhängig und lässt sich mit Hilfe eines Sieverts-Diagramms experimentell bestimmen [163].

$$F_{H_2} = \pi \cdot \left( p_{H_2,Ret}^{0,5} - p_{H_2,Perm}^{0,5} \right) = \frac{Q}{s_{Membran}} \cdot \left( p_{H_2,Ret}^{0,5} - p_{H_2,Perm}^{0,5} \right) \quad (5.1)$$

Die Permeabilität  $Q$  hängt nach Arrhenius in Gleichung 5.2 von der Temperatur  $T$  und dem präexponentiellen Faktor der Permeation  $Q_{0,P}$  bzw. der Aktivierungsenergie der Permeation  $E_{a,P}$  ab.

$$Q = Q_{0,P} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,P}}{RT}\right) \quad (5.2)$$

Die in Gleichung 5.1 definierte  $H_2$ -Flussdichte gibt den abgetrennten  $H_2$ -Stoffstrom  $\dot{n}_{H_2,Perm}$  pro Membranfläche  $A_{Membran,ber}$  an. Daher kann die theoretisch zur Verfügung stehende Membranfläche aus experimentellen Daten mit folgendem Zusammenhang berechnet werden:

$$A_{Membran,ber} = \frac{\dot{n}_{H_2,Perm}}{\pi \cdot \left( p_{H_2,Ret}^{0,5} - p_{H_2,Perm}^{0,5} \right)} \quad (5.3)$$

Die ideale Permselectivität  $S_{Membran}$  in Gleichung 5.4 beschreibt die Trennwirkung der Membran und wird aus den gemessenen transmembranen Stoffströmen von  $H_2$  und  $N_2$  bzw. den daraus berechneten Volumenströmen  $\dot{V}_{H_2}$  und  $\dot{V}_{N_2}$  berechnet. Die Kenngröße wurde aus den Permeanzmessungen der reinen Gase bei konstanten Werten der Temperatur und der Druckdifferenz gebildet.

$$S_{Membran}||_{T,\Delta p} = \frac{\dot{V}_{H_2}}{\dot{V}_{N_2}} \quad (5.4)$$

Der  $H_2$ -Abtrenngrad  $\varphi_{H_2}$  gibt das Verhältnis zwischen abgetrenntem  $H_2$ -Stoffstrom  $\dot{n}_{H_2,Perm}$  (Permeat-Seite) und gesamtem  $H_2$ -Stoffstrom (Retentat- und Permeat-Seite) an und ist für die Permeanzmessungen Gleichung 5.5 zu entnehmen.

$$\varphi_{H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2,Perm}}{\dot{n}_{H_2,Perm} + \dot{n}_{H_2,Ret}} \quad (5.5)$$

## 5.2. Integration der Membran

Die Reaktions- und die Abtrennzonen des Reaktors wurden durch die *Pd*-Membran mit einer großen Dichtigkeit voneinander getrennt: Alle vier Membran-Testmodule erreichten eine mit Helium gemessene Dichtigkeit von  $\leq 10^{-5} \text{ mbar l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , die vergleichbar mit Hochvakuum war. Während der Reaktion von 350-400 °C lag ein Druckunterschied von bis zu 12 bar zwischen den beiden Zonen vor. Aufgrund der mechanischen Beanspruchung der dünnen Membran durch den Druck wurden bei zwei von vier Testmodulen perforierte Metallfolien im direkten Kontakt zur Membran hinzugefügt. Nach der erfolgten Dehydrierung im Reaktor wurde der Einfluss dieser Stützstrukturen auf die Oberfläche und den Querschnitt der *Pd*-Membran im REM sichtbar gemacht.

In Abbildung 5.4(a) ist der Querschnitt des Membran-Moduls A zu sehen. Die Membran lag direkt auf der Katalysatorschüttung und wurde von den Säulen auf der Retentat-Seite und den Kanalstegen auf der Permeat-Seite in Position gehalten. Aufgrund des höheren Druckes in der Katalysatorschüttung wurde die dünne Membran in die Kanäle der Permeat-Seite gedrückt und bildete eine sichtbare Wölbung aus. Auch durch die chemische Expansion der Membran bei Kontakt mit  $H_2$  ist es zu Verformungen an der gesamten Membran gekommen. Durch die Einlagerung von  $H$  in das Gitter des Metalls nimmt das Volumen des Metalls zu [99]. Membran-Modul D enthielt perforierte Metallfolien zum Stützen der *Pd*-Membran. Die Durchbiegung der dünnen Membran in Abbildung 5.4(b) verringerte sich deutlich im Vergleich zu Membran-Modul A. Trotz hohem Reaktordruck von 13 bar war die Verformung nicht mehr sichtbar und es kann davon ausgegangen werden, dass die Stützstrukturen die *Pd*-Membran vor einer erhöhten mechanischen Beanspruchung bewahrten.

In Abbildung 5.5(a) ist die Oberfläche der Membran von Modul B nach der Reaktion und Regeneration dargestellt. Die Membranoberfläche war dem Katalysatorbett zugewandt, sodass im REM-Bild Katalysatorreste zu sehen sind. An der *Pd*-Membran fand durch den Kontakt mit  $H_2$  eine chemische Expansion statt, die zu Verformungen führte. Aufgrund der Druckdifferenz zwischen Retentat- und Permeat-Seite wurde die Membran in die Mikrokanäle gepresst und hat sich wie bei der Membran in Modul A entsprechend plastisch verformt.

Auch die Oberfläche von der Membran in Modul C mit integrierten Stützstrukturen in Abbildung 5.5(b) zeigte regelmäßige plastische Verformungen, insbesondere an den Stellen, wo sich die Löcher der angrenzenden Stützstruktur befanden. Die Deformation der dünnen Membran fiel im Vergleich zur Membran in Modul B ohne Stützstrukturen sichtbar geringer aus. Daher ermöglichten die Stützstrukturen höhere Druckdifferenzen an der dünnen *Pd*-Membran.

## 5.3. $H_2$ -Permeanz der Membran

Zur Ermittlung der charakteristischen Größen Permeanz und ideale Permselectivität wurden die Permeanzmessungen mit einem Einzelgas ( $H_2$  bzw.  $N_2$ ) an der Membran direkt nach der Aktivierung der Membran

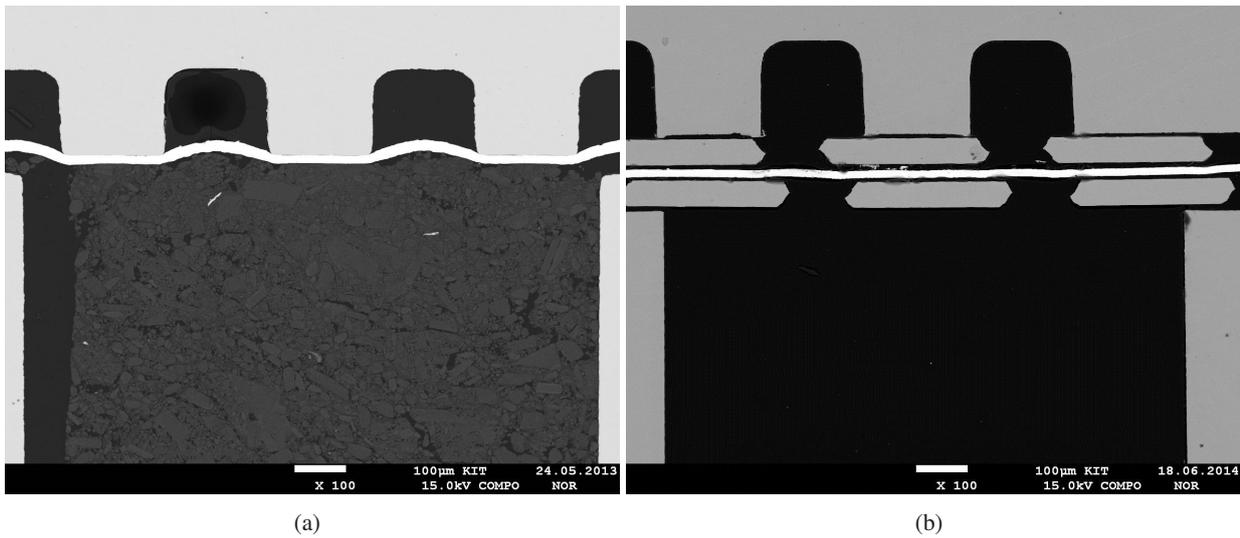


Abbildung 5.4.: REM: Querschnitt des mikrostrukturierten Membran-Testmoduls mit integrierter *Pd*-Membran nach der Reaktion. (a) Membran-Modul A ohne Stützstrukturen, Membran direkt angrenzend zur Katalysatorschüttung und (b) Membran-Modul D mit perforierten Metallfolien als Stützstrukturen. Die Katalysatorschüttung wurde bei der Probenpräparation von Membran-Modul D entfernt.

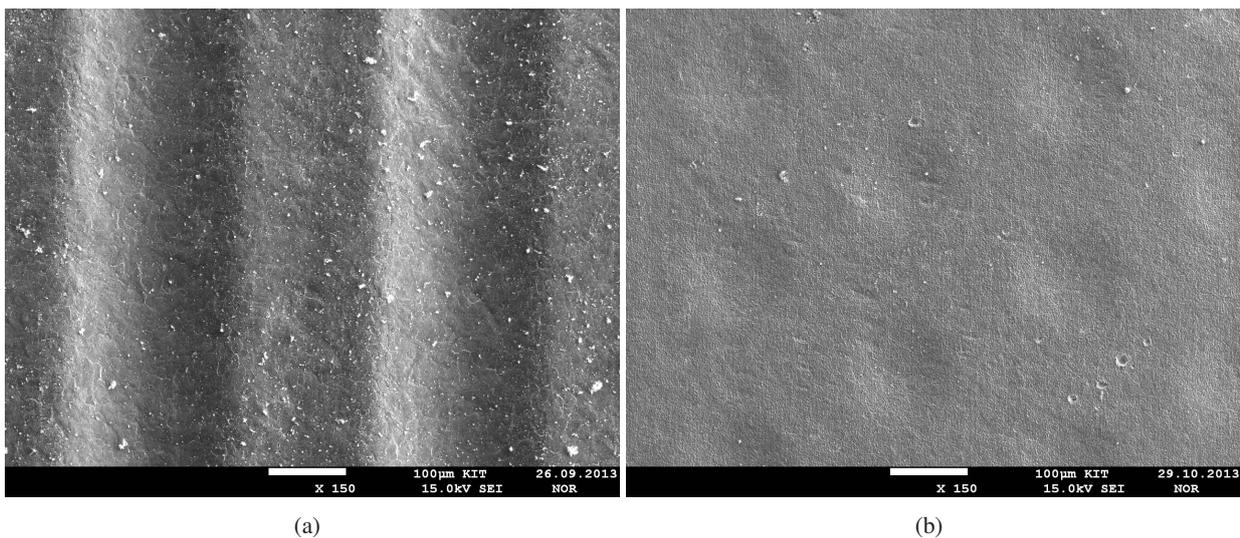


Abbildung 5.5.: REM: Der Reaktionszone zugewandte Seite der Membranoberfläche nach mehrmaliger Reaktion und Regeneration (a) Membran-Modul B ohne Stützstrukturen, (b) Membran-Modul C mit Stützstrukturen.

und der Reduzierung des Katalysators bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Nach dem Sievert'schen Gesetz in Gleichung 5.1 kann die Permeanz  $\pi$  und über den Zusammenhang nach Arrhenius in Gleichung 5.2 die Aktivierungsenergie der Permeation  $E_{a,p}$  bestimmt werden.

In Abbildung 5.6 ist die  $H_2$ -Flussdichte  $F_{H_2}$  durch die Membran von Modul A in Abhängigkeit der Differenz der Wurzel aus den  $H_2$ -Partialdrücken zwischen Retentat- und Permeat-Seite dargestellt. Bei jeder getesteten Temperatur nahm der  $H_2$ -Strom durch die Membran linear mit dem Druck zu. Nach dem Sievert'schen Gesetz ist eine Ausgleichsgerade durch den Ursprung zu erwarten. Die in Abbildung 5.6 dargestellten gestrichelten Linien treffen die Datenpunkte unzureichend, sodass von einem nicht erfüllten Sievert'schen Gesetz

mit dem Exponenten 0,5 ausgegangen werden kann. Aus Untersuchungen von Morreale et al. ist bekannt, dass der Exponent bei einem hohen Druck und einer hohen Temperatur einen Wert von 0,62 annimmt [164]. Aus der Beeinflussung der Oberflächenprozesse resultieren höhere Lösungs- und Diffusionskonstanten, zudem steigt der Exponent mit steigender Zahl von Membrandefekten an.

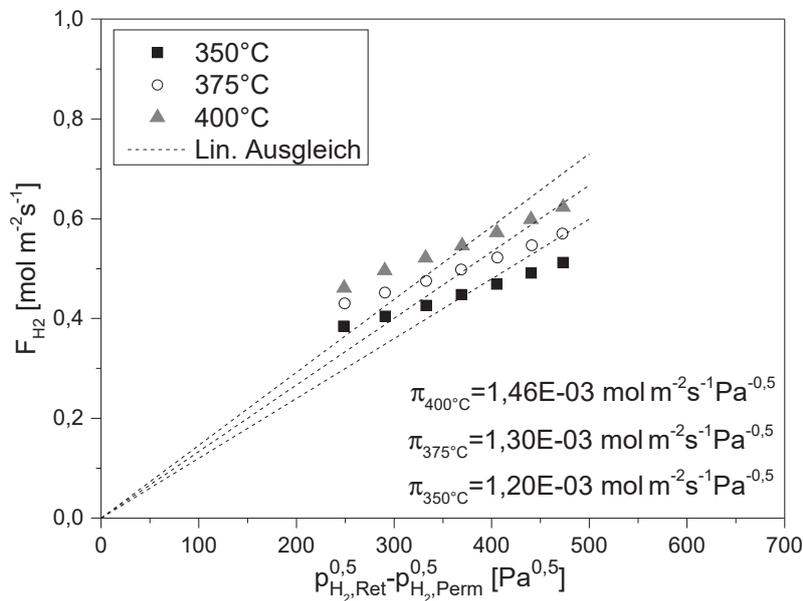


Abbildung 5.6.: Sieverts-Diagramm:  $H_2$ -Flussdichte  $F_{H_2}$  durch die Membran in Modul A bei drei verschiedenen Temperaturen als Funktion der Differenz der Wurzel aus den  $H_2$ -Partialdrücken zwischen Retentat- und Permeat-Seite,  $p_{H_2,Perm} = 1$  bar und  $p_{H_2,Ret} = 3,2; 3,7; 4,2; 4,7; 5,2; 5,7; 6,2$  bar.

Die in Abbildung 5.7 exemplarisch für  $350^\circ\text{C}$  dargestellten Permeanzmessungen der Membran-Module B, C und D stimmen sehr gut mit dem Sievert'schen Gesetz bei einem Exponenten von 0,5 überein. Das Bestimmtheitsmaß der Ausgleichsgeraden durch den Ursprung betrug  $\geq 0,96$ . Dieses Permeationsverhalten zeigte, dass der Transportmechanismus durch die Diffusion von  $H$  limitiert wird und mit Hilfe des Sievert'schen Gesetzes [163] beschrieben werden kann.

In den verschiedenen Modulen wurde jeweils eine  $Pd$ -Membran aus der gleichen Charge mit identischer Dicke eingesetzt. Aus diesem Grund wurde bei Membran-Modul A trotz der Abweichung vom Sievert'schen Gesetz die Permeanz  $\pi$  bestimmt und ist Abbildung 5.6 für drei verschiedene Temperaturen zu entnehmen. Mit steigender Temperatur nahm die Permeanz und somit die Diffusion von  $H$  durch die  $Pd$ -Membran zu. Bei  $350^\circ\text{C}$  wurde für Membran-Modul B die höchste Permeanz ermittelt (siehe Abbildung 5.7). Auch die Permeanz von Membran-Modul A ohne Stützstrukturen war größer im Vergleich zur Permeanz von Modul C bzw. D mit Stützstrukturen. Am geringsten fiel die Permeanz bei Membran-Modul C aus. Die Bestimmung der Permeanz bezog sich bei allen Membran-Modulen auf eine frei zugängliche Membranoberfläche  $A_{Membran,eff}$  von  $100\text{ mm}^2$ . In Tabelle 5.1 wurde bereits anhand des Faktors  $f_{Blech}$  eine Verringerung der freien Membranoberfläche durch die Stützstrukturen gezeigt. Auch die Unterschiede im direkten Vergleich der Permeanzen beruhen auf der beschränkten Erreichbarkeit der Membranoberfläche bei Membran-Modulen mit Stützstrukturen.

Tabelle 5.3 sind die Werte der Kenngrößen Aktivierungsenergie der Permeation  $E_{a,P}$  und Permeationsfaktor  $Q_{0,P}$  der  $12,5\ \mu\text{m}$  dünnen  $Pd$ -Membranen zu entnehmen. Bei Membran-Modul A sollte jedoch aufgrund

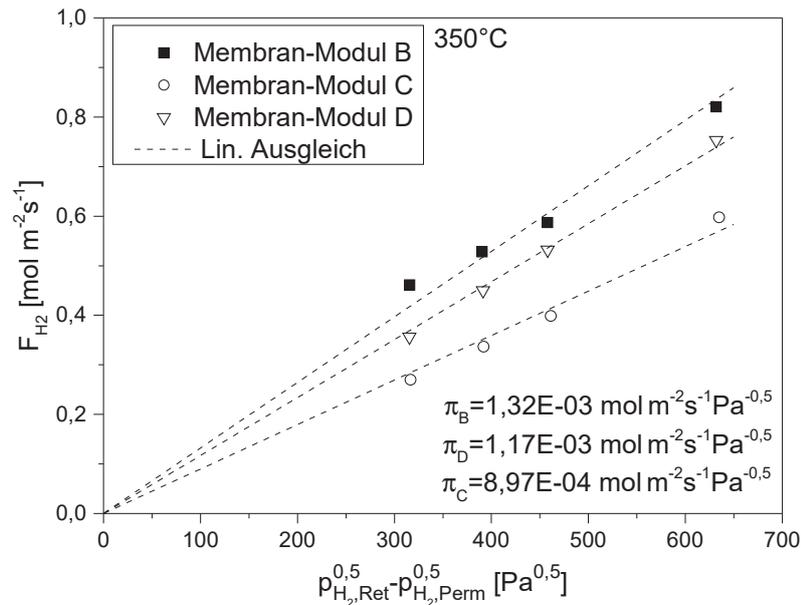


Abbildung 5.7.: Sieverts-Diagramm:  $H_2$ -Flussdichte  $F_{H_2}$  durch die Membran in Modul B, C und D bei  $350^\circ C$  als Funktion der Differenz der Wurzel aus den  $H_2$ -Partialdrücken zwischen Retentat- und Permeat-Seite, Membran-Modul C und D mit Stützstrukturen,  $p_{H_2,Perm} = 1$  bar und  $p_{H_2,Ret} = 4; 5; 6; 9$  bar.

der Abweichung der Ausgleichsgeraden in Abbildung 5.6 bei einem hohen Druck berücksichtigt werden, dass es sich um Näherungswerte handelt. Die Aktivierungsenergie der Membran in Modul B und D lag im Bereich von  $15000 J mol^{-1}$  und war vergleichbar mit Literaturdaten [12], während der Wert von der Membran in Modul C mit  $26728 J mol^{-1}$  wesentlich höher lag. Auch der Permeationsfaktor von Membran-Modul C wich von der Größenordnung des Literaturwertes ab. Möglicherweise kam es zu Abweichungen der Aktivierung der Membran im Modul C im Vorfeld der Permeanzmessungen. Bei einer Temperatur  $\leq 300^\circ C$  kann das Metall in mehreren Phasen nebeneinander vorliegen. Dieser Fall sollte stets vermieden werden, um eine Wasserstoffversprödung der Membran auszuschließen [99]. Die übrigen ermittelten Permeationsfaktoren lagen in der Größenordnung von  $10^{-7} mol m^{-1} s^{-1} Pa^{-0.5}$  und waren mit dem Wert aus Böltken et al. vergleichbar, der sich ebenfalls auf eine freie Membranoberfläche von  $100 mm^2$  bezog [12]. Aus den hohen Werten der idealen Permeabilität  $S_{Membran}$  in Tabelle 5.3 wurde geschlossen, dass der  $H_2$ -Strom im Vergleich zum  $N_2$ -Strom durch die Membran wesentlich größer ausfiel. Daher lagen die Membranen im Testmodul ohne Defekte vor und es trat keine Leckage nach der Integration in den Reaktor durch Laserschweißen auf. Mit einer hohen Permeabilität der  $Pd$ -Membran war die Abtrennung von hochreinem  $H_2$  aus der Reaktionszone möglich.

#### 5.4. Desaktivierung im mikrostrukturierten Membranreaktor

Die Desaktivierung des Katalysators wurde im Membran-Testmodul unter Reaktionsbedingungen geprüft. Als Folge der Desaktivierung kann es neben der Bildung von Koks auf der Katalysatoroberfläche zu Koksablagerungen auf der Membranoberfläche kommen, daher wurde die Membran nach der Reaktion in der  $\mu$ -Sonde mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDS) analysiert. Der Schwerpunkt der Untersuchungen wurde auf das Zusammenspiel von Dehydrierungsreaktion und in-situ  $H_2$ -Abtrennung mittels  $Pd$ -Membran gelegt. In Experimenten wurde der Einfluss der verschiedenen Betriebsparameter getestet.

Tabelle 5.3.: Eigenschaften der *Pd*-Membranen vor der ersten Dehydrierung:  $H_2$ -Permeabilität  $Q$  bei  $\vartheta = 350\text{ }^\circ\text{C}$  und  $p_{Ret} = 9\text{ bar}$ , Aktivierungsenergie der Permeation  $E_{a,P}$ , Permeationsfaktor  $Q_{0,P}$  und ideale  $H_2/N_2$ -Permeabilität  $S_{Membran}$ .

Bezeichnung	$Q_{0,P}$ $\text{mol m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-0,5}$	$E_{a,P}$ $\text{J mol}^{-1}$	$Q$ (350 °C) $\text{mol m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-0,5}$	$S_{Membran}$
-	-	-	-	-
Membran-Modul A	$(2,16 \cdot 10^{-7})$	(13818)	$(1,50 \cdot 10^{-8})$	$\infty$
Membran-Modul B	$2,80 \cdot 10^{-7}$	14643	$1,66 \cdot 10^{-8}$	$\geq 3000$
Membran-Modul C	$1,95 \cdot 10^{-6}$	26728	$1,12 \cdot 10^{-8}$	$\geq 25000$
Membran-Modul D	$3,70 \cdot 10^{-7}$	16745	$1,46 \cdot 10^{-8}$	$\geq 85000$
Böltken et al. [12]	$2,59 \cdot 10^{-7}$	14600	$1,56 \cdot 10^{-8}$	$\geq 30000$

Anhand der experimentellen Daten wurden die *MCH*-Umsätze bestimmt und mit den berechneten Umsätzen im thermodynamischen Gleichgewicht verglichen. Nach einer Langzeitstudie zur Desaktivierung wurde der Katalysator mehrfach regeneriert. Um einen Einfluss der Katalysatorregeneration auf die Stabilität der Membran festzustellen, wurden Permeanzmessungen durchgeführt und die Membranoberfläche nach der Reaktion im REM analysiert.

In den folgenden Diagrammen wurden stets die *MCH*-Umsätze in der Reaktionszone über der Zeit direkt neben dem  $H_2$ -Abtrenngrad  $\varphi_{H_2}$  über der Zeit dargestellt, da die  $H_2$ -Abtrennung direkten Einfluss auf das thermodynamische Gleichgewicht und somit die Höhe der *MCH*-Umsätze hat.

#### 5.4.1. Einfluss der in-situ $H_2$ -Abtrennung auf den Katalysator

In Abbildung 5.8(a) sind die Umsätze über einen Zeitraum von 1600 *min* der Membran-Module B, C und D bei 350 °C und 9 bar zu sehen. Die Umsätze von Membran-Modul A wurden im Diagramm nicht erfasst, da diese bei 400 °C eingesetzt wurde. Die *MCH*-Umsätze lagen stets über dem Umsatz im thermodynamischen Gleichgewicht  $X_{GGW}$ , der ohne  $H_2$ -Abtrennung unter Berücksichtigung von  $K_{GGW}$  (Gleichung 2.7) berechnet wurde. Durch die Integration einer Membran in das Testmodul wurde im Vergleich zu einem Reaktor ohne Membran bis zu 17 % mehr Umsatz erzielt. Die in-situ  $H_2$ -Abtrennung durch die Membran hat das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion zur Produktseite hin verschoben. Umsatz und  $H_2$ -Abtrennung verstärkten sich, indem ein größerer  $H_2$ -Abtrenngrad die Gleichgewichtsbedingungen noch stärker zur Produktseite verschob und somit für höhere Umsätze sorgte.

Die Desaktivierung des Katalysators fiel in sämtlichen getesteten Membran-Modulen geringer als erwartet aus. Der Umsatz von Membran-Modul C in Abbildung 5.8(a) nahm innerhalb von 1600 *min* mit einer konstanten Geschwindigkeit um 5 % ab. Aufgrund des hohen  $H_2$ -Partialdrucks und dem Betrieb ohne Spülgas auf der Permeat-Seite diffundierte  $H_2$  am Reaktoreingang zurück durch die Membran auf die Retentat-Seite. Daher wurde die Desaktivierung im Membran-Modul durch  $H_2$  in der Reaktionszone gehemmt.

Der  $H_2$ -Abtrenngrad der *Pd*-Membran in Abbildung 5.8(b) verlief im Bereich von 250-1600 *min* nahezu konstant. Daher wurde die Abtrennfunktion der Membran vermutlich nicht durch Koksbildung beeinflusst, welche den Katalysator desaktivierte. *Pd* kann ebenfalls als Katalysator für die Dehydrierung von *MCH* genutzt werden, jedoch ist die Fläche des porösen *Pt*-Katalysators im Vergleich zur glatten Oberfläche der *Pd*-Membran wesentlich größer. Daher wurde die katalytische Aktivität der *Pd*-Membran vernachlässigt. Im Vergleich zum theoretisch möglichen Abtrenngrad lag der  $H_2$ -Abtrenngrad in Abbildung 5.8(b) mit ca. 23 % (Membran-Modul C) auf einem geringen Niveau. Dieser könnte einen Wert von bis zu 89 % annehmen un-

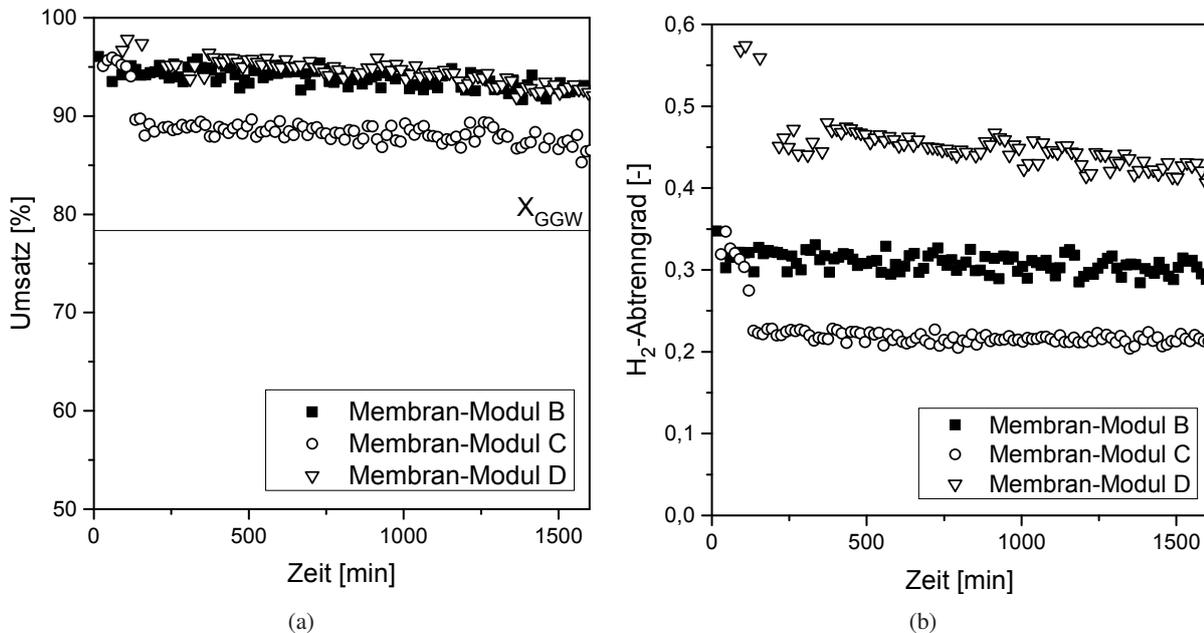


Abbildung 5.8.: (a) Umsatz und (b)  $H_2$ -Abtrenngrad von Membran-Modul B, C und D in Abhängigkeit von der Zeit: Einfluss der Stützstrukturen im Membranbauteil (Membran-Modul C und D mit Stützstrukturen) und verändertes  $A_{Membran}/m_{Kat}$ -Verhältnis (Membran-Modul D mit geringster  $m_{Kat}$ ),  $\vartheta = 350^\circ C$ ,  $p_{Ret} = 9\text{ bar}$ ,  $\tau_{mod} = 250\text{ kg s m}^{-3}$ , ohne Spülgas.

ter den gegebenen Randbedingungen  $MCH$ -Eduktstrom von  $70\text{ Mol-\%}$ , ohne Spülgas und Reaktionsdruck von  $13\text{ bar}$ . Der dann resultierende  $H_2$ -Partialdruck auf der Retentat-Seite betrüge ca.  $1\text{ bar}$  und entspräche somit dem Druck auf der Permeat-Seite  $p_{Perm}$ .

Die Desaktivierung des Katalysators fand in den verschiedenen getesteten Reaktortypen mit einer unterschiedlichen Geschwindigkeit statt, in Abbildung 5.9 sind die entsprechenden  $MCH$ -Umsätze in Abhängigkeit von der Zeit zu sehen. Die Umsätze im mikrostrukturierten Klemmreaktor bei  $9\text{ bar}$  und  $400^\circ C$  lagen deutlich unterhalb des thermodynamischen Gleichgewichtes und nahmen innerhalb von  $1000\text{ min}$  um ca.  $35\%$  ab. Die Desaktivierung im rückvermischten Kreislaufreaktor bei  $1\text{ bar}$  und ca.  $350^\circ C$  war mit einem Rückgang des Umsatzes von  $10\%$  wesentlich geringer (siehe Abschnitt 4.4). Am kleinsten fiel die Desaktivierungsgeschwindigkeit im mikrostrukturierten Membranreaktor bei  $9\text{ bar}$  und  $350^\circ C$  aus. Aufgrund der in-situ Abtrennung von  $H_2$  lagen die Umsätze auf einem konstanten Niveau oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichtes. Mit der Integration einer Membran in das Testmodul konnten somit wesentlich günstigere Reaktionsbedingungen geschaffen werden, die zu einer geringeren Verkokung des Katalysators und einem konstanten  $MCH$ -Umsatz führten.

Nach der Reaktion im Membran-Testmodul wurden Koksablagerungen auf der Membranoberfläche in der  $\mu$ -Sonde mit Hilfe der EDS analysiert. In Tabelle 5.4 sind die Zusammensetzungen der Messstellen aufgeführt. Alle Proben bestanden hauptsächlich aus  $Pd$  mit einem Anteil  $\geq 94\text{ Gew.-\%}$ . Auf den Membranen in Membran-Modul B und C wurden  $C$ -Anteile von ca.  $5,5\text{ Gew.-\%}$  nachgewiesen. Die beiden Membranen waren stärker verkocht im Vergleich zur Membran in Membran-Modul D a) mit einem  $C$ -Anteil von  $2,5\text{ Gew.-\%}$ . An einer weiteren Messstelle von der Membran in Membran-Modul D b) wurde neben dem Membranmaterial  $Pd$  auch  $Al$  und  $O$  analysiert. Da die Membran im direkten Kontakt zur Katalysatorschüttung stand, wurde an der Membranoberfläche Katalysorträger aus  $Al_2O_3$  nachgewiesen. Trotz der geringen Verkokung

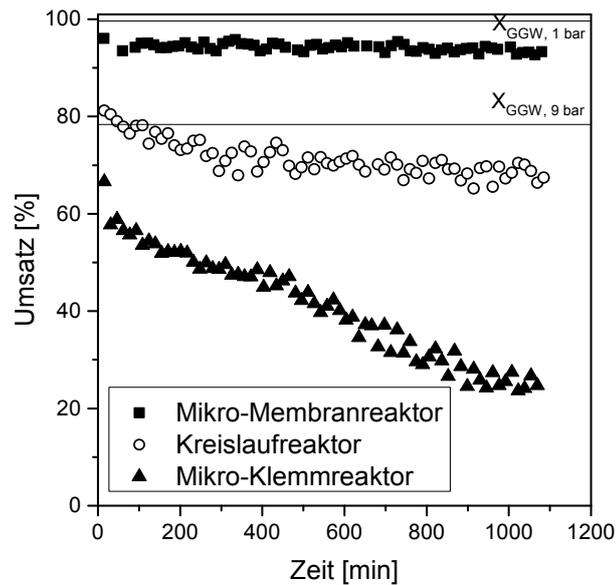


Abbildung 5.9.: Vergleich der Desaktivierung unter verschiedenen Bedingungen in unterschiedlichen Reaktortypen bei  $\tau_{mod} = 250 \text{ kg s m}^{-3}$  und mit 70 Mol-% MCH im Eduktstrom. Mikrostrukturierter Membranreaktor (Membran-Modul B) bei  $\vartheta = 350^\circ\text{C}$ ,  $p_{Ret} = 9 \text{ bar}$  und Kat 2 als Pulver,  $X_{GGW,350^\circ\text{C},9\text{bar}} = 78,4 \%$ ; Kreislaufreaktor Typ Berty bei  $\vartheta = 348^\circ\text{C}$ ,  $p = 1 \text{ bar}$  und Kat 2 als Pulver,  $X_{GGW,348^\circ\text{C},1\text{bar}} = 99,9 \%$ ; mikrostrukturierter Klemmreaktor bei  $\vartheta = 400^\circ\text{C}$ ,  $p = 9 \text{ bar}$  und Kat 2 als Schicht,  $X_{GGW,400^\circ\text{C},9\text{bar}} = 98,5 \%$ .

des Katalysators wurde ein nahezu konstanter MCH-Umsatz im Membran-Modul erzielt. Daher wirkte sich die Integration einer Membran in das Testmodul mit der einhergehenden (Rück-)Diffusion von  $H$  hemmend auf die Koksbildung aus.

Tabelle 5.4.: EDS-Analyse auf der Membranoberfläche (Retentat-Seite) nach der Reaktion.

Bezeichnung	C	O	Pd	Al
-	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Membran-Modul B	5,54	0,56	93,90	-
Membran-Modul C	5,49	-	94,51	-
Membran-Modul D a)	2,53	-	97,47	-
Membran-Modul D b)	2,54	8,77	86,27	2,42

In Abbildung 5.8(a) ist zusätzlich der Einfluss der Stützstrukturen auf die Reaktion zu sehen. In Membran-Modul B ohne Stützstrukturen wurden um 5 % höhere Umsätze erzielt im Vergleich zum Membran-Modul C mit integrierten Stützstrukturen. Bei einer identischen Verweilzeit von  $250 \text{ kg s m}^{-3}$ , die eine geringere Katalysatormasse in Tabelle 5.1 von Membran-Modul C berücksichtigt, konnten die verschiedenen Umsatzniveaus nur über den Unterschied der  $H_2$ -Abtrenngrade erklärt werden. Die Verwendung von Stützstrukturen im Reaktor reduzierte die frei zugängliche Membranoberfläche  $A_{Membran,eff}$  (siehe Tabelle 5.1). Der  $H_2$ -Abtrenngrad von der Membran in Modul C war im Vergleich zur Membran in Modul B um ca. 10 % geringer. Daher wurden die Gleichgewichtsbedingungen für die Reaktion durch den kleineren  $H_2$ -Abtrenngrad zur Eduktseite hin verschoben. Die durch die Stützstrukturen bedingte eingeschränkte Erreichbarkeit der Membranoberfläche ist der Grund für den geringeren  $H_2$ -Abtrenngrad und dem daraus folgenden geringe-

ren *MCH*-Umsatz von Membran-Modul C. Wie bereits in Kapitel 5.2 gezeigt wurde, ist die Integration von Stützstrukturen in den Reaktor trotzdem vorteilhaft, da die mechanische Beanspruchung der Membran wesentlich verringert und somit die Druckbeanspruchung der Membran erhöht wird.

Der  $H_2$ -Abtrenngrad von Membran-Modul C in Abbildung 5.8(b) lag mit ca. 23 % auf einem geringen Niveau und mit der vorhandenen Membranfläche  $A_{Membran}$  war es nur möglich, einen kleinen Teil des  $H_2$  aus der Reaktionszone abzutrennen. Daher wurde für einen höheren  $H_2$ -Abtrenngrad das Verhältnis von Membranoberfläche zu Katalysatormasse  $A_{Membran}/m_{Kat}$  vergrößert. Bei konstanten Abmessungen des Membran-Testmoduls wurde die Katalysatormasse um die Hälfte verringert, indem der Katalysator im Membran-Modul D mit inertem  $Al_2O_3$ -Pulver vermischt wurde. Mit der geringeren Katalysatormasse ging bei gleich bleibender Verweilzeit eine Verkleinerung des Durchsatzes einher. In Abbildung 5.8(b) ist ein deutlich höherer  $H_2$ -Abtrenngrad von Membran-Modul D im Vergleich zu Membran-Modul C zu sehen. Obwohl nur die Hälfte des Katalysators verwendet wurde, konnte ein nahezu doppelt so großer  $H_2$ -Abtrenngrad erzielt werden. In Abbildung 5.8(a) war der *MCH*-Umsatzgrad von Membran-Modul D im Vergleich zu Membran-Modul C ebenfalls höher, obwohl weniger Katalysator im Reaktor war. Der größere Umsatzgrad lässt sich mit der Verschiebung des Gleichgewichtes zur Produktseite hin erklären, die aus dem größeren  $H_2$ -Abtrenngrad resultierte.

### 5.4.2. Variation der Betriebsparameter

Der Umsatz im thermodynamischen Gleichgewicht  $X_{GGW}$  in Abbildung 2.5(a) steigt bei einem konstanten Druck von 1 bar mit der Temperatur an, da es sich bei der Dehydrierung um eine endotherme Reaktion handelt. Bei einem höheren konstanten Druck von 9 bar nimmt  $X_{GGW}$  von 78,4 % bei 350 °C auf bis zu 98,5 % bei 400 °C zu. Die experimentell ermittelten *MCH*-Umsätze in Abbildung 5.10(a) lagen zu Beginn der Reaktion über dem Umsatz im thermodynamischen Gleichgewicht aufgrund der Verschiebung des Gleichgewichtes zur Produktseite hin durch die in-situ  $H_2$ -Abtrennung. Insbesondere bei 400 °C desaktivierte der Katalysator mit der Zeit und führte zu einem Rückgang des Umsatzes von ca. 6 % nach 2500 min. Bei den niedrigeren Temperaturen war eine geringere Abnahme der Umsätze zu beobachten. Insgesamt zeigte der Einfluss der Temperatur einen geringen Effekt auf den  $H_2$ -Abtrenngrad (siehe Abbildung 5.10(b)), obwohl die Permeabilität  $Q$  in Gleichung 5.2 von der Temperatur abhängt. Der  $H_2$ -Abtrenngrad war nahezu konstant über 2500 min und lag bei allen Temperaturen bei ca. 32 %. Trotz unterschiedlicher Temperaturen blieb der  $H_2$ -Partialdruck nahezu konstant und die  $H_2$ -Abtrenngrade lagen auf dem gleichen Niveau.

Der Einfluss des Druckes wurde in Membran-Modul C getestet, welches die geringste Permeabilität  $Q$  in Tabelle 5.3 zeigte. Prinzipiell ist ein höherer Reaktionsdruck nicht vorteilhaft für die volumenvergrößernde Dehydrierung, da sich in Abbildung 2.5(b) nach dem Gesetz von Le Chatelier das thermodynamische Gleichgewicht zur Eduktseite hin verschiebt. Daher nimmt bei 350 °C der theoretisch berechnete Umsatz im Gleichgewicht  $X_{GGW}$  von 78,4 % bei 9 bar auf 61,7 % bei 13 bar ab. Auch der experimentelle Umsatz im Membran-Modul in Abbildung 5.11(a) nahm mit einem höheren Druck ab und blieb über 2500 min nahezu konstant. Der  $H_2$ -Abtrenngrad in Abbildung 5.11(b) war ebenfalls konstant über die Zeit und nahm mit einem höheren Druck zu. Dieser höhere Druck erhöht die Triebkraft für die Diffusion von  $H$  durch die Membran, sodass der höhere  $H_2$ -Abtrenngrad beim Druck von 13 bar einen höheren Umsatz zur Folge hatte. Die experimentellen Umsätze von 9 und 11 bar blieben unter dem Umsatz im Gleichgewicht  $X_{GGW}$ . Bei einem Druck von 13 bar wurde der  $H_2$ -Abtrenngrad erhöht und der experimentelle Umsatz lag schließlich wieder über dem Wert von  $X_{GGW}$ . Mit zunehmendem Reaktionsdruck wird die Triebkraft der Diffusion von  $H$  durch

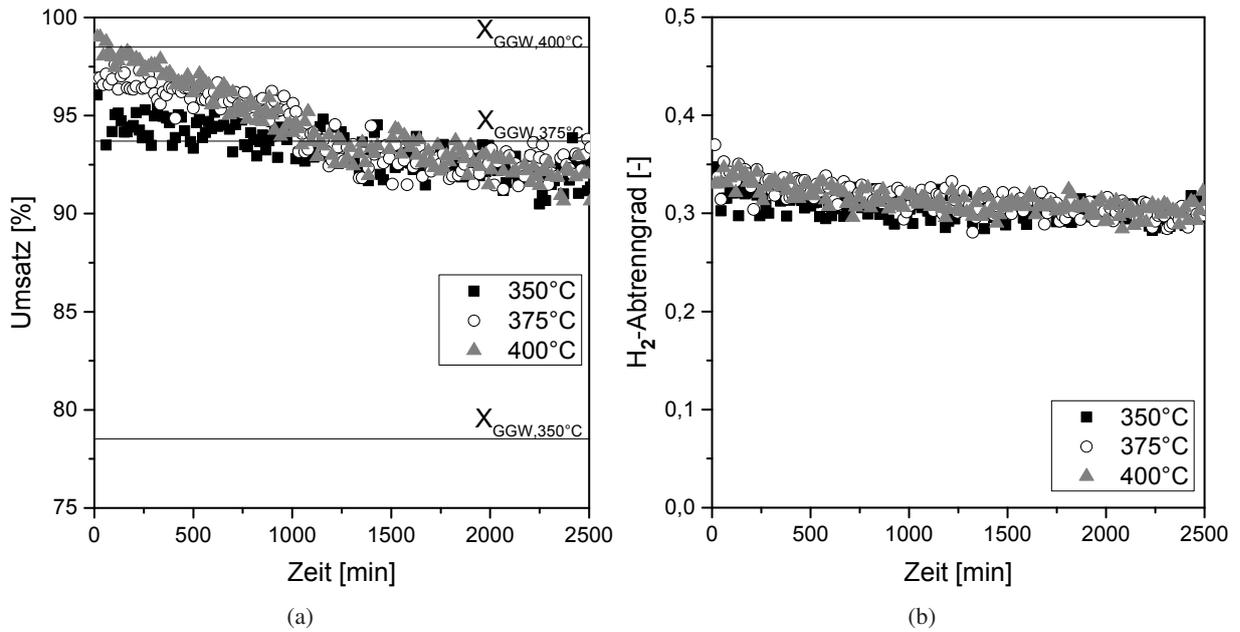


Abbildung 5.10.: Einfluss der Temperatur auf (a) den Umsatz und (b) den  $H_2$ -Abtrenngrad in Abhängigkeit von der Zeit. Membran-Modul B,  $p_{Ret} = 9 \text{ bar}$ ,  $\tau_{mod} = 250 \text{ kg sm}^{-3}$ , ohne Spülgas.

die Membran erhöht, daher ist für den Abtrennprozess im Membranreaktor ein höherer Reaktionsdruck von Vorteil.

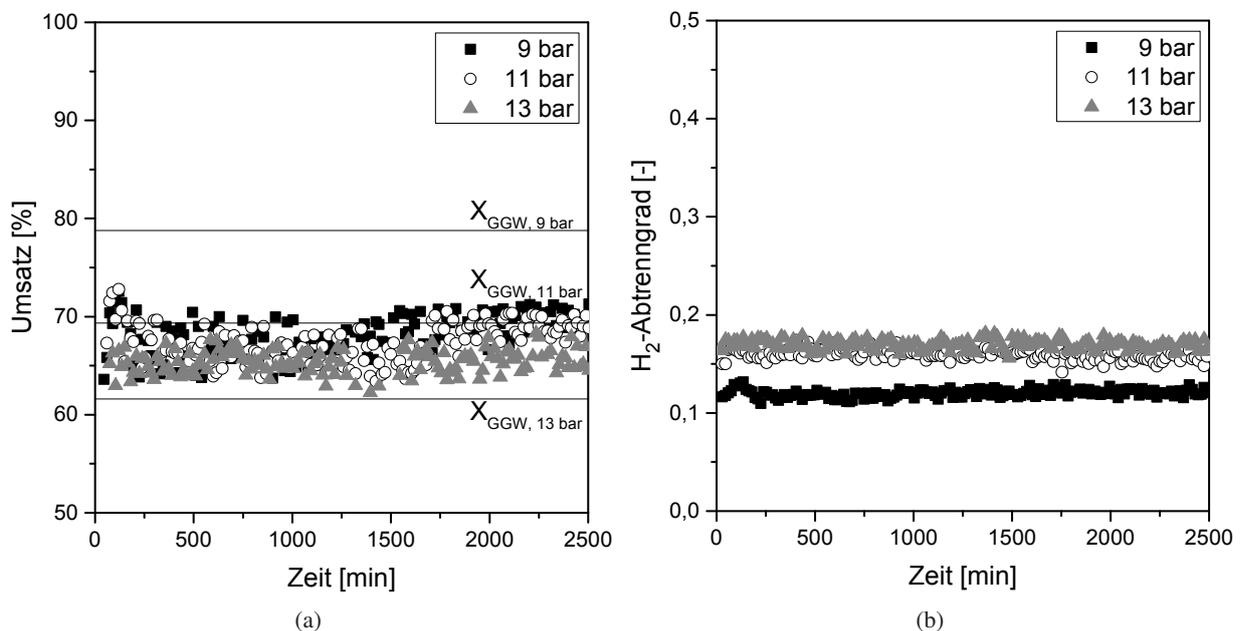


Abbildung 5.11.: Einfluss des Druckes in der Reaktionszone auf (a) den Umsatz und (b) den  $H_2$ -Abtrenngrad in Abhängigkeit von der Zeit. Membran-Modul C,  $\vartheta = 350^\circ C$ ,  $\tau_{mod} = 125 \text{ kg sm}^{-3}$ , ohne Spülgas.

Die Verweilzeit wurde im Membran-Modul C von 125 auf  $250 \text{ kg sm}^{-3}$  erhöht. Das thermodynamische Gleichgewicht wird durch die Verweilzeit nicht beeinflusst und der Umsatz im Gleichgewicht  $X_{GGW}$  betrug 78,4 % bei 9 bar und  $350^\circ C$ . Der experimentelle Umsatz (siehe Abbildung 5.12(a)) nahm mit höherer

Verweilzeit, d.h. einem geringeren  $MCH$ -Eduktstrom, zu. Der  $H_2$ -Abtrenngrad (siehe Abbildung 5.12(b)) wurde ebenfalls mit höherer Verweilzeit größer und blieb konstant über die Zeit. Mit steigender Verweilzeit nimmt der  $H_2$ -Partialdruck auf der Retentat-Seite zu und begünstigt die  $H_2$ -Abtrennung. Daher wurde mit einer größeren Verweilzeit der  $H_2$ -Abtrenngrad erhöht, der wiederum einen positiven Effekt auf den  $MCH$ -Umsatz hatte.

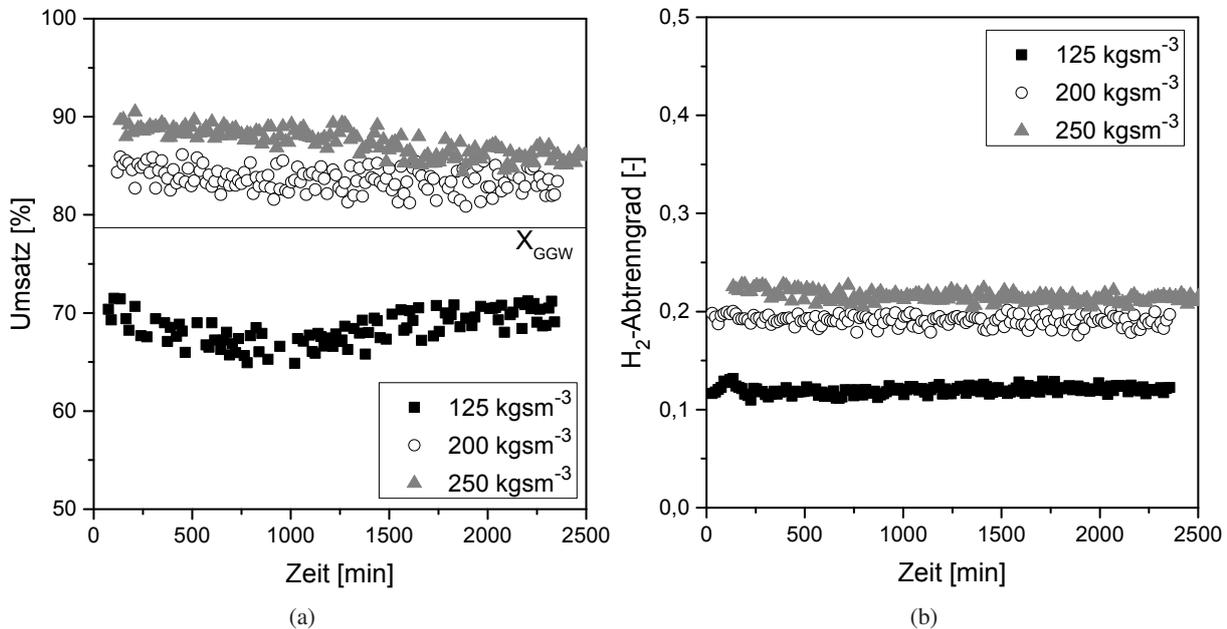


Abbildung 5.12.: Einfluss der Verweilzeit auf (a) den Umsatz und (b) den  $H_2$ -Abtrenngrad in Abhängigkeit von der Zeit. Membran-Modul C,  $\vartheta = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{Ret} = 9 \text{ bar}$ , ohne Spülgas.

Die Zusammensetzung des Eduktstromes  $MCH/N_2$  wurde zwischen 30/70 und 70/30  $Mol\text{-}\%/Mol\text{-}\%$  variiert. Der Umsatz im thermodynamischen Gleichgewicht  $X_{GGW}$  (siehe Abbildung 5.13(a)) nimmt mit einem geringeren  $MCH$ -Anteil im Eduktstrom zu. Die experimentell gemessenen  $MCH$ -Umsätze mit einem  $MCH/N_2$ -Verhältnis von 50/50 und 70/30 lagen erneut über dem Umsatz im thermodynamischen Gleichgewicht, während die Umsätze des  $MCH$ -armen Eduktstromes den Wert von  $X_{GGW,30/70}$  nicht erreichten. Der  $H_2$ -Abtrenngrad (siehe Abbildung 5.13(b)) stieg mit dem  $MCH$ -Anteil im Eduktstrom an. Im  $MCH$ -reichen Eduktstrom wird die treibende Kraft für die Diffusion von  $H$  durch die Membran, der  $H_2$ -Partialdruck, begünstigt. Mit dem höheren  $H_2$ -Partialdruck wurde das Gleichgewicht stärker durch die in-situ  $H_2$ -Abtrennung zur Produktseite verschoben. Daher lagen die  $MCH$ -Umsätze des  $MCH$ -reichen Eduktstromes über dem Wert von  $X_{GGW,70/30}$ , während die Beeinflussung des thermodynamischen Gleichgewichtes beim  $MCH/N_2$ -Verhältnis von 30/70 am geringsten ausfiel und daraus die geringere Erhöhung der  $MCH$ -Umsätze resultierte.

### Langzeitstudie der Desaktivierung

In Abbildung 5.14(a) ist der  $MCH$ -Umsatz über einen Zeitraum von 17000  $min$  dargestellt. Der Katalysator desaktivierte bei  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  im Membran-Modul A nahezu vollständig und der Umsatz nahm um 90 % ab. Die Desaktivierungsstudie setzte sich aus mehreren Experimenten zusammen, die jeweils über Nacht durch eine Spülung der Reaktionszone mit  $N_2$  bzw. der Abtrennzone mit  $H_2$  unterbrochen wurde. Zu Beginn ei-

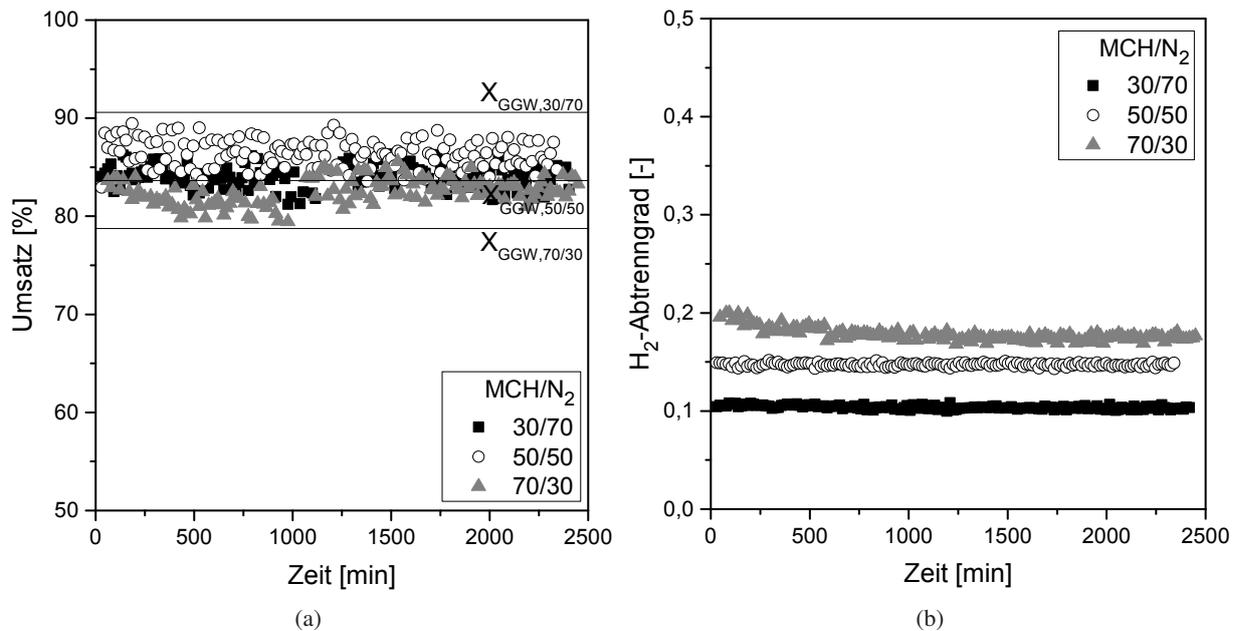


Abbildung 5.13.: Einfluss der Verdünnung des Eduktstromes mit  $N_2$  auf (a) den Umsatz und (b) den  $H_2$ -Abtrenngrad in Abhängigkeit von der Zeit. Membran-Modul C,  $\vartheta = 350\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{Ret} = 9\text{ bar}$ ,  $\tau_{mod} = 250\text{ kg sm}^{-3}$ , ohne Spülgas.

nes Experimentes lag der  $MCH$ -Umsatz meist über dem Niveau der vorangegangenen Messung. Auch der  $H_2$ -Abtrenngrad in Abbildung 5.14(b) nahm direkt nach der Zwischenspülung zu. Die  $N_2$ -Zwischenspülung befreite vermutlich aktive Zentren des Katalysators von adsorbierten Hemmstoffen. Wie bereits in Kapitel 4.3.1 festgestellt wurde, bewirkte die Zwischenspülung eine kurzzeitige Entfernung von Koksvorläufern von der Katalysatoroberfläche; langfristig desaktivierte der Katalysator jedoch vollständig.

Die Versuchsreihe wurde mit der Dosierung von  $N_2$  als Spülgas auf der Permeat-Seite gestartet und ab dem vierten Experiment nach  $7300\text{ min}$  gestoppt. Das Spülgas erhöht die Triebkraft der Diffusion von  $H$  durch die Membran, sodass durch seinen Einsatz der Effekt auf den Umsatz verifiziert werden konnte. Für die praktische Anwendung im Rahmen des LORC-Systems ist die Dosierung von Spülgas keine Option: Die zusätzliche Bereitstellung wirkt sich negativ auf die Effizienz des LORC-Systems aus, daher wurden in dieser Arbeit die meisten Untersuchungen des Membran-Testmoduls ohne Spülgas durchgeführt. In Abbildung 5.14(b) ist der positive Einfluss von Spülgas auf den  $H_2$ -Abtrenngrad deutlich zu erkennen: Der  $H_2$ -Abtrenngrad nahm um 14 % ab, nachdem auf der Permeat-Seite der diffundierte Wasserstoff nicht mehr von der Membranoberfläche vom Spülgas abgelöst und mitgeführt wurde. Der geringere  $H_2$ -Abtrenngrad führte zu kleineren  $MCH$ -Umsätzen (siehe Abbildung 5.14(a)). Mit Hilfe von Spülgas auf der Permeat-Seite sind deutlich höhere Umsätze im Membran-Testmodul möglich.

### 5.4.3. Einfluss der Regeneration des Katalysators auf die Membran

Die Regeneration des  $Pt/Al_2O_3$ -Katalysators Kat 2 wurde im Membran-Modul A mehrmals durchgeführt. Nach der nahezu vollständigen Desaktivierung des Katalysators in Abbildung 5.14(a) nach einer Zeit von ca.  $17000\text{ min}$  bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  und  $9\text{ bar}$  wurde dieser mit Hilfe einer Oxidation und einer Reduktion bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  regeneriert. Diese Regeneration wurde zwei Mal nach jeweils  $5000\text{ min}$  wiederholt. Die Stabilität der Membran wurde anhand von Permeanzmessungen mit reinem  $H_2$  bzw.  $N_2$  nach jedem Regenerationsschritt überprüft.

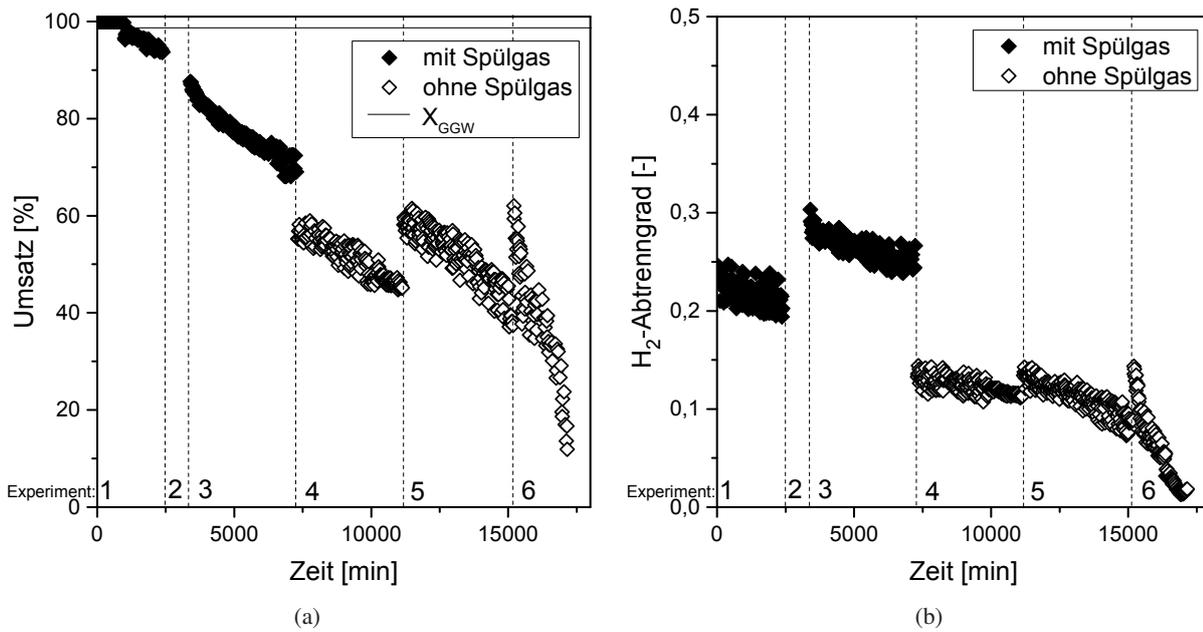


Abbildung 5.14.: Einfluss von Spülgas auf (a) den Umsatz und (b) den  $H_2$ -Abtrenngrad in Abhängigkeit von der Zeit. Langzeitstudie der Desaktivierung des Katalysators. Membran-Modul A,  $\vartheta = 400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{Ret} = 9\text{ bar}$ ,  $\tau_{mod} = 250\text{ kg s m}^{-3}$ .

Die experimentellen  $MCH$ -Umsätze sind in Abbildung 5.15(a) zu sehen. Zu Beginn der Reaktion startete der  $MCH$ -Umsatz jeweils auf einem hohen Niveau. Mit zunehmender Reaktorlaufzeit wurde ein sinkender Umsatz beobachtet, weil der Katalysator desaktiviert wurde. Auch der  $H_2$ -Abtrenngrad in Abbildung 5.15(b) wurde mit zunehmender Reaktorlaufzeit geringer, da der  $H_2$ -Partialdruck auf der Retentat-Seite abnahm. Bei den hohen Temperaturen von  $400\text{ }^\circ\text{C}$  wurde eine geringe Abnahme des  $H_2$ -Abtrenngrades nach jedem Regenerationsschritt beobachtet. Möglicherweise ging im Zuge der Verkokung des Katalysators auch ein Teil der wirksamen Membranoberfläche verloren, weil die Abtrennung von  $H_2$  den Anstieg des  $H_2$ -Partialdruckes auf der Retentat-Seite verzögerte. Insgesamt wurde die Regeneration des Katalysators im Membran-Modul erfolgreich durchgeführt und es wurde nach einem Regenerationsschritt stets das hohe Anfangsniveau der Umsätze erzielt.

Mit Hilfe der  $H_2$ - und  $N_2$ -Permeanzmessungen nach jedem Regenerationsschritt wurde der Einfluss der Regenerationsparameter auf die Stabilität der Membran untersucht. Die Abtrennfunktion der Membran wird durch die Kenngröße der idealen Permselectivität  $S_{Membran}$  in Tabelle 5.5 angegeben. Nach mehrmaliger Regeneration gelangte ein kleiner Teil des Produktgases durch Defekte an der Membran auf die Permeat-Seite. Diese geringen Änderungen der Stoffströme wurden bei der Berechnung des Umsatzes vernachlässigt.

In Membran-Modul A war die Permselectivität der frisch aktivierten Membran quasi unendlich und nahm auf einen Wert von 130 nach der ersten Regeneration ab. Diese Abnahme wurde von einem größeren  $N_2$ -Strom durch die Membran verursacht. In Abbildung 5.16(a) ist der steigende  $N_2$ -Strom nach jedem Regenerationsschritt zu sehen, der auf eine zunehmende Leckage der Membran hinweist. In der dünnen  $Pd$ -Membran hatten sich möglicherweise kleine Löcher beim Oxidieren gebildet. Die  $H_2$ -Permeation durch die Membran in Abbildung 5.16(a) wurde nach jedem Regenerationsschritt etwas geringer. Nach der dritten Regeneration des Katalysators betrug die Permselectivität nur noch sieben und der Unterschied zwischen  $H_2$ - und  $N_2$ -Durchlässigkeit war somit sehr gering. Die Membran wurde aufgrund der mehrmaligen Re-

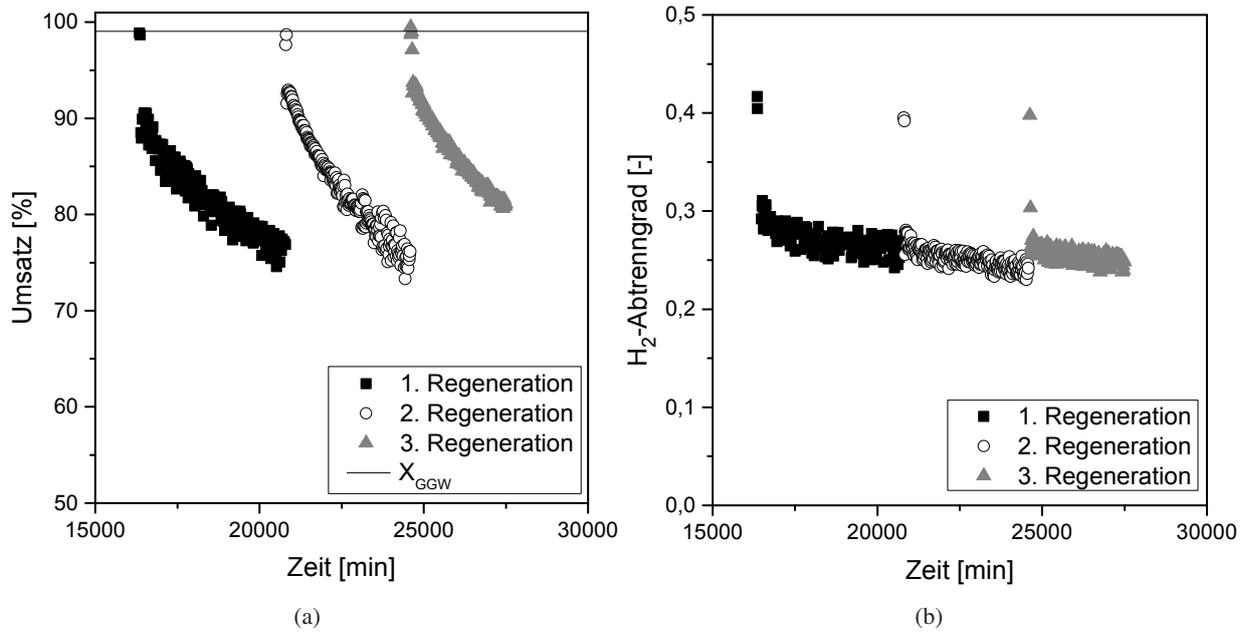


Abbildung 5.15.: Einfluss der Regeneration des Katalysators auf (a) den Umsatz und (b) den  $H_2$ -Abtrenngrad in Abhängigkeit von der Zeit. Membran-Modul A,  $\vartheta = 400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{Ret} = 9\text{ bar}$ ,  $\tau_{mod} = 250\text{ kg s m}^{-3}$ .

generation des Katalysators irreversibel geschädigt und konnte für eine zuverlässige Stofftrennung nicht mehr verwendet werden. Die Abnahme des Umsatzes nach der zweiten Regeneration in Abbildung 5.15(a) resultierte daher auch aus der weniger starken Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichtes zur Produktseite.

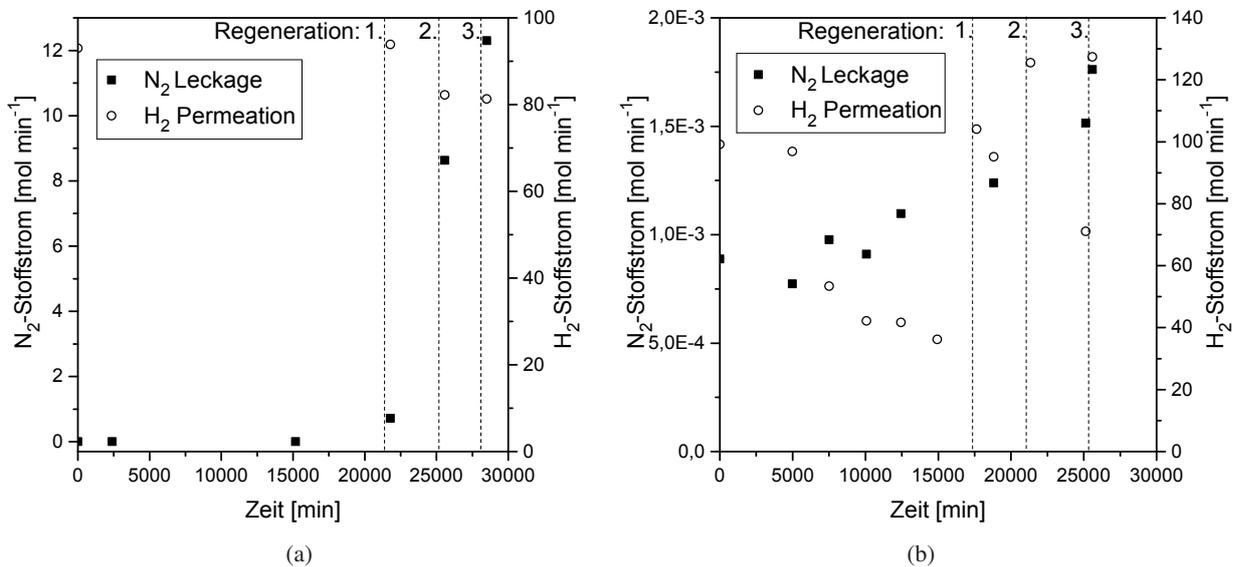


Abbildung 5.16.: Einfluss der Anzahl der Regenerationen auf die Stabilität der Membran.  $H_2$ - und  $N_2$ -Stoffstrom durch die Membran in (a) Modul A und (b) Modul D;  $\vartheta = 350\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{Ret} = 9\text{ bar}$ , reiner  $H_2$ - oder  $N_2$ -Eduktstrom.

Als Folge der Untersuchungen von Membran-Modul A wurden die Parameter der Oxidation angepasst, indem die Konzentration von  $O_2$  im Gasstrom verringert wurde. Diese Maßnahme hatte eine geringere Ab-

nahme der Permselectivität nach jeder Regeneration zur Folge (siehe Tabelle 5.5). Die Abtrennfunktion der Membran in Modul B und C war nach der zweiten Regeneration noch in einem guten Zustand. Die Anpassung der Oxidationsparameter gelang bei Membran-Modul D am erfolgreichsten mit einer Permselectivität, die sich nach drei Regenerationsschritten auf dem Anfangsniveau befand. In Abbildung 5.16(b) ist der  $H_2$ -Strom durch die Membran zu sehen. Die  $H_2$ -Permeation nahm jeweils mit der Zeit ab und startete nach jeder Regeneration ungefähr auf dem gleichen Niveau. Die  $N_2$ -Leckage erhöhte sich nach jeder Regeneration und stieg mit der Zeit an. Bei der Bestimmung von sehr kleinen  $N_2$ -Strömen bei Membran-Modul D kam es aufgrund des sehr geringen Volumenstromes im Seifenblasen-Durchflussmesser, welcher für größere Volumenströme ausgelegt war, zu Abweichungen. Daraus resultierte auch die höhere Permselectivität nach der ersten Regeneration im Vergleich zur frisch aktivierten Membran in Tabelle 5.5. Im Vergleich zu Membran-Modul A in Abbildung 5.16(a) war die durch Oxidation verursachte  $N_2$ -Leckage von Membran-Modul D um mehrere Größenordnungen geringer und die Verringerung der Sauerstoffkonzentration hatte sich bewährt.

Tabelle 5.5.: Eigenschaften der  $Pd$ -Membranen nach jedem Regenerationsschritt: Ideale  $H_2/N_2$ -Permselectivität  $S_{Membran}$ .

Bezeichnung	$S_{Membran}$ vor der Reaktion	$S_{Membran}$ 1. Regeneration	$S_{Membran}$ 2. Regeneration	$S_{Membran}$ 3. Regeneration
Membran-Modul A	$\infty$	130	10	7
Membran-Modul B	$\geq 3000$	980	146	5
Membran-Modul C	$\geq 25000$	867	199	-
Membran-Modul D	$\geq 85000$	156000	145000	72000

In Abbildung 5.17(a) ist die der Retentat-Seite zugewandte Oberfläche der  $Pd$ -Membran in Modul C zu sehen, die während der Reaktion vom Edukt- und Produktgas sowie während der Katalysatorregeneration von Luft und  $H_2$  überströmt wurde. Bereits mit dem Start der Aktivierung der Membran und dem Kontakt von  $H_2$  (insgesamt 48 h) begann die chemische Expansion der  $Pd$ -Membran. Atomarer Wasserstoff konnte in das Metallgitter aufgenommen und das Volumen der Membran vergrößert werden. Mit dem Betrieb der Membran oberhalb von  $300^\circ C$  wurden Defekte der Membran durch  $H_2$ -Versprödung vermieden. Nach der Versuchsreihe ist in Abbildung 5.17(a) auf der Oberfläche der Membran eine Porenbildung zu sehen. Die dunklen Vertiefungen deuten auf eine oberflächige Struktur hin, die der eines Schaumes ähnelt. Auf der zur Permeat-Seite zugewandten Oberfläche in Abbildung 5.17(b) sind keine ausgeprägten Vertiefungen zu sehen. Peters et al. berichteten ebenfalls von Porenbildung auf der Retentat-Seite einer  $Pd-Ag$ -Membran. Diese hatte keine Leckage an der Membran zur Folge, da die Membran nicht vollständig von den Poren durchdrungen wurde [165]. Spuren der Herstellung der kaltgewalzten  $Pd$ -Membran sind anhand der von den Rollen verursachten Strukturen in Abbildung 5.17(b) zu erkennen. Die Korngrenzen der  $Pd$ -Membran sind im REM sowohl auf der Retentat- als auch der Permeat-Seite zugewandten Oberfläche sichtbar (zum Vergleich beispielsweise Untersuchungen von Höllein an  $Pd-Ag$ -Membranen [166]). Insgesamt unterscheiden sich die beiden abgebildeten Membranseiten deutlich voneinander. Die Analyse im REM war nicht direkt auf der Vorder- und Rückseite einer Position auf der  $Pd$ -Membran möglich, sondern wurde von unterschiedlichen Stellen in der Mitte der Membran in Modul C angefertigt. Eine Gegenüberstellung der beiden abgebildeten Seiten lässt jedoch vermuten, dass die Membranoberfläche zur Reaktionszone wesentlich stärker beansprucht wurde als die Membranoberfläche zur Abtrennzone.

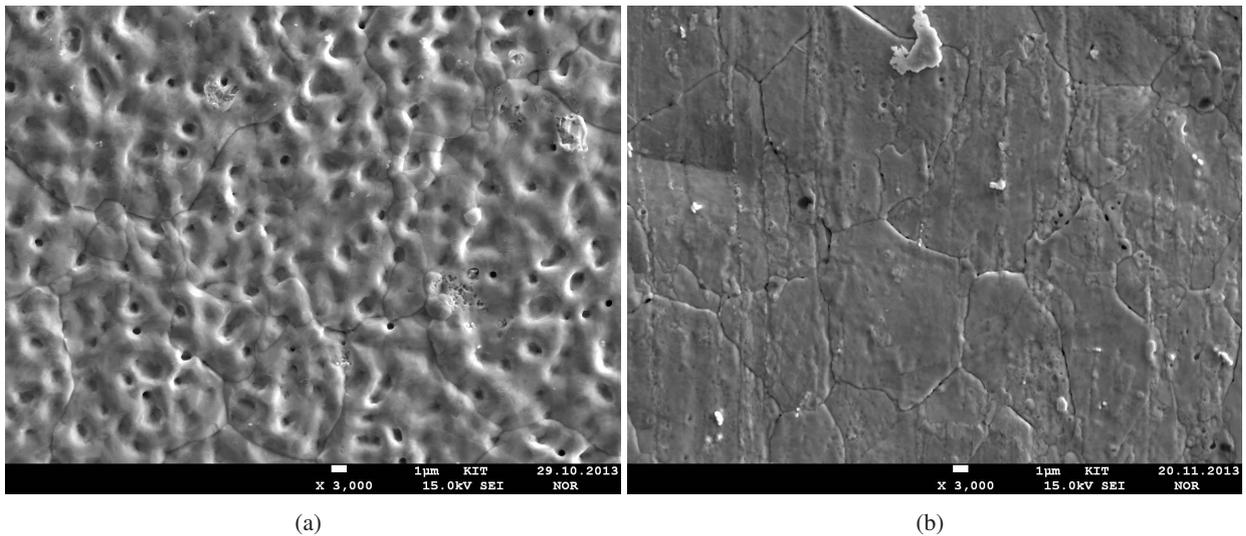


Abbildung 5.17.: REM: Membranoberfläche in der Mitte der Membran von Modul C nach mehrmaliger Reaktion und Regeneration, (a) der Reaktionszone zugewandte Seite (Retentat-Seite) und (b) der Abtrennzone zugewandte Seite (Permeat-Seite).

Die in Abbildung 5.16(a) dargestellte Zunahme des  $N_2$ -Stromes bei Membran-Modul A resultierte aus undichten Stellen in der *Pd*-Membran mit steigender Zahl an Regenerationen. Im REM wurden die Membranoberflächen nach der Versuchsreihe auf Defekte untersucht. In Abbildung 5.18(a) ist die Oberfläche von der Membran in Modul B zu sehen. In dem Bauteil ohne Stützstrukturen bildete sich entlang des Stegrandes eines Mikrokanals ein Riss. Vermutlich entstand dieser durch die chemische Expansion oder auch durch die mechanische Beanspruchung der Membran, indem die dünne *Pd*-Membran in die Kanäle der Permeat-Seite gepresst wurde (siehe Abschnitt 5.2). Peters et al. berichteten ebenfalls von dieser plastischen Verformung an den Kanalrändern, die mikrostrukturelle Änderungen zur Folge hatte und schließlich zum Bruch der Membran an den Kanalrändern führen kann [165]. Auch auf der Membran in Modul C in Abbildung 5.18(b) wurde nach der Reaktion ein Riss gefunden, der sich entlang der Korngrenzen bildete. Über die Entstehung der Risse können im Rahmen der Untersuchungen nur Vermutungen getroffen werden, da die Betrachtung der Membranoberfläche im REM nur nach Beendigung der Versuchsreihe möglich war. Es wurde gezielt nach diesen Defekten gesucht, um die festgestellte Leckage der *Pd*-Membran mit zunehmender Reaktorlaufzeit und Zahl der Regenerationen zu veranschaulichen. Die verschiedenen untersuchten Membranen lagen nach der Reaktion und Regeneration im Wesentlichen ohne sichtbare Defekte vor.

Insgesamt wurde der Katalysator im Membran-Modul erfolgreich regeneriert und die Stabilität der Membran nach der Verwendung von milden Oxidationsbedingungen länger bewahrt. Nach mehreren Regenerationsschritten wurde eine zunehmende Leckage der Membran beobachtet. Daher müssen zur Regeneration des Katalysators Bedingungen gefunden und optimiert werden, von denen die Membran nicht geschädigt wird.



## 6. Modellierung der Reaktionskinetik und des mikrostrukturierten Prototyp-Membranreaktors

Für eine zuverlässige Reaktormodellierung sollte die Dehydrierung von *MCH* am Katalysator möglichst genau beschrieben werden. Dazu wurde ein geeignetes Reaktormodell gesucht und bilanziert. Die verschiedenen Stoffbilanzen ergaben ein Differentialgleichungssystem, welches mit Hilfe von MATLAB gelöst wurde. Zur Erfassung der Reaktionskinetik des hergestellten *Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Katalysators Kat 2 wurden Forschungsarbeiten u.a. von Usman et al. [116] berücksichtigt. In der Reaktormodellierung wurden schließlich Kinetikparameter verwendet, die zuvor an experimentelle Daten angepasst wurden. Die Güte der Modellierung eines mikrostrukturierten Membranreaktors wurde anhand der Erkenntnisse der experimentellen Studie im Membran-Testmodul geprüft.

Das Scale-Up des Prototyp-Membranreaktors geht mit der Vergrößerung der Membranfläche einher. Für den effizienten Betrieb des Reaktors ist die Einstellung eines günstigen Verhältnisses von  $A_{Membran}/m_{Kat}$  notwendig. Aus der Beschichtung von mikrostrukturierten Metallfolien für den Klemmreaktor konnten empirische Daten für die Integration des Katalysators als Schicht gewonnen werden. Die Bereitstellung des Katalysators als Pulver im mikrostrukturierten Festbett wurde im Membran-Testmodul durchgeführt. Mit Hilfe dieser experimentellen Erfahrungen konnte abgeschätzt werden, wie groß die Masse einer Katalysatorschicht bzw. einer Katalysatorschüttung im Prototyp-Membranreaktor werden würde. Unter Berücksichtigung des größeren Reaktordesigns wurde eine optimale Katalysatorbefüllung bei geeigneten Betriebsbedingungen gefunden.

### 6.1. Erfassung der Reaktionskinetik

Für die Reaktionskinetik wurden in Kapitel 2.4.3 verschiedene Ansätze vorgestellt, von denen die beiden mechanistischen Ansätze LHHW bzw. HP die Kinetik eines *Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Katalysators sehr treffend beschreiben [116]. Die beiden unterschiedlichen Ansätze wurden mit Hilfe experimenteller Daten des Katalysators Kat 2 überprüft. Es wurden die kinetischen Parameter Aktivierungsenergie  $E_a$  und Frequenzfaktor  $k_0$  angepasst. Unter Berücksichtigung der Güte der Anpassung wurden die verschiedenen Kinetikansätze verglichen und es konnte schließlich ein Ansatz für die spätere Modellierung des mikrostrukturierten Membranreaktors ausgewählt werden.

#### 6.1.1. Reaktionsbedingungen der Kinetikexperimente

Die experimentellen Daten für die Modellierung der Reaktionskinetik wurden im Kreislaufreaktor erzeugt. Der Versuchsaufbau, die Durchführung und die Auswertung der reaktionstechnischen Experimente wurden bereits in Kapitel 4.1 erläutert. Kinetikexperimente des Katalysators Kat 2 wurden für die Verweilzeit  $250 \text{ kg s m}^{-3}$  mit 0,3 g Katalysator bei einem Druck von 1 bar und fünf verschiedenen Temperaturen von 320-374 °C durchgeführt. Weitere Betriebspunkte konnten nicht mehr erfasst werden, da der Motor des Kreislaufreaktors dauerhaft ausfiel.

Wie bereits in Kapitel 4.4 gezeigt wurde, desaktivierte der Katalysator im Kreislaufreaktor. Aus diesem Grund wurde der Katalysator vor dem Wechsel der Temperatur jeweils regeneriert und somit ein Einfluss des vorherigen Betriebspunktes mit der entsprechenden Desaktivierung ausgeschlossen. An jedem Betriebspunkt wurde die Reaktion für einen begrenzten Zeitraum von 200 min analysiert. Nach der Einstellung von vier Betriebspunkten erfolgte schließlich die Überprüfung der Aktivität des Katalysators anhand einer Standardeinstellung.

Bei der Modellierung der Kinetik wurde das desaktivierende System zu einem quasistationären System vereinfacht: Für einen Zeitraum von 31-93 min wurde angenommen, dass die Desaktivierung nahezu keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Daher wurden zur Bestimmung des *MCH*-Umsatzes an einem Betriebspunkt sowohl die instationäre Anfangsphase als auch die zunehmende Desaktivierung ab ca. 100 min vernachlässigt und ein Mittelwert aus fünf Datenanalysen bei einer Standardabweichung von  $\leq 3,4\%$  gebildet. Als Randbedingung wurde zu Reaktionsbeginn eine Zusammensetzung des Eduktstromes von  $MCH/N_2 = 70/30 \text{ Mol-\%/Mol-\%}$  gewählt. Die Komponenten *TLU* und  $H_2$  waren nicht im Eduktstrom enthalten.

### 6.1.2. CSTR-Reaktormodell und kinetische Ansätze

Für den Kreislaufreaktor wurde der ideale kontinuierlich betriebene Rührkessel (CSTR: Continuous Stirred Tank Reactor) in Abbildung 6.1 als Reaktormodell gewählt. Eine Betrachtung der Rückvermischung ist dem Anhang A.1.1 zu entnehmen.

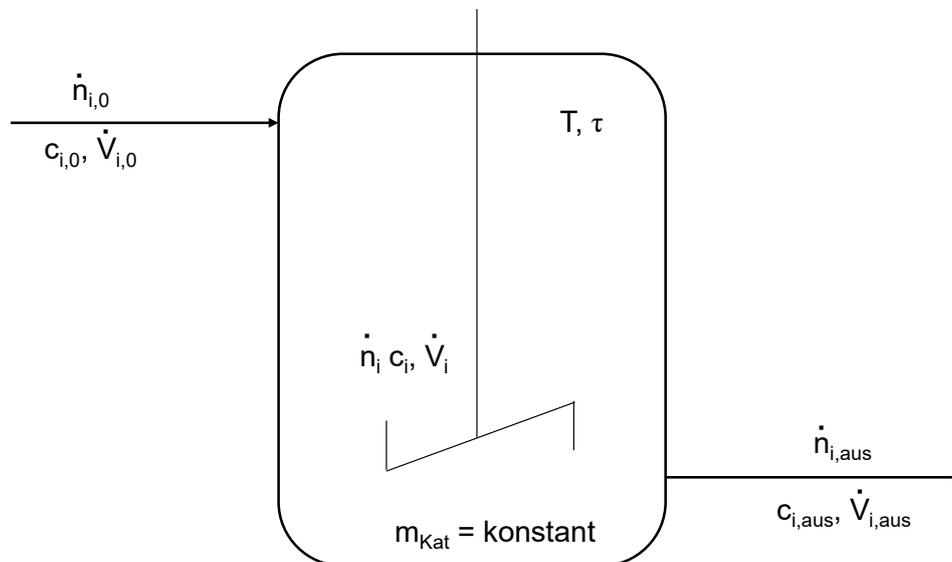


Abbildung 6.1.: Schematische Darstellung eines idealen kontinuierlich betriebenen Rührkessels.

In der allgemeinen Stoffbilanz um den Reaktor werden in Gleichung 6.1 der Ein- und Austrittsstoffstrom sowie der Reaktionsterm berücksichtigt.

$$\frac{dn_i}{dt} = \dot{n}_{i,0} - \dot{n}_{i,aus} + V \sum v_i \cdot r \quad (6.1)$$

Zur Vereinfachung der Bilanz wurden folgende Annahmen getroffen:

- Es liegt ein stationärer Zustand im Reaktor vor.

- Im ideal rückvermischten Reaktor liegen keine Konzentrationsgradienten vor, daher entspricht die Konzentration der Komponente  $i$  im Reaktorraum der Austrittskonzentration.

Aus der allgemeinen Stoffbilanz folgt für die nichtvolumenbeständige Reaktion, bei der eine Molzahländerung in der Gasphase vorliegt, Gleichung 6.2:

$$0 = \dot{V}_0 \cdot c_{i,0} - \dot{V}_{aus} \cdot c_{i,aus} + V \cdot (-r) \quad (6.2)$$

Der Dilatationskoeffizient  $\alpha$  beschreibt die lineare Änderung der Dichte mit dem Umsatz  $X_{MCH}$ . Daher können der Volumenstrom bzw. die Konzentration am Austritt in Abhängigkeit vom Dilatationskoeffizienten, Umsatz, Volumenstrom am Eintritt bzw. von der Konzentration ausgedrückt werden:

$$0 = \dot{V}_0 \cdot c_{i,0} - \dot{V}_0 \cdot (1 + \alpha \cdot X_{MCH}) \cdot c_{i,0} \cdot \frac{1 - X_{MCH}}{1 + \alpha \cdot X_{MCH}} + V \cdot (-r) \quad (6.3)$$

Eine Umformung und das Einsetzen der Verweilzeit  $\tau$  ergeben den Zusammenhang in Gleichung 6.4. Die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  ist abhängig von der Konzentration:  $r = f(c_i)$ . In der vorliegenden Arbeit wurden die experimentellen Daten bei fünf verschiedenen Temperaturen und konstanter Verweilzeit aufgenommen, sodass eine Variation der Konzentration  $c_i$  nicht erfolgte.

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}_0} = \frac{c_{1,0} \cdot X_{MCH}}{(-r)} \quad (6.4)$$

Für die Reaktionsgeschwindigkeit wurden verschiedene kinetische Ansätze in Kapitel 2.4.3 erläutert. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  wurde über den Ansatz von Arrhenius in Gleichung 2.11 definiert und steht direkt im Zusammenhang mit dem Frequenzfaktor  $k_0$  und der Aktivierungsenergie  $E_a$ . Die Anpassung der kinetischen Parameter  $k_0$  und  $E_a$  an die experimentellen Daten wurde sowohl mit dem LHHW-Ansatz in Gleichung 2.19 als auch mit dem HP-Ansatz in Gleichung 2.30 durchgeführt. In Tabelle 6.1 sind die von Usman et al. [116] ermittelten Parameter des LHHW- und HP-Ansatzes aufgeführt. Für die Gleichgewichtskonstante  $K_{GGW}$  wurde der Zusammenhang nach Schildhauer et al. [49] in Gleichung 2.7 verwendet.

Tabelle 6.1.: Kinetische Parameter des LHHW- und HP-Ansatzes nach Usman et al. [116].

Parameter	Werte LHHW	Werte HP	Einheiten
$k_0 \cdot 10^5$	4,06	4,63	$mol \ g_{Kat}^{-1} \ s^{-1}$
$E_a$	39,3	50,9	$kJ \ mol^{-1}$
$K_{MCH}$	40,9	-	-
$K_{TLU}$	22,2	-	$bar^{-1}$
$K'_{TLU}$	-	1,02	-
$K'_r$	6,69	-	$bar^{-3}$
$K'_{H,r}$	-	0,09	$bar^{-3}$
$\Delta h'$	-123,4	-	$kJ \ mol^{-1}$
$k_d$	1,47	1,27	$d^{-1}$

### 6.1.3. Anpassung der kinetischen Parameter

Die Anpassung der Parameter wurde mit MATLAB durchgeführt. Eine schematische Darstellung des Programmes zur Anpassung der kinetischen Parameter ist in Abbildung 6.2 zu sehen.

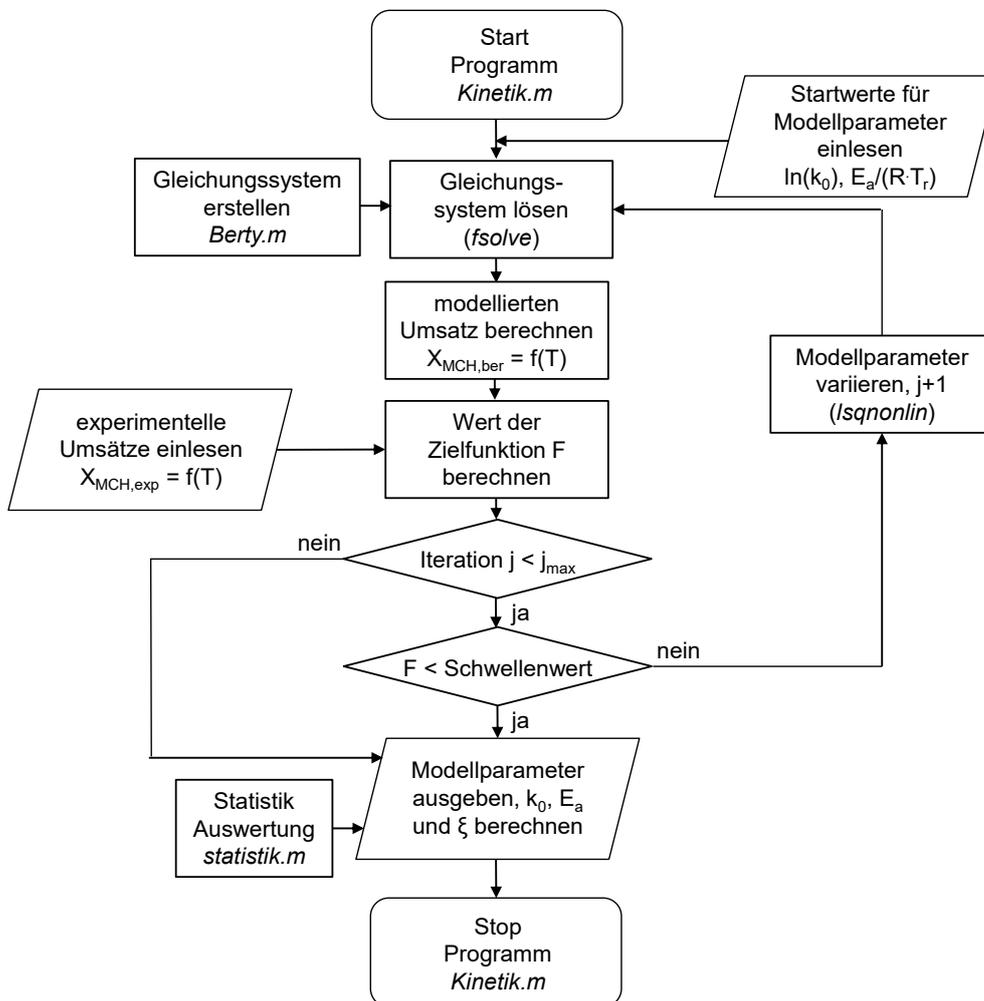


Abbildung 6.2.: Ablaufdiagramm des Programmes zur Anpassung der kinetischen Parameter mit MATLAB.

Aus der Stoffbilanz in Gleichung 6.4 und den Geschwindigkeitsgesetzen des LHHW- bzw. HP-Ansatzes folgte ein mit der MATLAB-Funktion *fsolve* zu lösendes, nichtlineares Gleichungssystem mit den Unbekannten  $X_{MCH}$ ,  $k_0$  und  $E_a$ . Die Funktion *fsolve* verwendet einen trust-region-dogleg-Algorithmus [167]. Damit die Regression zur Bestimmung der Parameter erleichtert werden konnte, wurde der Zusammenhang zur Beschreibung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  in Gleichung 2.11 durch eine Parametertransformation umgeformt und um die Referenztemperatur  $T_r = 617,2\text{ K}$  erweitert. Aus Gleichung 6.5 folgen die beiden im Programm berücksichtigten Parameter  $\ln(k_0)$  und  $E_a/(R \cdot T_r)$ .

$$\ln(k) = \ln(k_0) + \left( \frac{E_a}{R \cdot T_r} \cdot \left(1 - \frac{T_r}{T}\right) \right) \quad (6.5)$$

Die Parameteranpassung erfolgte mit dem Ziel, den relativen Fehler zwischen allen experimentellen und berechneten Umsätzen zu minimieren (Zielfunktion  $F$ ). Sie wurde durch Variation der Modellparameter und

mit Hilfe der MATLAB-Funktion *lsqnonlin* (nonlinear least-squares) anhand einer Minimierung der Fehlerquadrate umgesetzt. Dabei wurde zur Minimierung der Zielfunktion ein Algorithmus nach Levenberg-Marquardt verwendet [168].

Bei der statistischen Bewertung wurde eine Konfidenzzahl von 90 % angenommen und das Konfidenzintervall der beiden angepassten Parameter erfasst. Die Korrelationsmatrix mit den dimensionslosen Werten wurde zwischen -1 und +1 betrachtet, um einen Eindruck von der Korrelation der Parameterschätzwerte zu bekommen. Im Idealfall, bei einem Wert von Null, sind die beiden angepassten Parameter vollständig unabhängig voneinander. Bis zu einem Wert von 0,9 kann von einer schwachen Korrelation ausgegangen werden, während ab 0,95 eine starke Beeinflussung der Parameter stattfindet [169]. Zur Güte der Anpassung wurde ein mittlerer Fehler  $\xi$  in Gleichung 6.6 angegeben, der unter Berücksichtigung der Anzahl der Experimente  $n_{exp}$  die Abweichung sämtlicher berechneter Umsätze  $X_{MCH,ber}$  von den experimentellen Umsätzen  $X_{MCH,exp}$  erfasst.

$$\xi = \frac{1}{n_{exp}} \cdot \sum \left| \frac{X_{MCH,ber} - X_{MCH,exp}}{X_{MCH,ber}} \right| \quad (6.6)$$

#### 6.1.4. Diskussion der Ergebnisse

In Tabelle 6.2 sind jeweils die angepassten Parameter  $E_a$ ,  $k_0$  und der mittlere Fehler  $\xi$  aufgelistet. Es werden für die beiden Kinetikansätze LHHW und HP die Parameter nach Usman et al. [116] der eigenen Parameteranpassung (Kreuder) gegenübergestellt.

Tabelle 6.2.: Ermittelte kinetische Parameter und Güte der Anpassung.

Ansatz	Aktivierungsenergie	Frequenzfaktor	mittlerer Fehler
LHHW	$E_a$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$k_0$ $\text{mol g}_{Kat}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\xi$ %
Kreuder	31,9	$2,76 \cdot 10^{-4}$	2,12
Usman et al. [116].	39,3	$4,06 \cdot 10^{-5}$	174,38

Ansatz	Aktivierungsenergie	Frequenzfaktor	mittlerer Fehler
HP	$E_a$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$k_0$ $\text{mol g}_{Kat}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\xi$ %
Kreuder	42,5	$4,29 \cdot 10^{-4}$	1,97
Usman et al. [116]	50,9	$4,63 \cdot 10^{-5}$	192,80

Zunächst wurden die Umsätze mit den Parametern aus Tabelle 6.1 nach Gleichung 6.4 berechnet. Der Vergleich mit den experimentellen Umsätzen ergab einen mittleren Fehler von 174 % (LHHW-Ansatz) bzw. 193 % (HP-Ansatz). Die erhebliche Abweichung des Modells nach Usman et al. wurde in Abbildung 6.3 anhand der Lage der experimentellen und berechneten *MCH*-Umsätze in Abhängigkeit von der Temperatur veranschaulicht. Die berechneten Umsätze waren wesentlich geringer im Vergleich zu den experimentellen Umsätzen.

Der hergestellte Katalysator Kat 2 besteht ebenso wie der von Usman et al. verwendete Katalysator aus einem *Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-System. Die deutlichen Unterschiede in der Aktivität der Katalysatoren sind auf die Zahl der aktiven Zentren pro Volumen bzw. Masse zurückzuführen. Daher wurde eine Anpassung der Parameter für den eigenen Katalysator Kat 2 erforderlich. Für diese Anpassung wurden die Kinetikparameter  $k_0$  und

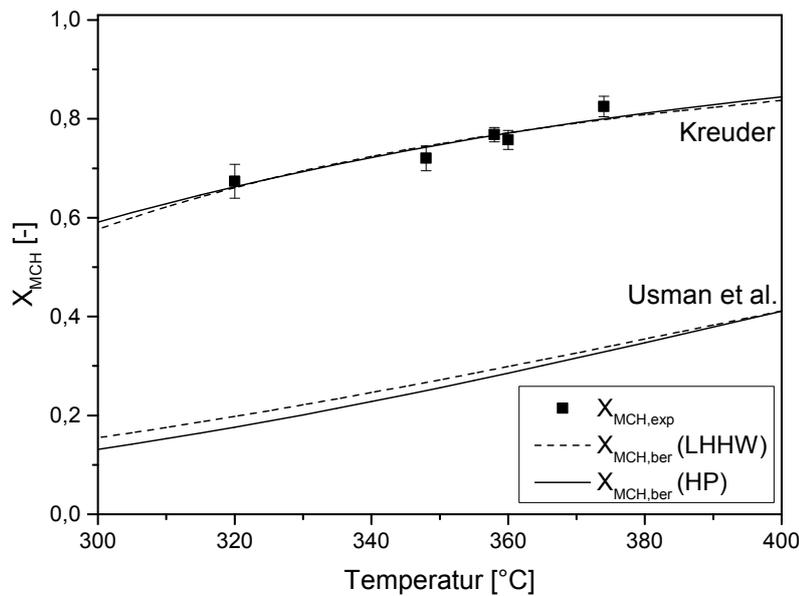


Abbildung 6.3.: Experimenteller und berechneter  $MCH$ -Umsatz  $X_{MCH}$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $\vartheta$ . Bestimmung der Reaktionskinetik mit LHHW-Ansatz und HP-Ansatz. Berechnung der  $MCH$ -Umsätze mit Kinetikparametern der eigenen Anpassung (Kreuder) sowie mit Daten aus Tabelle 6.1 nach Usman et al. [116].

$E_a$  nach Arrhenius ausgewählt. Die Parameter der Adsorptionsterme  $K_{MCH}$ ,  $K_{TLU}$  bzw.  $K'_{TLU}$ ,  $K'_r$  und  $K'_{H,r}$  sowie  $\Delta h'$  wurden weiterhin aus Tabelle 6.1 übernommen, da die Zahl der Experimente nicht ausreichte und beispielsweise eine Variation der Verweilzeit nach dem Ausfall des Reaktormotors nicht mehr vorgenommen werden konnte.

Bei der eigenen Parameteranpassung wurde eine Aktivierungsenergie  $E_a$  von  $31,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  (LHHW) und  $42,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  (HP) bestimmt. Der Frequenzfaktor  $k_0$  von Kat 2 lag mit  $2,76 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}_{Kat}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (LHHW) bzw.  $4,29 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}_{Kat}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (HP) ebenfalls im gleichen Größenbereich. Die nichtlineare Anpassung an die Datenpunkte ergab bei beiden Ansätzen einen geringen mittleren Fehler  $\xi$  von ca. 2 %. In beiden Fällen war die ermittelte Aktivierungsenergie  $E_a$  geringer und der Frequenzfaktor  $k_0$  um eine Zehnerpotenz größer im Vergleich zum jeweiligen Wert von Usman et al. [116]. In Abbildung 6.3 treffen die berechneten Umsätze mit den eigenen Parametern (Kreuder) die experimentellen Daten deutlich; diese Beobachtung gilt sowohl für den LHHW- als auch für den HP-Ansatz.

Die Korrelationsmatrix der Regression ist für den LHHW-Ansatz Gleichung 6.7 und für den HP-Ansatz Gleichung 6.8 zu entnehmen. Der Korrelationskoeffizient war jeweils deutlich geringer als 0,9, sodass von einer voneinander unabhängigen Bestimmung der beiden Parameter ausgegangen werden kann. In Abbildung 6.4(a) ist der Konfidenzraum der Parameter für den LHHW-Ansatz in Form einer Ellipse zu sehen. Auch der Konfidenzraum für den HP-Ansatz in Abbildung 6.4(b) zeigt die Ellipsen-Form. In beiden Modellen erfolgte die Anpassung der Parameter  $\ln(k_0)$  und  $E_a/(R \cdot T_r)$  an die experimentellen Daten unabhängig voneinander.

$$\begin{pmatrix} 1,000 & -0,205 \\ & 1,000 \end{pmatrix} \quad (6.7)$$

$$\begin{pmatrix} 1,000 & -0,170 \\ & 1,000 \end{pmatrix} \quad (6.8)$$

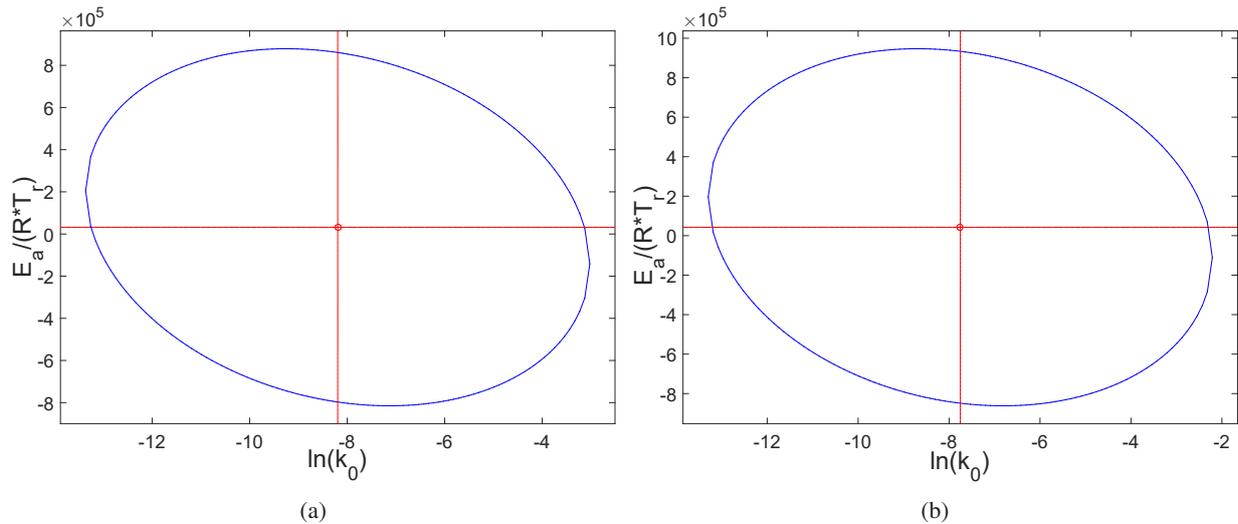


Abbildung 6.4.: Konfidenzraum der Parameterkorrelation unter Verwendung des LHHW-Ansatzes in (a) und des HP-Ansatzes in (b).

Die Zuverlässigkeit der angepassten Parameter wurde im Paritätsdiagramm in Abbildung 6.5 anhand der Gegenüberstellung der berechneten und der experimentellen *MCH*-Umsätze überprüft. Die Umsätze der Parameteranpassung liegen sowohl für den LHHW-Ansatz als auch für den HP-Ansatz im Bereich der Diagonalen und stimmen deutlich erkennbar mit den experimentellen *MCH*-Umsätzen überein. In Abbildung 6.3 sind die Unterschiede zwischen den berechneten Umsätzen nach Kreuder im Vergleich zur Messabweichung der Experimente geringer; daher war eine Unterscheidung der kinetischen Ansätze LHHW und HP auf Basis der experimentellen Daten nicht möglich. Die Auswahl der Kinetikansätze erfolgte schließlich unter Berücksichtigung der Eigenschaften des Membranreaktors: In diesem Reaktortyp liegt in der Reaktionszone ein erhöhter Druck vor. Da die bisherige Bestimmung der Kinetik bei 1 bar stattfand, wurde der vom Druck unabhängige LHHW-Ansatz für weitere Modellierungen ausgewählt. Eine Unterscheidung der beiden Kinetikansätze müsste durch die Variation des Druckes herausgearbeitet werden, da der Druck direkt in den HP-Ansatz einfließt.

Insgesamt war es möglich, mit den vorhandenen experimentellen Daten eine erste Anpassung der Kinetikparameter  $k_0$  und  $E_a$  durchzuführen. Vorarbeiten zur Struktur der kinetischen Ansätze nach Usman et al. wurden genutzt und mit dem experimentell verwendeten Katalysator verglichen. An dieser Stelle wurde nach einer kinetischen Grundlage für den Entwurf eines Membranreaktors gesucht. Für eine belastbare Kinetikstudie mit mehreren Parametern ist die Durchführung einer Vielzahl von Experimenten im Kreislaufreaktor bei unterschiedlicher Temperatur, Verweilzeit und Druck erforderlich.

## 6.2. Simulation des mikrostrukturierten Prototyp-Membranreaktors

Die experimentelle Basis für die Modellierung des mikrostrukturierten Membranreaktors bilden die in Kapitel 5 vorgestellten Ergebnisse im mikrostrukturierten Membran-Testmodul. Anhand des experimentellen Umsatzes und des  $H_2$ -Abtrenngrades wurden die berechneten Daten mit den experimentellen Daten verglichen und die Güte der Anpassung bestimmt. Zudem wurde die Modellierung der Membran-Testmodule

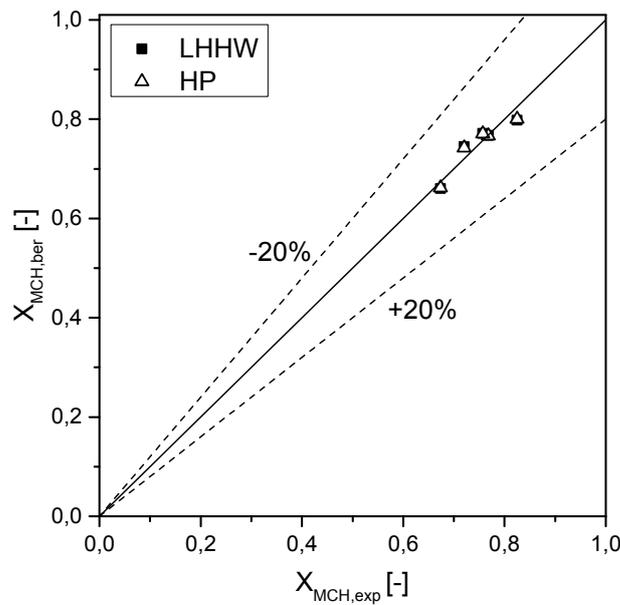


Abbildung 6.5.: Paritätsdiagramm zum Vergleich der berechneten Umsätze  $X_{MCH,ber}$  mit den experimentellen Umsätzen  $X_{MCH,exp}$ . Verwendung des LHHW-Ansatzes und des HP-Ansatzes mit eigenen Parametern (Kreuder).

genutzt, um ein höheres Verhältnis von Membranoberfläche zu Katalysatormasse  $A_{Membran}/m_{Kat}$  durch die Verringerung der Katalysatormasse zu betrachten, welches bereits experimentell in Kapitel 5.4.1 erfolgreich getestet wurde. Dieses Verhältnis kann durch die Veränderung der Geometrie des Reaktors und die damit einhergehende Vergrößerung der Membranoberfläche beeinflusst werden. Mit dem Ziel, den Membranreaktor bei einem hohen Umsatz und einem hohen  $H_2$ -Abtrenngrad zu betreiben, wurde eine Studie zum Einfluss des Verhältnisses von  $A_{Membran}/m_{Kat}$  bei verschiedenen Verweilzeiten erstellt. Abhängig von der Katalysatormasse stellte sich grundsätzlich die Frage, ob der Katalysator als Schicht im Mikrokanal oder als Schüttung im mikrostrukturierten Festbett vorliegen soll.

### 6.2.1. Auswahl der Betriebsbedingungen

In den vier unterschiedlichen Membran-Testmodulen aus Tabelle 5.1 wurden experimentelle Daten erzeugt, die zur Überprüfung der Modellierung des Membranreaktors herangezogen werden konnten. Der experimentelle Umsatz und der  $H_2$ -Abtrenngrad wurden als Mittelwert aus zehn GC-Messungen gebildet. Bei stationären Bedingungen war die Desaktivierung des Katalysators vernachlässigbar und die Standardabweichung des Umsatzes betrug maximal 1,6 % bzw. die des  $H_2$ -Abtrenngrades 1,0 %.

Die Modellierung des Membranreaktors erfolgte ohne Berücksichtigung der Desaktivierung. Anhand der Modellierung in der jeweiligen Reaktorkonfiguration wurde versucht, die Anforderungen der realen Experimente möglichst genau zu simulieren. Daher wurden die Membraneigenschaften aus Tabelle 5.3 und die Katalysatormasse  $m_{Kat}$  individuell für jedes Membran-Testmodul berücksichtigt. Weiterhin wurde in Membran-Modul C und D die frei zugängliche Membranoberfläche durch direkt benachbarte Lochbleche (Stützstrukturen) verkleinert. Dies führte zu einem  $H_2$ -Strom durch die Membran, der um einen Faktor  $f_{Blech}$  verringert wurde. Die Bestimmung des Faktors bzw. der frei zugänglichen Membranoberfläche  $A_{Membran,eff}$  wurde in Kapitel 5.1.1 erläutert und der Wert für Membran-Modul C und D ist in Tabelle 5.1 aufgeführt. Für die Geometrie des katalytischen Festbettes wurde die Säulenstruktur zu einem 20 mm langen Kanal mit

einer Breite von 4,5 mm und einer Höhe von 2 mm vereinfacht. Als kinetisches Modell wurde der LHHW-Ansatz gewählt. Aus der eigenen Anpassung des Kinetikmodells folgten die Parameter  $k_0$  und  $E_a$  in Tabelle 6.2, während die übrigen Parameter aus Usman et al. in Tabelle 6.1 übernommen wurden [116]. Als Randbedingung wurde am Reaktoreingang ( $l = 0,0 \text{ mm}$ ) ein Eduktstrom mit der Zusammensetzung  $MCH/N_2 = 70/30 \text{ Mol-\%/Mol-\%}$  gewählt. Die Komponenten  $TLU$  und  $H_2$  waren nicht im Eduktstrom enthalten.

Die Modellierung eines Prototyp-Membranreaktors erfolgte mit den Parametern aus Tabelle 6.3 und wurde in Abhängigkeit von  $A_{Membran}/m_{Kat}$  bei verschiedenen Verweilzeiten betrachtet. Das in Kapitel 5.1.1 vorgestellte Konzept des Membran-Testmoduls wurde für den Prototyp-Reaktor Modul X übernommen. Die Größe des Membranreaktors wurde durch die Geometrie der eingebauten  $Pd$ -Membran vorgegeben: Am IMVT gelingt mit dem bisherigen Herstellungsverfahren die Integration einer 100 mm langen, 50 mm breiten und 12,5  $\mu\text{m}$  dünnen  $Pd$ -Membran (Fall a). Somit erhöhte sich im Vergleich zu den kleineren Membran-Testmodulen mit  $A_{Membran} = 100 \text{ mm}^2$  die Oberfläche der frei zugänglichen Membran  $A_{Membran}$  auf 2500  $\text{mm}^2$ . Der Fall b einer 200 mm langen und 200 mm breiten Membran mit einer frei zugänglichen Membranoberfläche  $A_{Membran}$  von 20000  $\text{mm}^2$  wurde ebenfalls im Rahmen der Modellierung betrachtet. Durch die Vergrößerung des Reaktors wurde auch die Grundfläche der Reaktionszone erhöht und es konnte eine größere Katalysatormasse  $m_{Kat}$  eingebaut werden. Daher musste unter Berücksichtigung des Verhältnisses von  $A_{Membran}/m_{Kat}$  und des günstigen Effektes auf die  $H_2$ -Abtrennung eine geeignete Katalysatormasse für den Membranreaktor gefunden werden. Zur Modellierung der Fälle a und b des Membran-Moduls X wurden die Membranparameter  $Q_{0,P}$  und  $E_{a,P}$  von Membran-Modul B in Tabelle 5.3 übernommen, da der Einbau einer Membran mit vergleichbaren Eigenschaften vorgesehen war. Die dünne Membran sollte mit perforierten Lochblechen gestützt werden, sodass für die verringerte Erreichbarkeit der Membranfläche ein Faktor von 0,55 angenommen wurde (Mittelwert aus den Daten von Membran-Modul C und D in Tabelle 5.1). Die Geometrie des mikrostrukturierten Festbettes wurde erneut zu einem Kanal vereinfacht. Die Maße des Kanals und die zur Modellierung notwendigen Betriebsparameter sind der Tabelle 6.3 zu entnehmen.

### 6.2.2. PFR-Reaktormodell und Bilanzgleichungen

Für den Mikrokanal in Abbildung 6.6 wurde das Reaktormodell des idealen Strömungsrohrreaktors mit Pfropfenströmung (PFR: Plug Flow Reactor) angenommen. Durch eine  $Pd$ -Membran, die den Kanal von oben begrenzt, diffundiert der  $H_2$ -Volumenstrom  $\dot{V}_{H_2,Perm}$  auf die Permeatseite. Im Produktstrom der Retentatseite bleibt der nicht abgetrennte  $H_2$ -Volumenstrom  $\dot{V}_{H_2,Ret}$  zurück.

In der allgemeinen Form lautet die Stoffbilanz für die Komponente  $i$  in einem differentiellen Volumenelement:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div}(c_i \cdot \vec{u}_0) + \text{div}(D_{i,eff} \cdot \text{grad}c_i) + \sum v_i \cdot r \quad (6.9)$$

Die Bilanz setzt sich zusammen aus einem Konvektions-, einem Dispersions- und einem Reaktionsterm. Zur Vereinfachung der Stoffbilanz wurden folgende Annahmen getroffen und mittels Kriterien überprüft (siehe Anhang A.1.2):

- Es liegen stationäre Bedingungen im Reaktor vor.
- Pseudohomogenes 1-dimensionales Modell ohne axiale Dispersion, bei dem die Konvektion gegenüber dem dispersiven Transport dominiert: Die Änderung der Konzentration erfolgt nur in Flussrichtung.

Tabelle 6.3.: Reaktorgeometrie, Membraneigenschaften, Betriebs- und Kinetikparameter zur Modellierung eines Prototyp-Membranreaktors.

Bereich	Parameter	Fall a	Fall b	Einheit
Geometrie	$l$	100	200	mm
	$b$	25	100	mm
	$h$	2	2	mm
	Zahl der Kanäle	1	1	-
Membran-Modul X	$Q_{0,P}$	$2,80 \cdot 10^{-7}$	$2,80 \cdot 10^{-7}$	$\text{mol m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-0,5}$
	$E_{a,P}$	14,6	14,6	$\text{kJ mol}^{-1}$
	$s_{\text{Membran}}$	12,5	12,5	$\mu\text{m}$
	$f_{\text{Blech}}$	0,55	0,55	-
	$p_{\text{Perm}}$	1	1	bar
Betriebsparameter	$m_{\text{Kat}}$	0,07-5,5	0,56-44	g
	$T$	623	623	K
	$p$	10	10	bar
	$\tau_{\text{mod}}$	125-2000	500-2000	$\text{kg s m}^{-3}$
	$MCH/N_2$	70/30	70/30	Mol-%/Mol-%
Kinetik: LHHW-Ansatz	$k_0$	$2,76 \cdot 10^{-4}$	$2,76 \cdot 10^{-4}$	$\text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1}$
	$E_a$	31,9	31,9	$\text{kJ mol}^{-1}$

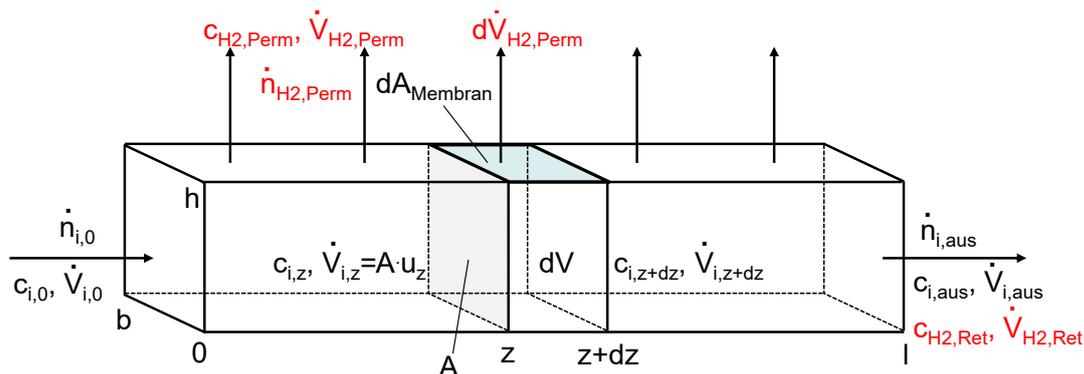


Abbildung 6.6.: Schematische Darstellung des Mikrokanals mit idealer Pfropfenströmung und integrierter Membran zur  $H_2$ -Abtrennung.

- Es liegt Kolbenströmung auf der Retentat- und der Permeatseite vor. Axiale Dispersion sowie innere und äußere Stofftransportlimitierungen können vernachlässigt werden.
- Im Reaktor treten keine Temperaturgradienten auf und Wärmeverluste an die Umgebung sind zu vernachlässigen.
- Der Druckverlust zwischen Reaktoreingang und -ausgang ist vernachlässigbar klein.
- Die Gasphase verhält sich wie ein ideales Gas.
- Die Reaktion findet ausschließlich auf der Retentatseite im katalytischen Festbett statt.
- Die  $H_2$ -Diffusion durch die Pd-Membran erfolgt nach dem Sievert'schen Gesetz in Gleichung 5.1.

Auf der Retentatseite ergibt sich aus der allgemeinen Gleichung 6.9 die Stoffbilanz der Komponente  $i$  in Gleichung 6.10 (ausgenommen  $H_2$ ). Die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  erfolgt mit dem kinetischen LHHW-Ansatz aus Gleichung 2.19.

$$\frac{dc_i}{dz} = \frac{1}{u} \cdot \left( v_i \cdot r - c_i \frac{du}{dz} \right) \quad (6.10)$$

Das Produkt  $H_2$  wurde durch die benachbarte  $Pd$ -Membran abgetrennt, daher verringert sich der Stoffstrom aus der Retentatseite um diesen Term in Gleichung 6.11.

$$\frac{dc_{H_2}}{dz} = \frac{1}{u} \cdot \left( v_{H_2} \cdot r - c_{H_2} \frac{du}{dz} - \frac{Q}{s_{Membran}} \cdot (RT)^{0,5} \cdot (c_{H_2,Ret}^{0,5} - c_{H_2,Perm}^{0,5}) \cdot \frac{1}{h} \right) \quad (6.11)$$

Die Geschwindigkeit der Gasmischung  $u$  im Kanal ändert sich während der Reaktion. Sie hängt dabei von der  $H_2$ -Abtrennrate der Membran und der Reaktionsgeschwindigkeit in Gleichung 6.12 ab.

$$\frac{du}{dz} = - \frac{Q}{s_{Membran}} \cdot \frac{(RT)^{1,5}}{p} \cdot (c_{H_2,Ret}^{0,5} - c_{H_2,Perm}^{0,5}) \cdot \frac{1}{h} + \frac{RT}{p} \sum v_i r \quad (6.12)$$

Der  $H_2$ -Stoffstrom  $\dot{V}_{H_2,Perm}$  durch ein differentielles Element der Membran beinhaltet die  $H_2$ -Flussdichte und berechnet sich mit der Kanalbreite  $b$  nach Gleichung 6.13.

$$\frac{d\dot{V}_{H_2,Perm}}{dz} = \frac{Q}{s_{Membran}} \cdot \frac{(RT)^{1,5}}{p} \cdot (c_{H_2,Ret}^{0,5} - c_{H_2,Perm}^{0,5}) \cdot b \quad (6.13)$$

### 6.2.3. Mathematische Umsetzung der Reaktormodellierung

Die Modellierung des Membranreaktors wurde mit MATLAB durchgeführt. Der Ablauf des Programmes ist Abbildung 6.7 zu entnehmen. Die verschiedenen Differentialgleichungen zur Beschreibung der Stoffbilanz der unterschiedlichen Komponenten, der Geschwindigkeit im Kanal und der  $H_2$ -Abtrennung durch die Membran aus den Gleichungen 6.10 - 6.13 wurden mit der MATLAB-Funktion *ode45* gelöst. Mit Hilfe dieses zur Lösung von Differentialgleichungen geeigneten Solvers, der auf dem Runge-Kutta-Algorithmus vierter Ordnung beruht [170], konnten die Stoffströme der verschiedenen Komponenten in Abhängigkeit von der Kanallänge bestimmt werden. Bei gegebener Reaktorlänge  $l$  wurde aus dem Modell u.a. der  $MCH$ -Umsatz und der  $H_2$ -Abtrenngrad ermittelt.

### 6.2.4. Diskussion der Reaktormodellierung

Im Paritätsdiagramm in Abbildung 6.8(a) wurden die an den jeweiligen Betriebspunkten berechneten Umsätze den experimentellen Umsätzen gegenübergestellt. Die Modellierung der verschiedenen Membran-Testmodule in Tabelle 5.1 gelang unterschiedlich gut: Die Umsätze von Membran-Modul A konnten mit dem Modell zutreffend abgebildet werden und die Abweichung von den Experimenten war kleiner als 20 %. Sämtliche berechneten Umsätze von Membran-Modul B, C und D waren im Vergleich zu den experimentellen Umsätzen geringer und es kam teilweise zu einer Abweichung von über 20 %. Die Unterschätzung der Umsätze beruhte u.a. auf dem verwendeten Modellansatz für die Reaktionskinetik (LHHW-Ansatz): Im Vorfeld der Modellierung wurden die Parameter  $k_0$  und  $E_a$  an Experimente des Katalysators Kat 2 angepasst (siehe Kapitel 6.1.4). Diese Experimente wurden bei 1 bar und ohne Variation der Verweilzeit durchgeführt,

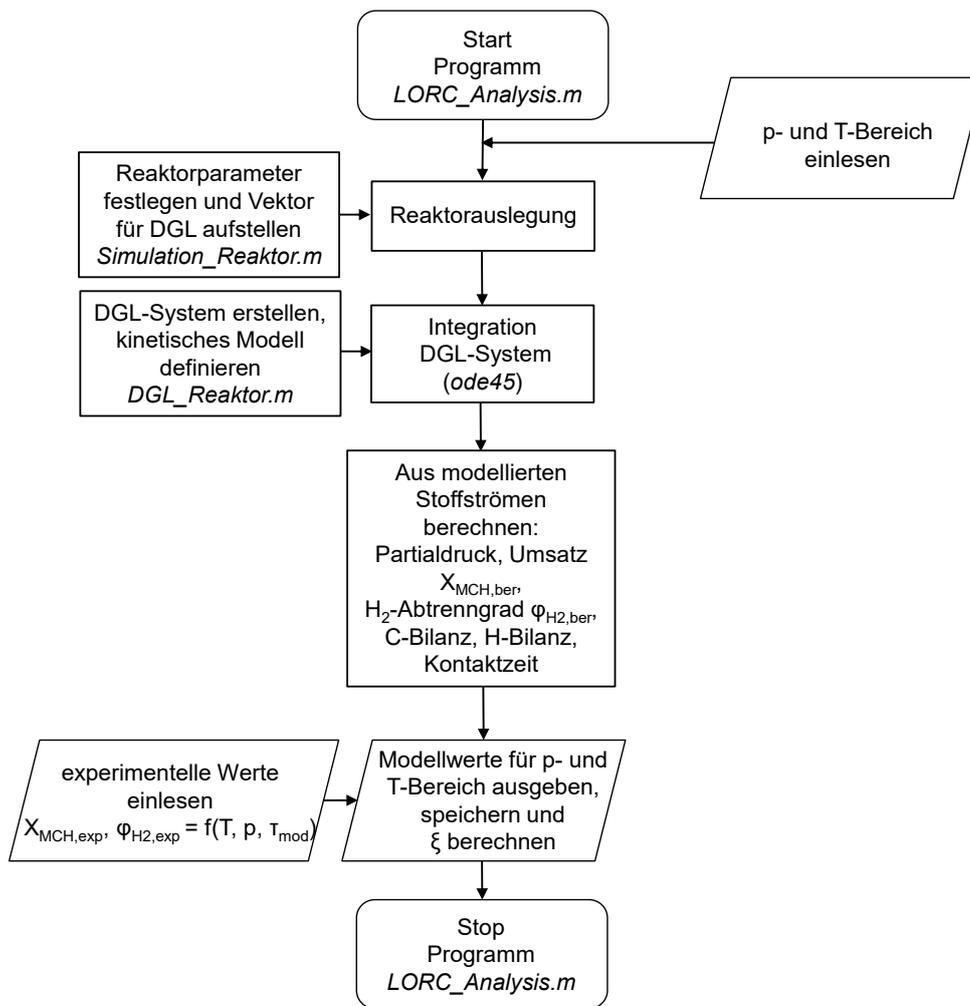


Abbildung 6.7.: Ablaufdiagramm des Programmes zur Modellierung eines mikrostrukturierten Membranreaktors mit MATLAB.

während die Modellierung der Membran-Testmodule bei 9-13 bar betrachtet wurde. Daher ist für die Bestimmung der Kinetik in zukünftigen Arbeiten die Einbeziehung von weiteren experimentellen Daten unter erhöhtem Reaktordruck notwendig, um eine zutreffendere Beschreibung der Reaktionskinetik im Membranreaktor zu erhalten.

Die Werte des modellierten  $H_2$ -Abtrenngrades sind dem Paritätsdiagramm in Abbildung 6.8(b) zu entnehmen. Die berechneten  $H_2$ -Abtrenngrade von Membran-Modul B und C stimmen gut mit den experimentellen Werten überein. Bei Membran-Modul D waren die berechneten  $H_2$ -Abtrenngrade geringer im Vergleich zu den experimentellen Werten und es kam zu stärkeren Abweichungen im Vergleich zu Membran-Modul C, welches ebenfalls Lochbleche zum Stützen der Membran enthält. Bei beiden Modulen C und D wurde die geringere frei zugängliche Oberfläche der Membran in Tabelle 5.1 individuell mit dem jeweiligen Faktor  $f_{Blech}$  berücksichtigt. Diese Beschreibung reichte bei Membran-Modul C aus, während es bei Membran-Modul D zu Abweichungen zwischen Modell und Experiment kam. Eine Abweichung von über 20 % wurde bei Membran-Modul A beobachtet, der berechnete  $H_2$ -Abtrenngrad fiel dabei größer aus als der experimentelle Wert. Die Bestimmung der Permeanz war bei Membran-Modul A mit Abweichungen behaftet (siehe Abbildung 5.6), sodass die ermittelten Membraneigenschaften das Modul A nicht genau beschrieben. Eine

geringere  $H_2$ -Abtrennung im Experiment deutet auf Probleme mit dem Stofftransport in der 2 mm hohen Katalysatorschüttung hin. In nachfolgenden Arbeiten sollten im Rahmen eines zweidimensionalen Modells die Stofftransporteffekte in der Katalysatorschüttung zutreffender beschrieben werden. Eine Beeinflussung der Membranfunktion durch Koksbildung (siehe Kapitel 5.4) wurde in dieser Arbeit unter Verwendung des eindimensionalen mathematischen Modells ebenfalls nicht berücksichtigt.

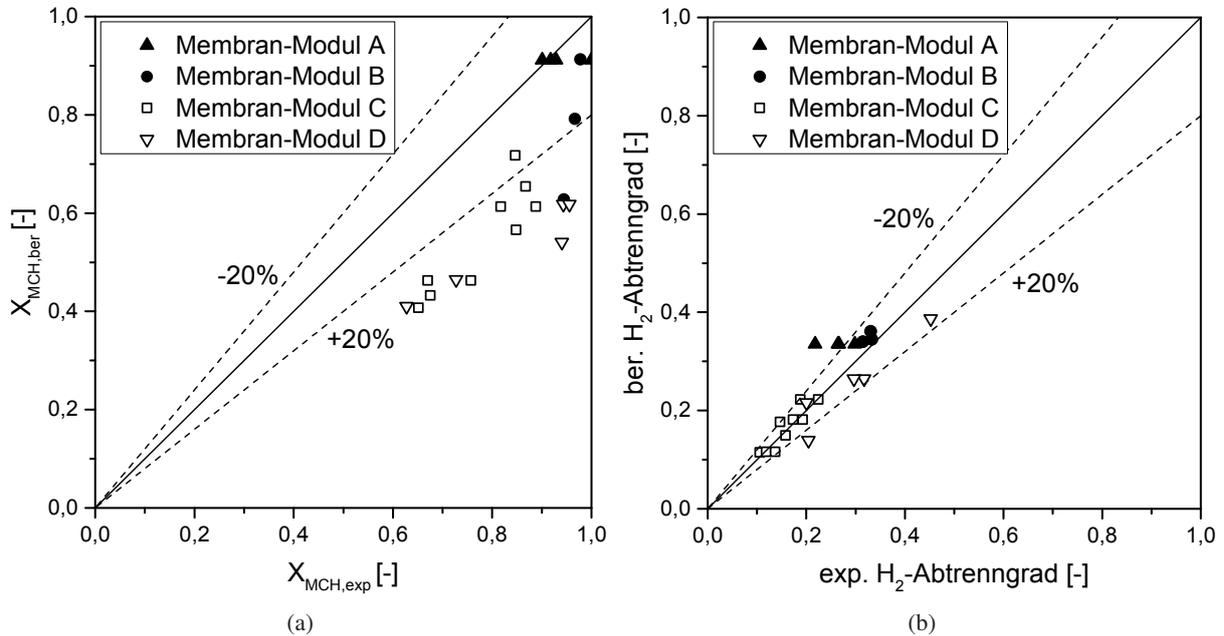


Abbildung 6.8.: Paritätsdiagramme: (a) berechneter Umsatz  $X_{MCH,ber}$  in Abhängigkeit vom experimentellen Umsatz  $X_{MCH,exp}$  und (b) berechneter  $H_2$ -Abtrenngrad in Abhängigkeit vom experimentellen  $H_2$ -Abtrenngrad. Verwendung des LHHW-Ansatzes bei der Modellierung von Membran-Modul A, B, C und D.

Der in Kapitel 5.4.2 ausführlich diskutierte Einfluss der Betriebsparameter auf den Umsatz und den  $H_2$ -Abtrenngrad wurde mit den modellierten Werten exemplarisch anhand des Parameters Druck betrachtet. In Abbildung 6.9(a) sind die drei experimentellen Betriebspunkte  $X_{exp}$  aus Membran-Modul C zu sehen, die bei 9 und 11 bar unterhalb des Gleichgewichtsumsatzes  $X_{GGW}$  (ohne Verwendung einer Membran) liegen. Bei 13 bar nahm die Triebkraft der  $H_2$ -Abtrennung zu und es kam zu einer größeren Verschiebung des Gleichgewichtes zur Produktseite. Daher lag der experimentelle Umsatz unter Verwendung einer Membran höher als der Gleichgewichtsumsatz ohne Membran. Die berechneten  $MCH$ -Umsätze  $X_{ber}$  erreichten nicht das Niveau der übrigen Umsätze, sondern lagen unterhalb von  $X_{exp}$  und  $X_{GGW}$ . Wie bereits anhand von Abbildung 6.8(a) erläutert wurde, war die Beschreibung der Reaktionskinetik in der Modellierung unzureichend und der berechnete Umsatz lag deutlich unter dem experimentellen Wert. Der bei den Experimenten beobachtete Zusammenhang, dass die Umsätze mit steigendem Druck geringer werden, wurde auch mittels Modellierung abgebildet. Die Übereinstimmung von Experiment und Modell gelang in Bezug auf den in Abbildung 6.9(b) dargestellten  $H_2$ -Abtrenngrad besser.

Insgesamt ist die Modellierung der Dehydrierung von  $MCH$  im Membranreaktor durchführbar und gibt die Zusammenhänge zwischen Betriebsparametern und Umsatz bzw.  $H_2$ -Abtrenngrad zutreffend wieder. In Bezug auf den Umsatz sollte beachtet werden, dass die berechneten Werte stets unterhalb der experimentellen Werte liegen. Diese Abweichungen sind auf eine ungenaue Beschreibung der Reaktionskinetik zurückzu-

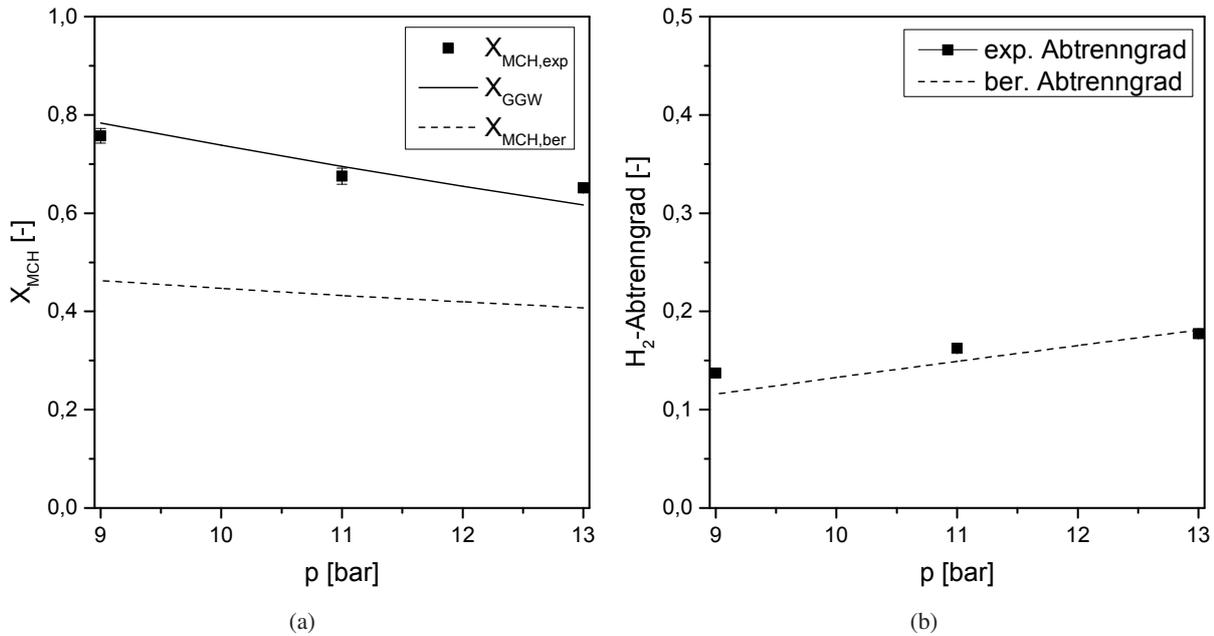


Abbildung 6.9.: (a) Umsatz  $X_{MCH}$  und (b)  $H_2$ -Abtrenngrad in Abhängigkeit vom Druck. Verwendung des LHHW-Ansatzes bei der Modellierung von Membran-Modul C,  $\vartheta = 350^\circ\text{C}$  und  $\tau_{mod} = 125 \text{ kg s m}^{-3}$ .

führen. Daher ist für nachfolgende Arbeiten eine Verbesserung des kinetischen Modells unter Einbeziehung von experimentellen Daten bei einem höheren Druck zu empfehlen. Die Berücksichtigung der Stützstrukturen gelang anhand des Faktors  $f_{Blech}$  und es wurde insgesamt eine gute Übereinstimmung von Modell und Experiment in Bezug auf den  $H_2$ -Abtrenngrad erreicht.

### 6.2.5. Auslegung eines Prototyp-Membranreaktors und die Integration des Katalysators

Ein Prototyp-Membranreaktor, der sich für die Speicherung von Wärmeenergie eignet, erfordert eine Vergrößerung der Membranfläche, um eine effektive Abtrennung des Produktes  $H_2$  zu ermöglichen. Daher wurde bei der Auslegung des Prototyp-Membranreaktors bei verschiedenen Verweilzeiten nach einem geeigneten Verhältnis von  $A_{Membran}/m_{Kat}$  gesucht. Bei der Modellierung des Prototyp-Reaktors wurden zwei verschiedene Fälle untersucht: Im Fall a wurde eine Membran mit einer Länge von  $100 \text{ mm}$  betrachtet, während die Länge der Membran im Fall b mit  $200 \text{ mm}$  doppelt so groß war. Die entsprechenden Parameter der Fälle a und b sind Tabelle 6.3 zu entnehmen. Nach erfolgter Modellierung wurde der Wärmeenergiestrom  $\dot{Q}$  nach Gleichung 6.14 abgeschätzt, welcher zum Dehydrieren des Eduktes  $MCH$  benötigt wurde. Dabei wurden der berechnete Massenstrom  $\dot{m}_{MCH}$  und die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  aus Tabelle 2.1 verwendet.

$$\dot{Q} = \frac{\dot{m}_{MCH}}{\tilde{M}_{MCH}} \cdot \Delta H_R \quad (6.14)$$

Aus der Befüllung des Membran-Moduls C in Kapitel 5 ist bekannt, dass auf eine Fläche von  $100 \text{ mm}^2$  eine Katalysatormasse von  $0,22 \text{ g}$  eingebracht werden kann und somit das Verhältnis von  $A_{Membran}/m_{Kat}$   $455 \text{ mm}^2 \text{ g}^{-1}$  beträgt. Für den Prototyp-Membranreaktor, der in zwei unterschiedlichen Größen betrachtet wurde (Geometrie siehe Tabelle 6.3), folgt daraus eine maximale Befüllung mit Katalysatorpulver im Fall a in Höhe von  $5,5 \text{ g}$  und im Fall b in Höhe von  $44 \text{ g}$ . Die Masse wird durch das Volumen des Mikro-Festbettes

begrenzt. Die Schüttung kann wie im Membran-Modul D mit Inertpulver verdünnt werden. Somit entsteht die Möglichkeit, die katalytisch aktive Masse stufenlos zu verringern.

Eine Alternative zum Katalysatorpulver besteht in der Integration des Katalysators als Schicht. In diesem Fall können im Prototyp-Membranreaktor 125 Mikrokanäle mit einer Kanal- und Stegbreite von jeweils  $0,2\text{ mm}$  mit Katalysator beschichtet werden. Die Masse der Katalysatorschicht lässt sich anhand der Herstellung von Katalysator Kat 2 in Kapitel 3.1.2 abschätzen. Der Klemmreaktor in Kapitel 4.1 wurde mit 29 Reaktorfolien befüllt, auf denen zuvor  $1,21\text{ g}$  Katalysator aufgetragen wurde. Daraus ergibt sich für eine Katalysatorschicht im Mikrokanal ein Verhältnis von Oberfläche zu Katalysatormasse von  $35714\text{ mm}^2\text{ g}^{-1}$ . Aus diesem empirischen Wert folgt für den Prototyp-Membranreaktor die Integration von Katalysator in Form von beschichteten Kanälen mit einer Masse von  $0,07\text{ g}$  (Fall a) bzw.  $0,56\text{ g}$  (Fall b).

Nach der Abschätzung der Katalysatormasse werden für die Auslegung des Prototyp-Membranreaktors mit der Geometrie von Fall a zwei Grenzfälle diskutiert: die Integration einer minimalen Masse von  $0,07\text{ g}$  als Katalysatorschicht und die maximale Masse von  $5,5\text{ g}$  als Katalysatorpulver. Die Abhängigkeit der Verweilzeit  $\tau_{mod}$  vom Umsatz  $X_{MCH}$  und  $H_2$ -Abtrenngrad ist Abbildung 6.10 zu entnehmen. Bei gleicher Verweilzeit unterscheiden sich die jeweiligen Volumenströme, da eine unterschiedlich hohe Katalysatormasse in der Schicht bzw. als Pulver eingesetzt wurde. Mit einer großen Verweilzeit wird Vollumsatz sowie ein sehr hoher Abtrenngrad erzielt. Bei der Katalysatorschicht mit der geringen Katalysatormasse ist dies bei einer Verweilzeit  $\geq 500\text{ kg sm}^{-3}$  der Fall, während beim Katalysatorpulver mit der größeren Katalysatormasse auch eine höhere Verweilzeit  $\geq 2000\text{ kg sm}^{-3}$  erforderlich wird.

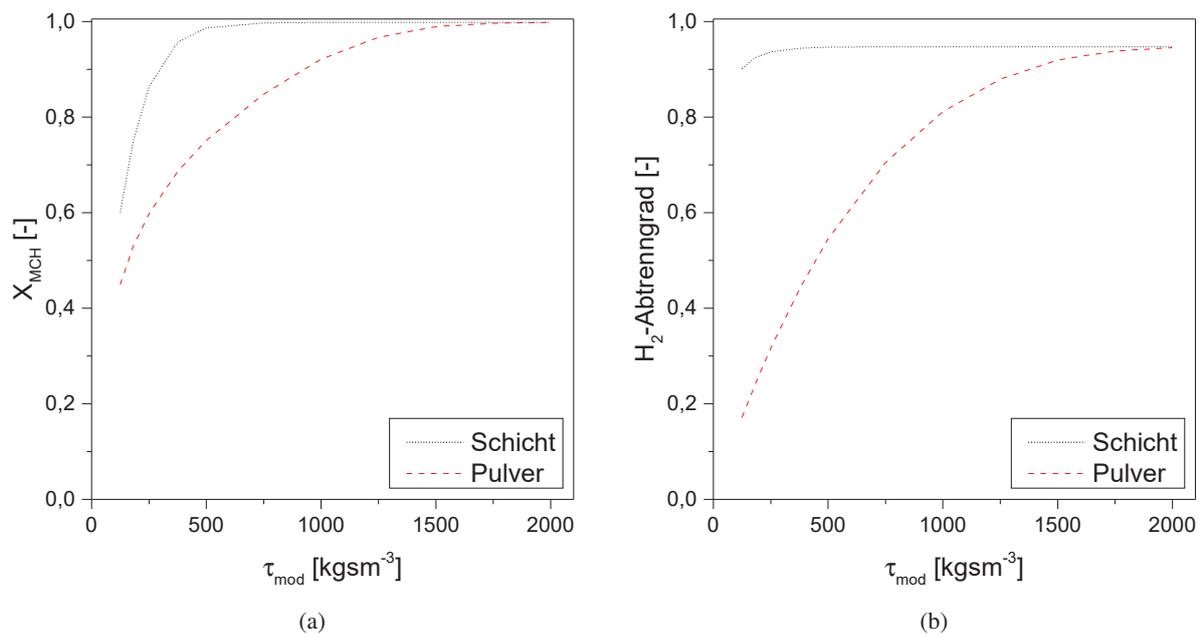


Abbildung 6.10.: (a) Modellierter Umsatz  $X_{MCH}$  und (b) modellierter  $H_2$ -Abtrenngrad in Abhängigkeit von der Verweilzeit  $\tau_{mod}$  für den Katalysator in Schicht- und Pulverform. Verwendung des LHHW-Ansatzes bei der Modellierung von Membran-Modul X Fall a,  $\vartheta = 350\text{ }^\circ\text{C}$  und  $p = 10\text{ bar}$ .

Im Rahmen des LORC-Systems soll die Dehydrierung von  $MCH$  zur Wärmespeicherung genutzt werden. Dabei ist nach Gleichung 6.14 die Menge des gespeicherten Wärmeenergiestromes proportional zur Höhe des  $MCH$ -Eduktstromes. Damit möglichst viel Energie im System gespeichert werden kann, sollte der Eduktstrom groß gewählt werden. Aus Abbildung 6.11 folgt, dass bei kleinen Verweilzeiten, d.h. bei einem

großen Eduktstrom, der gespeicherte Wärmeenergiestrom besonders groß ist. Daher sollte für den effizienten Betrieb des Reaktors die Verweilzeit an dem Punkt gewählt werden, wenn der maximal erzielbare Umsatz und die  $H_2$ -Abtrennung nur knapp erreicht werden. Dieses Kriterium wurde mit dem Erzielen von 97,0 % des maximalen Umsatzes bzw. 98,5 % des maximalen  $H_2$ -Abtrenngrades erfüllt: Im Fall a beträgt die optimale Verweilzeit für die Katalysatorschicht  $500 \text{ kg s m}^{-3}$  und für das Katalysatorpulver  $2000 \text{ kg s m}^{-3}$ . Der gespeicherte Wärmeenergiestrom fällt beim Katalysatorpulver mit  $25,1 \text{ W}$  wesentlich größer aus im Vergleich zur Katalysatorschicht mit  $1,3 \text{ W}$ , da die höhere Katalysatormasse des Pulvers ( $5,5 \text{ g}$ ) mit einem größeren  $MCH$ -Strom in Höhe von  $43,4 \text{ g h}^{-1}$  einhergeht. Bei der Schicht fällt die eingebaute Katalysatormasse mit  $0,07 \text{ g}$  sehr klein aus. Zum Erzielen von Vollumsatz wird ein  $MCH$ -Strom in Höhe von  $2,2 \text{ g h}^{-1}$  benötigt, der einen entsprechend geringen Wärmeeintrag zur Folge hat. Aus diesen Ergebnissen folgt für die Integration des Katalysators in den Prototyp-Membranreaktor, dass eine Katalysatorschüttung mit einer größeren Masse zu bevorzugen ist. Eine Erhöhung der Katalysatormasse gelingt auch im Rahmen des Beschichtungsvorganges bei der Katalysatorschicht. Die Einstellung unterschiedlicher Katalysatormassen mit dem Pulver ist jedoch wesentlich einfacher und flexibel.

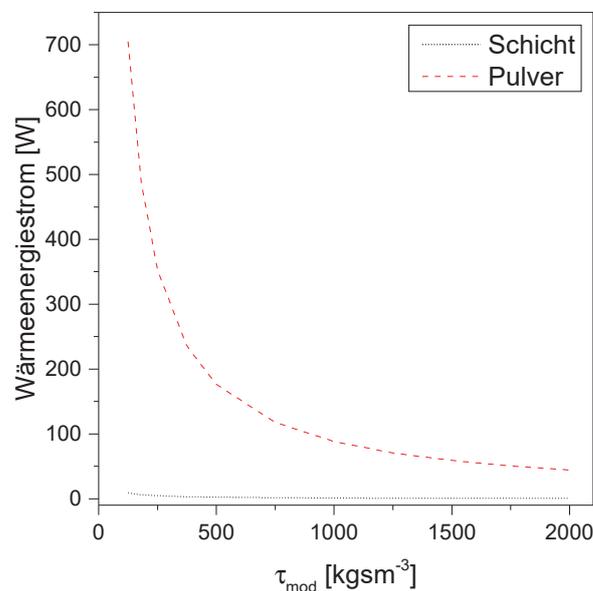


Abbildung 6.11.: Modellierter Wärmeenergiestrom in Abhängigkeit von der Verweilzeit  $\tau_{mod}$  für den Katalysator in Schicht- und Pulverform. Verwendung des LHHW-Ansatzes bei der Modellierung von Membran-Modul X Fall a,  $\vartheta = 350^\circ\text{C}$  und  $p = 10 \text{ bar}$ .

Die Wahl einer optimalen Verweilzeit  $\tau_{mod,opt}$  wird in Abbildung 6.10 für zwei unterschiedliche Verhältnisse von  $A_{Membran}/m_{Kat}$  anhand der Beispiele Katalysatorschicht ( $A_{Membran}/m_{Kat} = 35714 \text{ mm}^2 \text{ g}^{-1}$ ) und Katalysatorpulver ( $A_{Membran}/m_{Kat} = 455 \text{ mm}^2 \text{ g}^{-1}$ ) gezeigt. Diese ist auf sämtliche Membraneometrien und Katalysatormassen in Abbildung 6.12 übertragbar. In Abbildung 6.12(a) ist der Umsatz  $X_{MCH}$  in Abhängigkeit vom Verhältnis von  $A_{Membran}/m_{Kat}$  bei fünf verschiedenen Verweilzeiten zu sehen. Bei einer konstanten Verweilzeit werden besonders hohe Umsätze mit einem hohen Verhältnis von  $A_{Membran}/m_{Kat}$  erzielt. Auch der  $H_2$ -Abtrenngrad in Abbildung 6.12(b) wird bei einem großen Verhältnis von  $A_{Membran}/m_{Kat}$  höher. Die effektive Nutzung des Reaktors (Vollumsatz, maximale  $H_2$ -Abtrennung und Wärmeenergiestrom) bei  $\tau_{mod,opt}$  ist mit steigender Verweilzeit bei einem abnehmenden Verhältnis von  $A_{Membran}/m_{Kat}$  möglich.

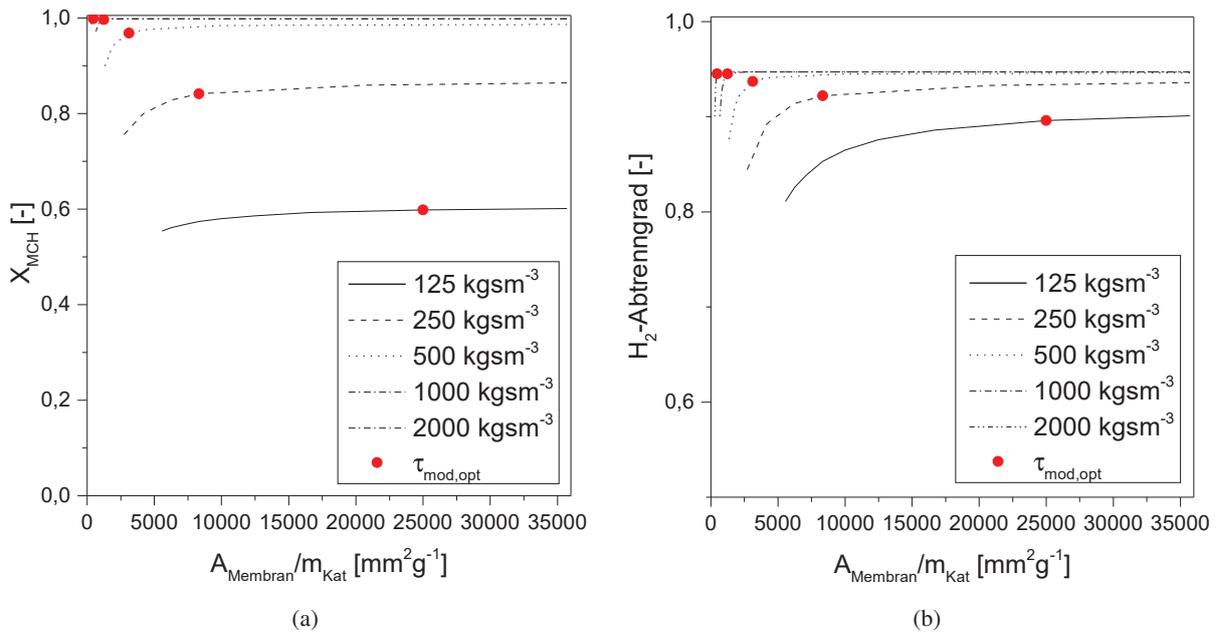


Abbildung 6.12.: (a) Modellierter Umsatz  $X_{MCH}$  und (b) modellierter  $H_2$ -Abtrenngrad in Abhängigkeit vom Verhältnis  $A_{Membran}/m_{Kat}$  bei fünf verschiedenen Verweilzeiten  $\tau_{mod}$ . Die effektive Nutzung des Reaktors bei  $\tau_{mod,opt}$  ändert sich mit dem Verhältnis von  $A_{Membran}/m_{Kat}$ . Verwendung des LHHW-Ansatzes bei der Modellierung von Membran-Modul X Fall a,  $\vartheta = 350\text{ °C}$  und  $p = 10\text{ bar}$ .

Der Wärmeenergiestrom ist in Abhängigkeit des Verhältnisses von  $A_{Membran}/m_{Kat}$  in Abbildung 6.13(a) für den Fall a dargestellt. Bei konstanter Verweilzeit nimmt die gespeicherte Energie mit abnehmendem Verhältnis von  $A_{Membran}/m_{Kat}$  zu. Auch die optimale Nutzung des Reaktors bei  $\tau_{mod,opt}$  ist bei kleinen Verhältnissen von  $A_{Membran}/m_{Kat}$  besonders günstig. Dieser Fall liegt für das Katalysatorpulver vor: Bei einer konstanten, frei zugänglichen Membranfläche  $A_{Membran}$  hat die Verwendung einer möglichst großen Katalysatormasse  $m_{Kat}$  eine hohe Speicherung von Wärmeenergie zur Folge. Aus diesem Grund sollte die Katalysatorschüttung bei optimalen Betriebsbedingungen nicht mit Inertmaterial verdünnt werden.

Für das reine Katalysatorpulver kann wegen der begrenzten Höhe der Schüttung kein geringeres Verhältnis von  $A_{Membran}/m_{Kat} = 455\text{ mm}^2 g^{-1}$  gewählt werden. Im Fall a bei einer Membranfläche von  $2500\text{ mm}^2$  kann somit ein Wärmeenergiestrom von  $25,1\text{ W}$  bei einer Verweilzeit von  $2000\text{ kg sm}^{-3}$  gespeichert werden. Damit das in Kapitel 1.2 vorgestellte LORC-System mit der Speicherung von  $50\text{ kW}$  Wärmeenergie technisch realisiert werden kann, ist ein Scale-up vom Laborreaktor (Prototyp-Membranreaktor) bis zur Anwendung im LORC-System über ein Numbering-up notwendig. Ohne die Berücksichtigung von Umwandlungsverlusten wird der Betrieb von 1990 parallel zueinander geschalteten Prototyp-Modulen notwendig. Diese hohe Zahl an Elementen sorgt für Probleme bei der technischen Umsetzung.

Zur Reduzierung der benötigten Prototyp-Module besteht die Möglichkeit, die Membranfläche und die Katalysatormasse im konstanten Verhältnis von  $455\text{ mm}^2 g^{-1}$  zueinander mit  $A_{Membran} = 20000\text{ mm}^2$  (Fall b) zu erhöhen. Der direkte Vergleich unterschiedlich großer Membranflächen in Abhängigkeit von der optimalen Verweilzeit ist Abbildung 6.13(b) zu entnehmen. Mit dem größeren Membranreaktor in Fall b werden bei gleicher Verweilzeit deutlich höhere Mengen Energie gespeichert. Die Vergrößerung der Membranfläche geht mit der Erhöhung der Katalysatormasse im Reaktor einher, die direkt mit der Verweilzeit und dem Eduktvolumenstrom in Gleichung 4.1 gekoppelt ist. Im betrachteten Bereich der Verweilzeit von 125-

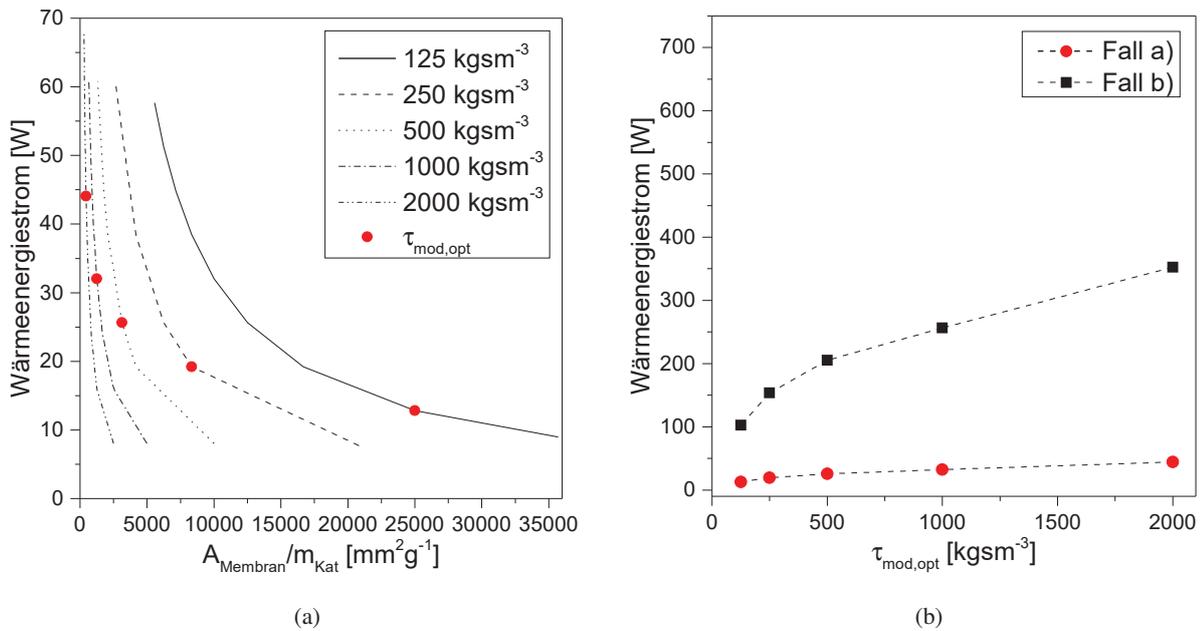


Abbildung 6.13.: Modellierter Wärmeenergiestrom  $\dot{Q}$  (a) in Abhängigkeit vom Verhältnis  $A_{\text{Membran}}/m_{\text{Kat}}$  bei fünf verschiedenen Verweilzeiten  $\tau_{\text{mod}}$ , Membran-Modul X Fall a und (b) in Abhängigkeit von der optimalen Verweilzeit  $\tau_{\text{mod,opt}}$  bei einem konstanten Verhältnis  $A_{\text{Membran}}/m_{\text{Kat}}$ . Voneinander abhängige Variation der Membranfläche und Katalysatormasse: Fall a  $A_{\text{Membran}} = 2500 \text{ mm}^2$ ,  $m_{\text{Kat}} = 5,5 \text{ g}$  und Fall b  $A_{\text{Membran}} = 20000 \text{ mm}^2$ ,  $m_{\text{Kat}} = 44 \text{ g}$ . Verwendung des LHHW-Ansatzes bei der Modellierung von Membran-Modul X,  $\vartheta = 350^\circ\text{C}$  und  $p = 10 \text{ bar}$ .

$2000 \text{ kg sm}^{-3}$  liegt der gespeicherte Wärmeenergiestrom im kleineren Reaktor von Fall a im Bereich von 7-25 W. Beim großen Reaktor (Fall b) wird unter Berücksichtigung der gleichen Verweilzeiten ein Wärmeenergiestrom von 58-201 W gespeichert. Somit kann beim großen Reaktor mit einer hohen Verweilzeit die Menge der gespeicherten Energie stärker erhöht werden.

Unter der Verwendung einer Schüttung im Fall b, die mit 44 g vollständig aus Katalysatorpulver besteht, kann bei einer Verweilzeit von  $2000 \text{ kg sm}^{-3}$ , einer Temperatur von  $350^\circ\text{C}$  und einem Druck von  $10 \text{ bar}$  in der Reaktionszone Vollumsatz sowie eine sehr hohe  $\text{H}_2$ -Abtrennung erzielt werden. Zum Dehydrieren von *MCH* im planaren Membranreaktor wird eine Energie von insgesamt 201 W benötigt. Für die Realisierung des LORC-Systems mit 50 kW werden somit mindestens 249 Prototyp-Module mit je einer 200 mm langen und breiten,  $12,5 \mu\text{m}$  dünnen Pd-Membran parallel zueinander geschaltet. Diese ca. 10 mm hohen, sehr kompakten Elemente (siehe Skizze in Abbildung 1.3) lassen sich im Rahmen eines modularen Konzeptes zusammenfassen. Zur Verringerung der Höhe des Gesamtspeichers werden die 250 Prototyp-Module auf fünf parallele Stapel verteilt. Für die Speicherung von 50 kW Wärmeenergie ergeben sich somit fünf Stapel aus jeweils 50 Modulen, die unabhängig voneinander betrieben werden können. Dieses modulare Konzept ermöglicht einen schnellen Austausch von defekten Membran-Modulen und hat bei Reparaturarbeiten den Vorteil, dass jeweils vier Stapel weiterhin betrieben werden können. Eine grobe Abschätzung der Mindestgröße des beschriebenen gesamten Wärmespeichers ergibt ohne Berücksichtigung der ein- und ausgehenden Rohrleitungen fünf Quader mit jeweils einer Länge und Breite von 200 mm und einer Höhe von ca. 500 mm. Ein Gehäuse mit dem Eingang des Eduktstromes und den Ausgängen des Retentat- und Permeatstromes umgibt die vier aus Prototyp-Modulen bestehenden Stapel. Zudem liegt eine Vorrichtung zur Leitung des Heizmediums in die jeweilige Heizzone an.

In nachfolgenden Arbeiten könnten weitergehende Simulations-Studien zur Stoff- und Energiebilanz sowie die Verzahnung der Prozesse Dehydrierung, Hydrierung und  $H_2$ -Speicherung in Metallhydriden erstellt werden, welche wertvolle Hinweise für den Betrieb eines effizienten Gesamtsystems zur Wärmespeicherung geben.



## 7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Machbarkeitsstudie zur endothermen Dehydrierung von Methylcyclohexan als kompaktes Element des Wärmespeicherkonzeptes LORC vorgestellt. Dieses Speichersystem soll dezentral, direkt am Ort der Primärenergiequelle umgesetzt werden, um überschüssige Wärmeenergie aus Solarkraftwerken oder industriellen Prozessen speichern und später in Elektrizität umwandeln zu können. Das Prinzip der Speicherung beruht auf der chemischen Reaktion des flüssigen organischen Hydrides Methylcyclohexan, welches in einem Kreislauf aus Dehydrierung und Hydrierung zu seinem korrespondierenden ungesättigten Kohlenwasserstoff Toluol umgewandelt werden kann. Bei der Reaktion wird Wasserstoff freigesetzt bzw. eingelagert.

Für die experimentelle Umsetzung der Dehydrierung wurde ein neuartiges planares Membran-Modul mit mikrostrukturiertem Festbett gewählt: In diesem Reaktor wird die Nutzung der effizienten Wärme- und Stoffübertragung in der Mikrostruktur mit der Abscheidung von reinem Wasserstoff an einer integrierten *Pd*-Membran vereint. Bei der reversiblen Dehydrierung im Membranreaktor wird mit der in-situ Abtrennung von Wasserstoff eine Verschiebung des Gleichgewichtes zur Produktseite hin bewirkt, welche höhere Umsätze zur Folge hat im Vergleich zu Reaktoren ohne Membran.

Eine Studie zur Entwicklung des Katalysators wurde im mikrostrukturierten Klemmreaktor durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden mikrostrukturierte Metallfolien mit insgesamt fünf verschiedenen Katalysatoren beschichtet. Zur Herstellung eines *Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Katalysators wurde ein Sol-Gel-Verfahren verwendet: Die Homogenität der Trägerschicht in den Mikrokanälen wurde verbessert, indem unterschiedliche Parameter angepasst wurden, darunter das Beschichtungswerkzeug, die Kanalgeometrie, die Vorbehandlung der Metalloberfläche und die Trocknung. Eine größere Katalysatormasse pro mikrostrukturierter Folie wurde über die Zugabe von *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Partikeln in das Gel erzielt. Die Imprägnierung der Trägerschicht mit *Pt* (bzw. *Sn*) erfolgte schließlich mit einer definierten Menge *Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*-Lösung (bzw. *SnCl<sub>2</sub>*-Lösung) pro Träger. Dabei wurde eine *Pt*-Beladung von 1 Gew.-% gewählt, um eine möglichst große aktive Oberfläche bei einer hohen *Pt*-Dispersion zu erhalten. Für die Integration des Katalysators in den Reaktor als Festbett wurde ein vergleichbares Katalysatorpulver hergestellt. Die Beschichtung der mikrostrukturierten Folien mit einem *Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>*-Katalysator erfolgte nach einer bereits entwickelten Rezeptur in einem einzigen Schritt. Zum Vergleich wurden die selbst hergestellten Katalysatorschichten einem kommerziell verfügbaren 0,5 Gew.-% *Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Katalysator gegenübergestellt, der zuvor ebenso als Schicht auf mikrostrukturierten Folien präpariert wurde. Die Eigenschaften der verschiedenen Katalysatoren wurden umfassend u.a. mittels REM, *N<sub>2</sub>*-Physisorption, *H<sub>2</sub>*-Chemisorption, ESMA und ICP-OES charakterisiert und schließlich hinsichtlich Oberfläche, Verteilung der Aktivkomponente und Reproduzierbarkeit diskutiert.

Die verschiedenen Katalysatoren wurden im mikrostrukturierten Klemmreaktor getestet. Der Katalysator mit der höchsten Aktivität bestand aus der Aktivkomponente *Pt* und dem porösen Träger *γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Alle getesteten Katalysatoren deaktivierten sehr schnell bei Umgebungsdruck. Ergebnisse verschiedener Analysen, u.a. GC, EDS, UHV-XPS und ESMA, deuteten auf die Bildung von Koks in den Mikrokanälen hin. Koks blockiert die aktiven Zentren des Katalysators und bewirkt somit deren Desaktivierung. Mit Hilfe

der Raman-Spektroskopie konnte schließlich Kohlenstoff (sog. furnace carbon black) auf der Katalysatoroberfläche nachgewiesen werden. Nach einer zweistufigen Regeneration des Katalysators, bestehend aus Oxidation und Reduktion, war es möglich, die ursprüngliche Aktivität des Katalysators wiederherzustellen. Maßnahmen, die in anderen Forschungsarbeiten eine Verringerung der Desaktivierung herbeiführten, darunter die Verwendung eines *Pt-Sn*-Katalysators oder eines *CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>*-Trägers, zeigten keine Wirkung. Eine Verringerung der Desaktivierung des Katalysators konnte durch die Wahl geeigneter Betriebsparameter herbeigeführt werden: Insbesondere ein hoher Druck und eine *H<sub>2</sub>*-Dosierung in den Eduktstrom wirkten sich positiv auf die Stabilität des Katalysators im mikrostrukturierten Klemmreaktor aus. Bei Untersuchungen im gradientenfreien Kreislaufreaktor wurde eine geringere Geschwindigkeit der Desaktivierung beobachtet. Die Koksbildung auf dem Katalysator wurde in dem rückvermischten Reaktor durch die dauerhafte Anwesenheit von *H<sub>2</sub>* in der Reaktionszone gehemmt. Bei der Entnahme des Katalysatorpulvers nach verschiedenen Reaktorlaufzeiten wurde eine Farbänderung von anfänglich weiß über hellgrau bis hin zu dunkelgrau beobachtet. Mit Hilfe einer TGA wurde schließlich die Koksmenge auf den Pulverproben in Abhängigkeit von der Reaktorlaufzeit bestimmt.

Die Geschwindigkeit der Desaktivierung fiel im mikrostrukturierten Membran-Modul am geringsten aus im Vergleich zu der beobachteten Desaktivierung im Klemm- und Kreislaufreaktor. Aufgrund eines hohen *H<sub>2</sub>*-Partialdruckes in der Reaktionszone und dem Betrieb ohne Spülgas in der Abtrennzone diffundierte *H* am Reaktoreingang zurück durch die Membran und wirkte sich hemmend auf die Koksbildung am Katalysator aus. Im mikrostrukturierten Membranreaktor wurde die Dehydrierung von *MCH* erfolgreich durchgeführt: Es wurde die Verschiebung des Gleichgewichtes zur Produktseite hin beobachtet, welche mit Hilfe der in-situ *H<sub>2</sub>*-Abtrennung aus der Reaktionszone erreicht wurde. Eine Erhöhung des *H<sub>2</sub>*-Abtrenngrades im Membran-Modul erwies sich als vorteilhaft, da diese einen positiven Einfluss auf den Umsatz ausübte. Sie wurde mit Hilfe einer größeren Verweilzeit, eines steigenden *MCH/N<sub>2</sub>*-Anteils, einem höheren Druck und unter Verwendung von Spülgas erzielt.

Die Überprüfung der Stabilität der *Pd*-Membran erfolgte regelmäßig anhand von Permeationsmessungen mit reinem *H<sub>2</sub>* bzw. *N<sub>2</sub>*. Die Werte der Permselektivität waren auf einem hohen Niveau, sodass trotz nachgewiesener Koksablagerungen auf dem Katalysator keine Beeinträchtigung der *H<sub>2</sub>*-Abtrennung an der direkt benachbarten Membran vorlag. Allerdings nahm die Permselektivität nach jeder Katalysator-Regeneration ab. Im Rahmen der Oxidation bildeten sich an der *Pd*-Membran Defekte aus, die eine Leckage zur Folge hatten. Nachdem in einem weiteren Modul bei der Oxidation eine geringere O-Menge verwendet wurde, blieb die Membran über 500 h bei 13 bar und 400 °C stabil.

Im Zuge der experimentellen Entwicklung des Membran-Moduls wurden Lochbleche als Stützstrukturen direkt ober- und unterhalb der *Pd*-Membran eingefügt. Die mechanische Beanspruchung der Membran durch den anliegenden Reaktordruck auf der Reaktionsseite und die hierdurch bedingte Bildung von Rissen an den Rändern der direkt anliegenden Mikrokanäle wurde deutlich verringert. Ein Vergleich zwischen einer selbsttragenden und einer gestützten Membran zeigte, dass die Verwendung einer Stützstruktur zu geringeren Umsätzen führte. Die für eine *H<sub>2</sub>*-Abtrennung frei zugängliche Membranoberfläche wurde durch die zusätzlichen Stützstrukturen reduziert. Zur Steigerung des *H<sub>2</sub>*-Abtrenngrades wurden die *H*-Diffusion an der Membran und die *H<sub>2</sub>*-Bildung in der Katalysatorschüttung genauer aufeinander abgestimmt. Dies wurde über ein größeres Verhältnis von Membranoberfläche zu Katalysatormasse erreicht, indem bei gleicher Geometrie und Aufbau des Membran-Moduls der Katalysator teilweise durch Inertmaterial ersetzt wurde. Die experimentelle Umsetzung der Dehydrierung im Membran-Modul bildete die Grundlage für eine an-

---

schließende theoretische Modellierung des mikrostrukturierten Membranreaktors.

Für eine zuverlässige Reaktormodellierung ist es unumgänglich, die katalytische Reaktion möglichst zutreffend zu beschreiben. Aus den Kinetikstudien verschiedener Forschungsgruppen zur Dehydrierung von Methylcyclohexan mit  $Pt/Al_2O_3$ -Katalysator wurden zwei mechanistische Ansätze genauer betrachtet: der LHHW- und der HP-Ansatz. Im Zuge der Experimente im Kreislaufreaktor wurde deutlich, dass die Parameter der Forschungsarbeit von Usman et al. nicht vollständig übernommen werden können. Eine eigene Anpassung der Kinetikparameter  $k_0$  und  $E_a$  ergab schließlich eine adäquatere Beschreibung der Reaktionskinetik in beiden Fällen. Für die weitere Modellierung des mikrostrukturierten Membranreaktors wurde der druckunabhängige LHHW-Ansatz ausgewählt, da die Durchführung der Experimente im Kreislaufreaktor bei 1 bar erfolgte und weitere Messungen bei höherem Druck nach einem Motorschaden nicht mehr möglich waren.

Zur theoretischen Beschreibung des mikrostrukturierten Membranreaktors wurde ein eindimensionales PFR-Reaktormodell gewählt. Die Überprüfung der Plausibilität der Modellierung erfolgte anhand der experimentellen Daten, die zuvor in den Membran-Modulen generiert wurden. Insgesamt gab die Modellierung des Membranreaktors die Zusammenhänge zwischen Betriebsparametern und Umsatz bzw.  $H_2$ -Abtrenngrad zutreffend wieder. Es traten Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Werten auf, die auf eine ungenaue Beschreibung der Reaktionskinetik zurückzuführen sind. Eine Verbesserung der Beschreibung der  $H_2$ -Abtrennung gelang mit der Einführung eines Faktors, der den Einfluss der Stützstrukturen erfasste.

Für die Integration des Katalysators wurden beschichtete Mikrokanäle oder ein mikrostrukturiertes Festbett in Erwägung gezogen. Beide Fälle wurden hinsichtlich der Effektivität des Katalysators und der Ausnutzung der Membranfläche untersucht. Die Studie ergab, dass die Verwendung von Pulverkatalysator im Vergleich zur Schicht besser geeignet ist: Die größere Katalysatormasse hatte einen höheren Eduktvolumenstrom zur Folge und es konnte somit eine größere Energiemenge im System gespeichert werden.

Mit dem Ziel, ein Wärmespeichersystem von 50 kW zu erhalten, wurde eine Vergrößerung des Maßstabs und eine Vervielfältigung des Membran-Moduls ermittelt. Die um den Faktor 200 vergrößerte Membranfläche geht mit einer höheren Katalysatormasse im Reaktor einher, welche direkt mit der Verweilzeit bzw. dem Eduktvolumenstrom korreliert. In dem betrachteten 200 mm langen und breiten sowie 10 mm hohen Prototyp-Modul kann eine Energie von näherungsweise 200 W gespeichert werden. Daraus resultiert für das Speichersystem eine Anzahl von 250 parallel geschalteten Prototyp-Modulen, die in fünf voneinander unabhängig betriebene Stapel angeordnet werden. Obwohl das beschriebene Prototyp-Modul in der vorliegenden Arbeit nicht experimentell getestet wurde, zeigte diese theoretische Betrachtung, dass das planare mikrostrukturierte Membran-Modul für den Prozess der Dehydrierung verwendet werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die endotherme Dehydrierung von Methylcyclohexan untersucht, welche ein fester Bestandteil des Wärmespeicherkonzeptes LORC ist. Unter Verwendung eines planaren Membran-Moduls mit mikrostrukturiertem Festbett wurden für die Dehydrierung die Vorteile eines mikrostrukturierten Reaktors und eines Membranreaktors genutzt. Nach einer experimentellen Studie zur Desaktivierung verschiedener Katalysatoren im mikrostrukturierten Klemmreaktor und im Kreislaufreaktor wurde die Dehydrierung im mikrostrukturierten Membran-Modul umgesetzt. Mit dieser Arbeit liegen erste Untersuchungen vor, welche als Grundlage für weitere Entwicklungsarbeiten zur Umsetzung eines innovativen Energiespeicherkonzeptes dienen.



## Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), **2014**, *Die Energie der Zukunft - Erster Fortschrittsbericht zur Energiewende*, <http://www.bmwi.de/BMWi/Redaktion/PDF/Publikationen/fortschrittsbericht,property=pdf,bereich=bmwi2012,sprache=de,rwb=true.pdf>, Februar 2016.
- [2] F. Ausfelder, C. Beilmann, M. Bertau, S. Bräuninger, A. Heinzl, R. Hoer, W. Koch, F. Mahlendorf, A. Metzeltin, M. Peuckert, L. Plass, K. Räuichle, M. Reuter, G. Schaub, S. Schiebahn, E. Schwab, F. Schüth, D. Stolten, G. Teßmer, K. Wagemann, K.-F. Ziegahn, **2015**, *Energiespeicherung als Element einer sicheren Energieversorgung*, *Chemie Ingenieur Technik* 87 (1-2), 17-89.
- [3] Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft, **2014**, *Definition des Begriffs Energiespeicher*, [www.bdew.de/internet.nsf/id/20140606-o-definition-des-begriffes-energiespeicher-de/\\$file/2014-06-06\\_Definition\\_Energiespeicher\\_final\\_ohne-Ansprechpartner.pdf](http://www.bdew.de/internet.nsf/id/20140606-o-definition-des-begriffes-energiespeicher-de/$file/2014-06-06_Definition_Energiespeicher_final_ohne-Ansprechpartner.pdf), Februar 2016.
- [4] Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), **2013**, *Energieforschung - Neue Wege für die Energiewende*, <http://www.bmbf.de/pub/energieforschung.pdf>, Februar 2016.
- [5] Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG), **2015**, *Energiespeicher - der Beitrag der Chemie*, [http://www.dgmk.de/DBG\\_PP\\_Energiespeicher-2015\\_A4.pdf](http://www.dgmk.de/DBG_PP_Energiespeicher-2015_A4.pdf), Februar 2016.
- [6] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB), **2014**, *Erneuerbar mobil - Marktfähige Lösungen für eine klimafreundliche Elektromobilität*, <http://www.erneuerbar-mobil.de/de/mediathek/dateien/broschuere-erneuerbar-mobil-2014-dt.pdf>, Februar 2016.
- [7] Z. L. Wang, G. F. Naterer, K. F. Gabriel, R. Gravelins, V. N. Daggupati, **2010**, *Comparison of sulfur-iodine and copper-chlorine thermochemical hydrogen production cycles*, *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 4820-4830.
- [8] U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth, **2009**, *Chemische und physikalische Lösungen für die Speicherung von Wasserstoff*, *Angewandte Chemie* 121, 6732-6757.
- [9] J. Gretz, J. P. Baselt, O. Ullmann, H. Wendt, **1990**, *The 100 MW Euro-Quebec Hydro-Hydrogen Pilot Project*, *International Journal of Hydrogen Energy* 15 (6), 419-424.
- [10] A. Shukla, S. Karmakar, R. B. Biniwale, **2012**, *Hydrogen delivery through liquid organic hydrides: Considerations for a potential technology*, *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 3719-3726.
- [11] T. Boeltken, A. Wunsch, T. Gietzelt, P. Pfeifer, R. Dittmeyer, **2014**, *Ultra-compact microstructured methane steam reformer with integrated Palladium membrane for on-site production of pure hydrogen: Experimental demonstration*, *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 18058-18068.

- [12] T. Boeltken, M. Belimov, P. Pfeifer, T. A. Peters, R. Bredesen, R. Dittmeyer, **2013**, *Fabrication and testing of a planar microstructured concept module with integrated palladium membranes*, Chemical Engineering and Processing 67, 136-147.
- [13] A. L. Mejdell, M. Jondahl, T. A. Peters, R. Bredesen, H. J. Venvik, **2009**, *Experimental investigation of a microchannel membrane configuration with a 1.4  $\mu\text{m}$  Pd/Ag23 wt.% membrane - Effects of flow and pressure*, Journal of Membrane Science 327, 6-10.
- [14] C. Wagner, M. Cholewa, U. Ulmer, P. Pfeifer, R. Dittmeyer, **2015**, *The Liquid Organic Reaction Cycle - Thermochemical Energy Storage using Liquid Organic Hydrides*, 1st Energy, Science and Technology Conference (EST 2015), 20.-22. Mai 2015, Karlsruhe.
- [15] U. Ulmer, K. Asano, T. Bergfeldt, V. S. K. Chakravadhanula, R. Dittmeyer, H. Enoki, C. Kübel, Y. Nakamura, A. Pohl, M. Fichtner, **2014**, *Effect of oxygen on the microstructure and hydrogen storage properties of V-Ti-Cr-Fe quaternary solid solutions*, International Journal of Hydrogen Energy 39 (35), 20000-20008.
- [16] U. Ulmer, K. Asano, A. Patyk, H. Enoki, Y. Nakamura, A. Pohl, R. Dittmeyer, M. Fichtner, **2015**, *Cost reduction possibilities of vanadium-based solid solutions - Microstructural, thermodynamic, cyclic and environmental effects of ferrovanadium substitution*, Journal of Alloys and Compounds 648, 1024-1030.
- [17] U. Ulmer, **2016**, *Effects of Impurities on the Performance and Cost of V-Fe-Cr-Ti-based Solid Solution Alloys*, Karlsruher Institut für Technologie, Dissertation.
- [18] D. Poncette, M. Baumann, C. Wagner, A. Patyk, P. Pfeifer, **2015**, *Simulation of a CSP-powered hybrid storage network*, 9th International Renewable Energy Storage Conference (IRES 2015), 9.-11. März 2015, Düsseldorf.
- [19] B. Müller, K. Müller, D. Teichmann, W. Arlt, **2011**, *Energiespeicherung mittels Methan und energietragenden Stoffen - ein thermodynamischer Vergleich*, Chemie Ingenieur Technik 83 (11), 2002-2013.
- [20] R. B. Biniwale, S. Rayalu, S. Devotta, M. Ichikawa, **2008**, *Chemical hydrides: A solution to high capacity hydrogen storage and supply*, International Journal of Hydrogen Energy 33, 360-365.
- [21] G. Pez, A. Scott, A. Cooper, H. Cheng, **2005**, *Hydrogen Storage by Reversible Hydrogenation of Pi-conjugated Substrates*, US Patent 2005/0002857 A1.
- [22] R. H. Crabtree, **2008**, *Hydrogen storage in liquid organic heterocycles*, Energy and Environmental Science 1, 134-138.
- [23] N. Brückner, K. Obesser, A. Bösmann, D. Teichmann, W. Arlt, J. Dungs, P. Wasserscheid, **2014**, *Evaluation of Industrially Applied Heat-Transfer Fluids as Liquid Organic Hydrogen Carrier Systems*, Chemistry and Sustainability, Energy and Materials (ChemSusChem) 7, 229-235.
- [24] A. Cooper, A. Scott, D. Fowler, J. Cunningham, M. Ford, F. Wilhelm, V. Monk, H. Cheng, G. Pez, **2007**, *Hydrogen Storage by Reversible Hydrogenation of Liquid-Phase Hydrogen Carriers*, DOE Hydrogen Program, FY 2007 Annual Progress Report, 445-449.

- [25] A. Cooper, K. Campbell, G. Pez, **2006**, *An Integrated Hydrogen Storage and Delivery Approach Using Organic Liquid-Phase Carriers*, 16th World Hydrogen Energy Conference (WHEC 2006), 13.-16. Juni 2006, Lyon.
- [26] A. Cooper, A. Scott, D. Fowler, J. Cunningham, M. Ford, F. Wilhelm, V. Monk, H. Cheng, G. Pez, **2008**, *Hydrogen Storage by Reversible Hydrogenation of Liquid-Phase Hydrogen Carriers*, DOE Hydrogen Program, FY 2008 Annual Progress Report, 602-606.
- [27] A. Cooper, G. Pez, A. Abdourazak, A. Scott, D. Fowler, F. Wilhelm, V. Monk, H. Cheng, **2006**, *Design and Development of New Carbon-based Sorbent Systems for an Effective Containment of Hydrogen*, DOE Hydrogen Program, FY 2006 Annual Progress Report, 382-385.
- [28] A. Moores, M. Poyatos, Y. Luo, R. H. Crabtree, **2006**, *Catalysed low temperature H<sub>2</sub> release from nitrogen heterocycles*, New Journal of Chemistry 30, 1675-1678.
- [29] E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, **2007**, *Computational structure-activity relationships in H<sub>2</sub> storage: how placement of N atoms affects release temperatures in organic liquid storage materials*, Chemical Communications, 2231-2233.
- [30] Y. Cui, S. Kwok, A. Bucholtz, B. Davis, R. A. Whitney, P. G. Jessop, **2008**, *The effect of substitution on the utility of piperidines and octahydroindoles for reversible hydrogen storage*, New Journal of Chemistry 32, 1027-1037.
- [31] U.S. Department of Energy, **2012**, *Technical System Targets: Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Fuel Cell Vehicles*, [http://energy.gov/sites/prod/files/2015/01/f19/fcto\\_myrrdd\\_table\\_onboard\\_h2\\_storage\\_systems\\_doe\\_targets\\_ldv.pdf](http://energy.gov/sites/prod/files/2015/01/f19/fcto_myrrdd_table_onboard_h2_storage_systems_doe_targets_ldv.pdf), Februar 2016.
- [32] A. Züttel, **2004**, *Hydrogen storage methods*, Naturwissenschaften 91, 157-172.
- [33] Y. Okada, E. Sasaki, E. Watanabe, S. Hyodo, H. Nishijima, **2006**, *Development of dehydrogenation catalyst for hydrogen generation in organic chemical hydride method*, International Journal of Hydrogen Energy 31, 1348-1356.
- [34] F. Sotoodeh, K. J. Smith, **2013**, *An overview of the kinetics and catalysis of hydrogen storage on organic liquids*, The Canadian Journal of Chemical Engineering 91, 1477-1490.
- [35] L. Schlapbach, A. Züttel, **2001**, *Hydrogen-storage materials for mobile applications*, Nature 414, 353-358.
- [36] K. M. Thomas, **2007**, *Hydrogen adsorption and storage on porous materials*, Catalysis Today 120 (3-4), 389-398.
- [37] F. Schüth, B. Bogdanovic, M. Felderhoff, **2004**, *Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage*, Chemical Communications 20, 2249-2258.
- [38] N. Hanada, W. Lohstroh, M. Fichtner, **2008**, *Comparison of the Calculated and Experimental Scenarios for Solid-State Reactions Involving Ca(AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*, Journal of Physical Chemistry C 112 (1), 131-138.

- [39] P. Makowski, A. Thomas, P. Kuhn, F. Goettmann, **2009**, *Organic materials for hydrogen storage applications: from physisorption on organic solids to chemisorption in organic molecules*, Energy and Environmental Science 2, 480-490.
- [40] M. Yadav, Q. Xu, **2012**, *Liquid-phase chemical hydrogen storage materials*, Energy and Environmental Science 5, 9698-9725.
- [41] Q. Zhu, Q. Xu, **2015**, *Liquid organic and inorganic chemical hydrides for high-capacity hydrogen storage*, Energy and Environmental Science 8, 478-512.
- [42] S. G. Chalk, J. F. Miller, **2006**, *Key challenges and recent progress in batteries, fuel cells, and hydrogen storage for clean energy systems*, Journal of Power Sources 159, 73-80.
- [43] O. Sultan, M. Shaw, **1975**, *Study of Automotive Storage of Hydrogen Using Recyclable Liquid Chemical Carriers*, TEC-75/003, ERDA.
- [44] M. Taube, D. W. T. Rippin, D. L. Cresswell, W. Knecht, **1983**, *A system of hydrogen-powered vehicles with liquid organic hydrides*, International Journal of Hydrogen Energy 8 (3), 213-225.
- [45] T. J. Schildhauer, **2001**, *Untersuchungen zur Verbesserung des Wärmeübergangs in katalytischen Festbettreaktoren für Energiespeicherungsanwendungen*, ETH Zürich, Dissertation.
- [46] N. F. Grünenfelder, T. H. Schucan, **1989**, *Seasonal storage of hydrogen in liquid organic hydrides: Description of the second prototype vehicle*, International Journal of Hydrogen Energy 14 (8), 579-586.
- [47] G. W. H. Scherer, E. Newson, A. Wokaun, **1999**, *Economic analysis of the seasonal storage of electricity with liquid organic hydrides*, International Journal of Hydrogen Energy 24, 1157-1169.
- [48] G. Maria, A. Marin, C. Wyss, S. Müller, E. Newson, **1996**, *Modelling and scaleup of the kinetics with deactivation of methylcyclohexane dehydrogenation for hydrogen energy storage*, Chemical Engineering Science 51 (11), 2891-2896.
- [49] T. Schildhauer, E. Newson, S. Müller, **2001**, *The Equilibrium Constant for the Methylcyclohexane-Toluene System*, Journal of Catalysis 198, 355-358.
- [50] A. Touzani, D. Klvana, G. Belanger, **1984**, *Dehydrogenation reactor for a vehicle equipped with a hydrogen engine: A simulation study*, International Journal of Hydrogen Energy 9 (11), 929-936.
- [51] D. Klvana, A. Touzani, J. Chaouki, B. Belanger, **1991**, *Dehydrogenation of Methylcyclohexane in a reactor coupled to a hydrogen engine*, International Journal of Hydrogen Energy 16 (1), 55-60.
- [52] F. Aghbalou, A. Touzani, M. Mada, M. Charia, A. Bernatchou, **1998**, *A Parabolic Solar Collector Heat-Pipe Heat Exchanger Reactor Assembly For Cyclohexane's Dehydrogenation: A Simulation Study*, Renewable Energy 14, 61-67.
- [53] J. Gretz, B. Drolet, D. Kluyskens, F. Sandmann, O. Ullmann, **1994**, *Status of the Hydro-Hydrogen Pilot Project*, International Journal of Hydrogen Energy 19 (2), 169-174.

- [54] Y. Okada, M. Shimura, **2013**, *Development of large-scale H<sub>2</sub> storage and transportation technology with Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC)*, Joint GCC-JAPAN Environment Symposia, <http://www.chiyoda-corp.com/technology/files/Joint%20GCC-JAPAN%20Environment%20Symposia%20in%202013.pdf>, Februar 2016.
- [55] Chiyoda Corporation, **2013**, *Hydrogen Storage and Transportation System by Organic Chemical Hydride - SPERA Hydrogen<sup>TM</sup> System*, Japanese Smart Energy Products and Technologies, <http://www.jase-w.eccj.or.jp/technologies/pdf/factory/F-02.pdf>, Februar 2016.
- [56] P. Pardo, A. Deydier, Z. Anxionnaz-Minvielle, S. Rouge, M. Cabassud, P. Cognet, **2014**, *A review on high temperature thermochemical heat energy storage*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 32, 591-610.
- [57] European Academies Science Advisory Council (EASAC), **2011**, *Concentrating solar power: its potential contribution to a sustainable energy future*, EASAC policy report 16, [http://www.easac.eu/fileadmin/Reports/Easac\\_CSP\\_Web-Final.pdf](http://www.easac.eu/fileadmin/Reports/Easac_CSP_Web-Final.pdf), Februar 2016.
- [58] A. H. Abedin, M. A. Rosen, **2011**, *A Critical Review of Thermochemical Energy Storage Systems*, The Open Renewable Energy Journal 4, 42-46.
- [59] M. Felderhoff, B. Bogdanovic, **2009**, *High Temperature Metal Hydrides as Heat Storage Materials for Solar and Related Applications*, International Journal of Molecular Sciences 10, 325-344.
- [60] Y. Kato, F. Takahashi, A. Watanabe, Y. Yoshizawa, **2000**, *Thermal Performance of a Packed Bed Reactor of a Chemical Heat Pump for Cogeneration*, Chemical Engineering Research and Design 78 (5), 745-748.
- [61] M. Aihara, T. Nagai, J. Matsushita, Y. Negishi, H. Ohya, **2001**, *Development of porous solid reactant for thermal-energy storage and temperature upgrade using carbonation/decarbonation reaction*, Applied Energy 69 (3), 225-238.
- [62] M. A. Fahim, J. D. Ford, **1983**, *Energy storage using the BaO<sub>2</sub>/BaO reaction cycle*, The Chemical Engineering Journal 27 (1), 21-28.
- [63] K. Lovegrove, G. Burgess, J. Pye, **2011**, *A new 500 m<sup>2</sup> paraboloidal dish solar concentrator*, Solar Energy 85 (4), 620-626.
- [64] A. S. Kesten, L. R. Boedeker, H. T. Couch, **1983**, *A self-driven chemical heat pipe*, Heat Recovery Systems 3 (4), 311-319.
- [65] G. Cacciola, N. Giordano, G. Restuccia, **1984**, *Cyclohexane as a liquid phase carrier in hydrogen storage and transport*, International Journal of Hydrogen Energy 9 (5), 411-419.
- [66] N. Giordano, G. Cacciola, A. Parmaliana, **1986**, *Energy Storage and Transmission - Platinum catalyses chemical closed-loop system*, Platinum Metals Review 30 (4), 174-182.
- [67] H. Emori, T. Kawamura, T. Ishikawa, T. Takamura, **2013**, *Carbon-hydride Energy Storage System*, Hitachi Review 62 (3), 192-198.

- [68] C. Krieger, K. Müller, W. Arlt, **2016**, *Thermodynamic analysis of reversible hydrogenation for heat storage in concentrated solar power plants*, Solar Energy 123, 40-50.
- [69] G. Pez, A. Cooper, A. Scott, **2008**, *Autothermal hydrogen storage and delivery systems*, US Patent 2008/0260630 A1.
- [70] D. Dean, B. Davis, P. G. Jessop, **2011**, *The effect of temperature, catalyst and sterics on the rate of N-heterocycle dehydrogenation for hydrogen storage*, New Journal of Chemistry 35, 417-422.
- [71] Y. Wang, N. Shah, G. P. Huffman, **2004**, *Pure Hydrogen Production by Partial Dehydrogenation of Cyclohexane and Methylcyclohexane over Nanotube-Supported Pt and Pd Catalysts*, Energy and Fuels 18, 1429-1433.
- [72] P. D. Tien, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura, **2008**, *Continuous hydrogen evolution from cyclohexanes over platinum catalysts supported on activated carbon fibers*, Fuel Processing Technology 89, 415-418.
- [73] L. I. Ali, A. A. Ali, S. M. Aboul-Fotouh, A. K. Aboul-Gheit, **1999**, *Dehydrogenation of cyclohexane on catalysts containing noble metals and their combinations with platinum on alumina support*, Applied Catalysis A: General 177, 99-110.
- [74] S. Yolcular, Ö. Olgun, **2008**, *Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and their activity in dehydrogenation of methylcyclohexane for hydrogen production*, Catalysis Today 138, 198-202.
- [75] S. Hodoshima, H. Arai, Y. Saito, **2003**, *Liquid-film-type catalytic decalin dehydrogenation-aromatization for long-term storage and long-distance transportation of hydrogen*, International Journal of Hydrogen Energy 28, 197-204.
- [76] D. Sebastian, E. G. Bordeje, L. Calvillo, M. J. Lazaro, R. Moliner, **2008**, *Hydrogen storage by decalin dehydrogenation/naphthalene hydrogenation pair over platinum catalysts supported on activated carbon*, International Journal of Hydrogen Energy 33, 1329-1334.
- [77] N. Kariya, A. Fukuoka, M. Ichikawa, **2002**, *Efficient evolution of hydrogen from liquid cycloalkanes over Pt-containing catalysts supported on active carbons under wet-dry multiphase conditions*, Applied Catalysis A: General 233, 91-102.
- [78] N. Kariya, A. Fukuoka, T. Utagawa, M. Sakuramoto, Y. Goto, M. Ichikawa, **2003**, *Efficient hydrogen production using cyclohexane and decalin by pulse-spray mode reactor with Pt catalysts*, Applied Catalysis A: General 247, 247-259.
- [79] R. B. Biniwale, N. Kariya, M. Ichikawa, **2005**, *Dehydrogenation of cyclohexane over Ni based catalysts supported on activated carbon using spray-pulsed reactor and enhancement in activity by addition of a small amount of Pt*, Catalysis Letters 105, 83-87.
- [80] R. B. Biniwale, N. Kariya, H. Yamashiro, M. Ichikawa, **2006**, *Heat Transfer and Thermographic Analysis of Catalyst Surface during Multiphase Phenomena under Spray-Pulsed Conditions for Dehydrogenation of Cyclohexane over Pt Catalysts*, Journal of Physical Chemistry B 110, 3189-3196.

- [81] M. P. Lazaro, E. Garcia-Bordeje, D. Sebastian, M. J. Lazaro, R. Moliner, **2008**, *In situ hydrogen generation from cycloalkanes using a Pt/CNF catalyst*, Catalysis Today 138, 203-209.
- [82] G. Pez, B. Toseland, **2005**, *Reversible Liquid Carriers for an Integrated Production, Storage and Delivery of Hydrogen*, DOE Hydrogen Program, FY 2005 Progress Report, 425-426.
- [83] J. von Wild, T. Friedrich, A. Cooper, B. Toseland, G. Muraro, W. TeGrotenhuis, Y. Wang, P. Humble, A. Karim, **2010**, *Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC): An auspicious alternative to conventional hydrogen storage technologies*, 18th World Hydrogen Energy Conference (WHEC 2010), 16.-21. Mai 2010, Essen.
- [84] D. Assenbaum, P. Wasserscheid, W. Schwieger, S. Feldmeier, C. Körner, J. Schwerdtfeger, A. Inayat, R. Singer, D. Teichmann, **2011**, *Reaktor zur Freisetzung von Wasserstoff aus flüssigen Verbindungen*, DE Patent 10 2011 079 858.7.
- [85] W. Peters, M. Eypasch, T. Frank, J. Schwerdtfeger, C. Körner, A. Bösmann, P. Wasserscheid, **2015**, *Efficient hydrogen release from perhydro-N-ethylcarbazole using catalyst-coated metallic structures produced by selective electron beam melting*, Energy and Environmental Science 8, 641-649.
- [86] P. Ferreira-Aparicio, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, **2002**, *Pure hydrogen production from methylcyclohexane using a new high performance membrane reactor*, Chemical Communication, 2082-2083.
- [87] B. Jeong, K. Sotowa, K. Kusakabe, **2003**, *Catalytic dehydrogenation of cyclohexane in an FAU-type zeolite membrane reactor*, Journal of Membrane Science 224, 151-158.
- [88] S. Kumar, T. Gaba, S. Kumar, **2009**, *Simulation of Catalytic Dehydrogenation of Cyclohexane in Zeolite Membrane Reactor*, International Journal of Chemical Reactor Engineering 7 (A13), 1-39.
- [89] K. Akamatsu, Y. Ohta, T. Sugawara, T. Hattori, S. Nakao, **2008**, *Production of Hydrogen by Dehydrogenation of Cyclohexane in High-Pressure (1-8 atm) Membrane Reactors Using Amorphous Silica Membranes with Controlled Pore Sizes*, Industrial and Engineering Chemistry Research 47, 9842-9847.
- [90] N. Itoh, K. Haraya, **2000**, *A carbon membrane reactor*, Catalysis Today 56, 103-111.
- [91] Y. Hirota, A. Ishikado, Y. Uchida, Y. Egashira, N. Nishiyama, **2013**, *Pore size control of microporous carbon membranes by post-synthesis activation and their use in a membrane reactor for dehydrogenation of methylcyclohexane*, Journal of Membrane Science 440, 134-139.
- [92] K. Oda, K. Akamatsu, T. Sugawara, R. Kikuchi, A. Segawa, S.-I. Nakao, **2010**, *Dehydrogenation of Methylcyclohexane To Produce High-Purity Hydrogen Using Membrane Reactors with Amorphous Silica Membranes*, Industrial and Engineering Chemistry Research 49, 11287-11293.
- [93] T. L. Ward, T. Dao, **1999**, *Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes*, Journal of Membrane Science 153 (2), 211-231.
- [94] S. Yun, S. Ted Oyama, **2011**, *Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review*, Journal of Membrane Science 375, 28-45.

- [95] N. Itoh, E. Tamura, S. Hara, T. Takahashi, A. Shono, K. Satoh, T. Namba, **2003**, *Hydrogen recovery from cyclohexane as a chemical hydrogen carrier using a palladium membrane reactor*, *Catalysis Today* 82, 119-125.
- [96] A. Gora, D. A. P. Tanaka, F. Mizukami, T. M. Suzuki, **2006**, *Lower Temperature Dehydrogenation of Methylcyclohexane by Membrane-assisted Equilibrium Shift*, *Chemistry Letters* 35 (12), 1372-1373.
- [97] Y. Swesi, D. Ronze, I. Pitault, R. Dittmeyer, F. Heurtaux, **2007**, *Purification process for chemical storage of hydrogen for fuel cell vehicles applications*, *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 5059-5066.
- [98] M. D. I. Hatim, M. A. U. Fazara, A. M. Syarhabil, F. Riduwan, **2013**, *Catalytic Dehydrogenation of Methylcyclohexane (MCH) to Toluene in a Palladium/Alumina Hollow Fibre Membrane Reactor*, *Procedia Engineering* 53, 71-80.
- [99] S. N. Paglieri, J. D. Way, **2002**, *Innovations in Palladium Membrane Research*, *Separation and Purification Methods* 31 (1), 1-169.
- [100] F. A. Lewis, **1995**, *The Palladium-Hydrogen System: Structures near phase transition and critical points*, *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (7), 587-592.
- [101] G. Zeng, A. Goldbach, L. Shi, H. Xu, **2012**, *On alloying and low-temperature stability of thin, supported PdAg membranes*, *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 6012-6019.
- [102] J. K. Ali, E. J. Newson, D. W. Rippin, **1994**, *Deactivation and regeneration of Pd-Ag membranes for dehydrogenation reactions*, *Journal of Membrane Science* 89, 171-184.
- [103] R. Dittmeyer, R. Bergsträßer, M. Jusek, **2009**, *Membrane Reactors for Energy Efficient Industrial Hydrogen Production and Dehydrogenation - Evaluation of Palladium Alloy Composite Membranes in Membrane Reactors for Hydrocarbon Dehydrogenation*, Dechema, Karl-Winnacker-Institut, Final Report Project No. EOSL T05010.
- [104] G. Kolb, V. Hessel, **2004**, *Micro-structured reactors for gas phase reactions*, *Chemical Engineering Journal* 98, 1-38.
- [105] T. Cui, J. Fang, A. Zheng, F. Jones, A. Reppond, **2000**, *Fabrication of microreactors for dehydrogenation of cyclohexane to benzene*, *Sensors and Actuators B*: 71 (3), 228-231.
- [106] M. Roumanie, V. Meille, C. Pijolat, G. Tournier, C. de Bellefon, P. Pouteau, C. Delattre, **2005**, *Design and fabrication of a structured catalytic reactor at micrometer scale: Example of methylcyclohexane dehydrogenation*, *Catalysis Today* 110, 164-170.
- [107] M. Roumanie, C. Pijolat, V. Meille, C. de Bellefon, P. Pouteau, C. Delattre, **2006**, *Deposition of Pt-catalyst in a micro-channel of a silicon reactor: Application to gas micro-TAS working at high temperature*, *Sensors and Actuators B* 118, 297-304.
- [108] T. Tagawa, A. Kanemoto, H. Itoh, H. Yamada, **2009**, *Effect of support materials upon platinum catalyst prepared on the wall surface of silicon microchannel*, *Catalysis Today* 147, Supplement, S36-S40.

- [109] C. Müller, **2012**, *Katalysatorentwicklung für die Dehydrierung von Cycloalkanen*, Karlsruher Institut für Technologie, Studienarbeit.
- [110] M. Riad, S. Mikhail, **2008**, *Dehydrogenation of cyclohexane over molybdenum/mixed oxide catalysts*, *Catalysis Communications* 9, 1398-1403.
- [111] C. Zhang, X. Liang, S. Liu, **2011**, *Hydrogen production by catalytic dehydrogenation of methylcyclohexane over Pt catalysts supported on pyrolytic waste tire char*, *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 8902-8907.
- [112] X. Li, D. Ma, X. Bao, **2008**, *Dispersion of Pt Catalysts Supported on Activated Carbon and Their Catalytic Performance in Methylcyclohexane Dehydrogenation*, *Chinese Journal of Catalysis* 29 (3), 259-263.
- [113] J. K. Ali, E. J. Newson, D. W. Rippin, **1994**, *Exceeding equilibrium conversion with a catalytic membrane reactor for the dehydrogenation of methylcyclohexane*, *Chemical Engineering Science* 49 (13), 2129-2134.
- [114] F. Alhumaidan, D. Cresswell, A. Garforth, **2010**, *Kinetic Model of the Dehydrogenation of Methylcyclohexane over Monometallic and Bimetallic Pt Catalysts*, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 50, 2509-2522.
- [115] R. W. Coughlin, K. Kawakami, A. Hasan, **1984**, *Activity, Yield Patterns, and Coking Behavior of Pt and PtRe Catalysts during Dehydrogenation of Methylcyclohexane - In the Absence of Sulfur*, *Journal of Catalysis* 88, 150-162.
- [116] M. Usman, D. Cresswell, A. Garforth, **2012**, *Detailed Reaction Kinetics for the Dehydrogenation of Methylcyclohexane over Pt Catalyst*, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 51, 158-170.
- [117] E. E. Wolf, E. E. Petersen, **1977**, *Kinetics of Deactivation of a Reforming Catalyst during Methylcyclohexane Dehydrogenation in a Diffusion Reactor*, *Journal of Catalysis* 46, 190-203.
- [118] E. Klemm, M. Rudek, G. Markowz, R. Schütte, **2003**, *8. Mikroverfahrenstechnik*, Winnacker/Küchler: Chemische Technik: Prozesse und Produkte, Band 2: Neue Technologien, Wiley-VCH Verlag.
- [119] V. Meille, S. Pallier, G. V. Santa Cruz Bustamante, M. Roumanie, J.-P. Reymond, **2005**, *Deposition of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers on structured supports for the design of new catalytic reactors*, *Applied Catalysis A: General* 286, 232-238.
- [120] K. Haas-Santo, O. Görke, P. Pfeifer, K. Schubert, **2002**, *Catalyst Coatings for Microstructure Reactors*, *CHIMIA International Journal for Chemistry* 56 (11), 605-610.
- [121] K. Haas-Santo, M. Fichtner, K. Schubert, **2001**, *Preparation of microstructure compatible porous supports by sol-gel synthesis for catalyst coatings*, *Applied Catalysis A: General* 220, 79-92.
- [122] H. K. Schmidt, **2001**, *Anorganische Synthesemethoden - Das Sol-Gel-Verfahren*, *Chemie in unserer Zeit* 35 (3), 176-184.

- [123] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D. P. Wilkinson, **2006**, *A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell*, Journal of Power Sources 155, 95-110.
- [124] S. Özkar, R. G. Finke, **2001**, *Nanocluster Formation and Stabilization Fundamental Studies: Ranking Commonly Employed Anionic Stabilizers via the Development, Then Application, of Five Comparative Criteria*, Journal of the American Chemical Society 124, 5796-5810.
- [125] J. Turkevich, R. S. Miner, L. Babenkova, **1986**, *Further Studies on the Synthesis of Finely Divided Platinum*, Journal of Physical Chemistry 90, 4765-4767.
- [126] F. Alhumaidan, D. Cresswell, A. Garforth, **2011**, *Hydrogen Storage in Liquid Organic Hydride: Producing Hydrogen Catalytically from Methylcyclohexane*, Energy and Fuels 25, 4217-4234.
- [127] M. R. Usman, **2010**, *Kinetics of Methylcyclohexane Dehydrogenation and Reactor Simulation for On-board Hydrogen Storage*, University of Manchester, Dissertation.
- [128] J. H. Sinfelt, H. Hurwitz, R. A. Shulman, **1960**, *Kinetics of Methylcyclohexane Dehydrogenation over  $PT-Al_2O_3$* , Journal of Physical Chemistry 64, 1559-1562.
- [129] L. W. Jossens, E. E. Petersen, **1982**, *Fouling of a Platinum Reforming Catalyst Accompanying the Dehydrogenation of Methyl Cyclohexane*, Journal of Catalysis 73, 377-386.
- [130] M. A. Pacheco, E. E. Petersen, **1985**, *Reaction Kinetics of Methylcyclohexane Dehydrogenation over a Sulfided Pt + Re/ $Al_2O_3$  Reforming Catalyst*, Journal of Catalysis 96, 507-516.
- [131] K. Jothimurugesan, S. Bhatia, R. D. Srivastava, **1985**, *Kinetics of Dehydrogenation of Methylcyclohexane over a Platinum-Rhenium-Alumina Catalyst in the Presence of Added Hydrogen*, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals 24, 433-438.
- [132] A. K. Pal, M. Bhowmick, R. D. Srivastava, **1986**, *Deactivation Kinetics of Platinum-Rhenium Reforming Catalyst Accompanying the Dehydrogenation of Methylcyclohexane*, Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development Journal 25, 236-241.
- [133] M. El-Sawi, F. A. Infortuna, P. G. Lignola, A. Parmaliana, F. Frusteri, N. Giordano, **1989**, *Parameter Estimation in the Kinetic Model of Methylcyclohexane Dehydrogenation on a Pt- $Al_2O_3$  Catalyst by Sequential Experiment Design*, Chemical Engineering Journal 42, 137-144.
- [134] P. A. Van Trimpont, G. B. Marin, G. F. Froment, **1986**, *Kinetics of Methylcyclohexane Dehydrogenation on Sulfided Commercial Platinum/Alumina and Platinum-Rhenium/Alumina Catalysts*, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals 25, 544-553.
- [135] M.-R. Chai, K. Kawakami, **1990**, *Kinetic Model and Simulation for Catalyst Deactivation During Dehydrogenation of Methylcyclohexane over Commercial Pt-, PtRe- and Presulfided PtRe- $Al_2O_3$  Catalysts*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 51, 335-345.
- [136] S. Yolcular, Ö. Olgun, **2008**, *Hydrogen Storage in the Form of Methylcyclohexane*, Energy Sources, Part A, 30, 149-156.

- [137] R. H. Manser Sonderer, **1992**, *Methylcyclohexane Dehydrogenation Kinetics, Reactor Design and Simulation for a Hydrogen Powered Vehicle*, ETH Zürich, Dissertation.
- [138] O. A. Hougen, K. M. Watson, **1943**, *Chemical Process Principles: Kinetics and Catalysis*, John Wiley & Sons Inc.
- [139] I. Horiuti, M. Polanyi, **1934**, *Exchange Reactions of Hydrogen on Metallic Catalysts*, Transactions of the Faraday Society 30, 1164-1172.
- [140] C. H. Bartholomew, **2001**, *Mechanisms of catalyst deactivation*, Applied Catalysis A: General 212, 17-60.
- [141] C. Kern, A. Jess, **2006**, *Verkokung und Koksabbrand in heterogenen Katalysatoren*, Chemie Ingenieur Technik 78 (8), 1033-1048.
- [142] F. Alhumaidan, D. Tsakiris, D. Cresswell, A. Garforth, **2013**, *Hydrogen storage in liquid organic hydride: Selectivity of MCH dehydrogenation over monometallic and bimetallic Pt catalysts*, International Journal of Hydrogen Energy 38, 14010-14026.
- [143] M. R. Usman, D. L. Cresswell, A. A. Garforth, **2011**, *By-Products Formation in the Dehydrogenation of Methylcyclohexane*, Petroleum Science and Technology 29, 2247-2257.
- [144] A. W. Ritchie, A. C. Nixon, **1966**, *Dehydrogenation of Methylcyclohexane over a Platinum-Alumina Catalyst in Absence of Added Hydrogen*, Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development 5 (1), 59-64.
- [145] O. B. Belskaya, N. M. Ostrovskii, Y. K. Demanov, **1997**, *Specific properties of dehydrogenation centers in supported platinum catalysts*, Reaction Kinetics and Catalysis Letters 60 (1), 119-126.
- [146] F. Alhumaidan, D. Cresswell, A. Garforth, **2010**, *Long-Term Deactivation of Supported Pt Catalysts in the Dehydrogenation of Methylcyclohexane to Toluene*, Industrial and Engineering Chemistry Research 49, 9764-9770.
- [147] J. Yu, R. Wang, S. Ren, X. Sun, C. Chen, Q. Ge, W. Fang, J. Zhang, H. Xu, D. S. Su, **2012**, *The Unique Role of CaO in Stabilizing the Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for the Dehydrogenation of Cyclohexane*, Heterogeneous and Homogeneous and Bio- and Nano-Catalysis (ChemCatChem) 4, 1376-1381.
- [148] J. Yu, Q. Ge, W. Fang, H. Xu, **2011**, *Enhanced performance of Ca-doped Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for cyclohexane dehydrogenation*, International Journal of Hydrogen Energy 36, 11536-11544.
- [149] Y.-K. Park, F. H. Ribeiro, G. A. Somorjai, **1998**, *The Effect of Potassium and Tin on the Hydrogenation of Ethylene and Dehydrogenation of Cyclohexane over Pt(111)*, Journal of Catalysis 178, 66-75.
- [150] O. Görke, P. Pfeifer, **2011**, *Preferential CO oxidation over a platinum ceria alumina in a microchannel reactor with distributed gas feeding*, International Journal of Hydrogen Energy 36 (8), 4673-4681.
- [151] J. Meier, **2013**, *Desaktivierung des Katalysators bei der Dehydrierung von Methylcyclohexan*, Karlsruher Institut für Technologie, Diplomarbeit.

- [152] M. P. Gonzales-Marcos, B. Inarra, J. M. Guil, M. A. Gutierrez-Ortiz, **2004**, *Use of test reactions for the characterisation of bimetallic Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*, Applied Catalysis A: General 273, 259-268.
- [153] X. Karatzas, K. Jansson, A. Gonzalez, J. Dawody, L. J. Pettersson, **2011**, *Autothermal reforming of low-sulfur diesel over bimetallic RhPt supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>*, Applied Catalysis B: Environmental 106 (3-4), 476-487.
- [154] S. Tauro, **2013**, *One-Step Synthesis of Dimethyl Ether Using Microreactors*, Karlsruher Institut für Technologie, Dissertation.
- [155] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, **1938**, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, Journal of the American Chemical Society 60 (2), 309-319.
- [156] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, **1951**, *The determination of pore volume and area distributions in porous substances*, Journal of the American Chemical society 73 (1), 373-380.
- [157] P. Pfeifer, **2003**, *Methanol-Dampf Reformierung im Mikrostruktureaktor zur Wasserstoffherzeugung für Brennstoffzellenfahrzeuge*, Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation.
- [158] O. Brümmel, **1978**, *Mikroanalyse mit Elektronen- und Ionensonden*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
- [159] P. Quicker, **2000**, *Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol*, Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation.
- [160] J. Thormann, **2009**, *Diesel-Dampfreformierung in Mikrostruktureaktoren*, Forschungszentrum Karlsruhe, Dissertation.
- [161] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (Hrsg.), **2002**, *VDI-Wärmeatlas*, Springer-Verlag.
- [162] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, **1994**, *Raman Microprobe Studies on Carbon Materials*, Carbon 32 (8), 1523-1532.
- [163] L. S. McLeod, F. L. Degertekin, A. G. Fedorov, **2009**, *Determination of the rate-limiting mechanism for permeation of hydrogen through microfabricated palladium-silver alloy membranes*, Journal of Membrane Science 341, 225-232.
- [164] B. D. Morreale, M. V. Ciocco, R. M. Enick, B. I. Morsi, B. H. Howard, A. V. Cugini, K. S. Rothenberger, **2003**, *The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures*, Journal of Membrane Science 212, 87-97.
- [165] T. A. Peters, M. Stange, M. F. Sunding, R. Bredesen, **2015**, *Stability investigation of micro-configured Pd-Ag membrane modules - Effect of operating temperature and pressure*, International Journal of Hydrogen Energy 40, 3497-3505.
- [166] V. Höllein, **2004**, *Palladiumbasierte Kompositmembranen zur Ethylbenzol- und Propan-Dehydrierung*, Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation.

- 
- [167] MathWorks. Mathworks documentation center; fsolve.  
<http://de.mathworks.com/help/optim/ug/fsolve.html>, Februar 2016.
- [168] MathWorks. Mathworks documentation center; lsqnonlin.  
<http://de.mathworks.com/help/optim/ug/lsqlnonlin.html>, Februar 2016.
- [169] R. Dittmeyer, **1994**, *Kinetik und Verfahrensaspekte der oxidativen Kopplung von Methan zu höheren Kohlenwasserstoffen*, Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation.
- [170] MathWorks. Mathworks documentation center; ode45.  
<http://de.mathworks.com/help/matlab/ref/ode45.html>, Februar 2016.
- [171] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, **2002**, *Chemische Reaktionstechnik: Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 1*, Wiley-VCH Verlag.
- [172] D. E. Mears, **1971**, *Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors*, Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development 10 (4), 541-547.
- [173] P. B. Weisz, C. D. Prater, **1954**, *Interpretation of measurements in experimental catalysis*, Advances in Catalysis 6, 143-196.



## Symbole und Abkürzungen

Symbol	Bedeutung	Einheit	Definition
$a, b, c$	Reaktionsordnung	–	
$a_1, a_2$	empirische Parameter	–	
$A$	Oberfläche, Peakfläche	$m^2$	
$b$	Breite	$m$	
$Bo$	Bodenstein-Zahl	–	Gleichung A.2
$c_i$	Konzentration der Komponente $i$	$mol\ l^{-1}, mol\ m^{-3}$	
$\bar{c}_p$	spezifische Wärmekapazität	$J\ kg\ K^{-1}$	
$C$	Konstante	–	
$d$	Durchmesser	$m$	
$d_{3,2}$	Sauterdurchmesser	$m$	Gleichung 3.5
$D$	Diffusionskoeffizient	$m^2\ s^{-1}$	
$D_{Pt}$	Pt-Dispersion	%	Gleichung 3.4
$D_{ax}$	axiale Dispersion	$sm^{-2}$	
$D_{12}$	binärer Diffusionskoeffizient	$cm^2\ s^{-1}$	Gleichung A.6
$D_{eff}$	effektiver Diffusionskoeffizient	$cm^2\ s^{-1}$	Gleichung A.11
$D_{Kn}$	Knudsen-Diffusionskoeffizient	$cm^2\ s^{-1}$	Gleichung A.13
$D_{Pore}$	Porendiffusionskoeffizient	$cm^2\ s^{-1}$	Gleichung A.12
$E_a$	Aktivierungsenergie	$J\ mol^{-1}, kJ\ mol^{-1}$	
$E_{a,P}$	Aktivierungsenergie der Permeation	$J\ mol^{-1}$	
$f_{Blech}$	Faktor Stützstrukturen	–	
$F$	Zielfunktion	–	
$F_A$	Oberflächenvergrößerungsfaktor	–	Gleichung 3.1
$F_{Druck}$	Druckkraft	$N$	
$F_{H_2}$	Wasserstoff-Flussdichte durch die Membran	$mol\ m^{-2}\ s^{-1}$	Gleichung 5.1
$h$	Höhe	$m$	
$k$	Geschwindigkeitskonstante	$mol\ g^{-1}\ s^{-1}$	Gleichung 2.11
$k'$	Geschwindigkeitskonstante und Desaktivierung	$mol\ g^{-1}\ s^{-1}$	Gleichung 2.32, 2.33
$k_0$	Frequenzfaktor	$mol\ g^{-1}\ s^{-1}$	
$k_d$	Geschwindigkeitskonstante der Desaktivierung	$s^{-1}, d^{-1}$	Gleichung 2.34
$K'_{H_2}$	Konstante Adsorptionsgleichgewicht Wasserstoff (HP), berechnet	$bar^{-3}$	Gleichung 2.31
$K'_{H_2,r}$	Konstante Adsorptionsgleichgewicht Wasserstoff (HP)	$bar^{-3}$	
$K_{MCH}$	Konstante Adsorptionsgleichgewicht Methylcyclohexan	–	
$K_{TLU}$	Konstante Adsorptionsgleichgewicht Toluol (LHHW)	$bar^{-1}$	

Symbol	Bedeutung	Einheit	Definition
$K'_{TLU}$	Konstante Adsorptionsgleichgewicht Toluol (HP)	–	
$K'$	berechnete Konstante Adsorptionsgleichgewicht (LHHW)	$bar^{-3}$	Gleichung 2.20
$K'_r$	Konstante Adsorptionsgleichgewicht (LHHW)	$bar^{-3}$	
$K_{GGW}$	Konstante thermodynamisches Gleichgewicht	$bar^{-3}$	Gleichung 2.2, 2.7
$l$	Länge	$m$	
$m$	Masse	$kg$	
$\dot{m}_i$	Massenstrom der Komponente i	$g h^{-1}$	
$\tilde{M}_i$	Molmasse der Komponente i	$g mol^{-1}$	
$n_i$	Stoffmenge der Komponente i	$mol$	
$n_s$	adsorbierte Stoffmenge	$mol$	Gleichung 3.3
$\dot{n}_i$	Stoffmengenstrom der Komponente i	$mol h^{-1}$	Gleichung 4.2
$n_{exp}$	Zahl der Experimente	–	
$Pe_{ax}$	axiale Peclet-Zahl	–	Gleichung A.3
$p$	Druck	$bar$	
$p_i$	Partialdruck der Komponente i	$bar$	
$Q$	Permeabilität	$mol m^{-1} s^{-1} Pa^{-0,5}$	Gleichung 5.2
$Q_{0,P}$	Permeationsfaktor	$mol m^{-1} s^{-1} Pa^{-0,5}$	
$\dot{Q}$	Wärmeenergie	$kW$	Gleichung 6.14
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit	$mol kg^{-1} s^{-1}$	Gleichung 2.8
$r'$	Reaktionsgeschwindigkeit und Desaktivierung	$mol kg^{-1} s^{-1}$	Gleichung 2.35
$r_{V,eff}$	volumetrische Reaktionsgeschwindigkeit	$mol m^{-3} s^{-1}$	
$R$	ideale Gaskonstante	$J mol^{-1} K^{-1}$	
$Rate_{H_2}$	Wasserstoffbildungsrate	$mol g^{-1} s^{-1}$	Gleichung 4.7
$Re$	Reynolds-Zahl	–	Gleichung A.4
$s$	Dicke	$m$	
$Sc$	Schmidt-Zahl	–	Gleichung A.5
$S_i$	Selektivität von Komponente i	–	Gleichung 4.4, 4.5
$S_{Membran}$	ideale Permselectivität der Membran	–	
$Sh$	Sherwood-Zahl	–	Gleichung A.9
$t$	Zeit, Dauer	$h, min, s$	
$T$	Temperatur	$K$	
$u_{leer}$	Strömungsgeschwindigkeit im leeren Kanal	$m s^{-1}$	
$v_j$	Diffusionsvolumen	–	
$V$	Volumen	$m^3$	
$\dot{V}$	Volumenstrom	$ml min^{-1}$	
$X$	Umsatzgrad	–, %	
$X_{MCH}$	Umsatzgrad Methylcyclohexan	–	Gleichung 4.3
$y_i$	Stoffmengenanteil der Komponente i	–	Gleichung 2.3, 2.4, 2.5
$y\%_i$	Prozentualer Stoffmengenanteil der Komponente i	$Mol\%$	
$z$	Ortskoordinate	$m$	

griechisches Symbol	Bedeutung	Einheit	Definition
$\alpha$	Dilatationskoeffizient	-	
$\beta$	Stoffübergangskoeffizient	$m s^{-1}$	Gleichung A.8
$\Delta_R G^0$	freie Standardreaktionsenthalpie	$J$	Gleichung 2.6
$\Delta H_R$	Reaktionsenthalpie	$kJ mol^{-1}$	
$\Delta_v H$	Verdampfungsenthalpie	$kJ kg^{-1}$	
$\Delta h'$	Adsorptionsenergie	$kJ mol^{-1}$	
$\Delta \dot{n}_C$	Kohlenstoffbilanz	$mol h^{-1}$	Gleichung 4.6
$\varepsilon$	Porosität	-	
$\phi$	Kreislaufverhältnis	-	Gleichung A.1
$\varphi_{H_2}$	Wasserstoff-Abtrenngrad	-	Gleichung 5.5
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit	$s^{-1}$	
$\eta$	dynamische Viskosität	$Pa s$	Gleichung 3.2
$\nu$	kinematische Viskosität	$m^2 s^{-1}$	
$\nu_i$	stöchiometrischer Faktor der Komponente i	-	
$\nu_{s,i}$	Adsorptionsstöchiometrie der Komponente i	-	
$\pi$	Permeanz	$mol m^{-2} s^{-1} Pa^{-0,5}$	
$\rho$	Dichte	$kg m^{-3}$	
$\tau_{mod}$	modifizierte Verweilzeit	$kg s m^{-3}$	Gleichung 4.1
$\tau$	Schubspannung	$Pa$	
$\tau_p$	Tortuosität	-	
$\vartheta$	Temperatur	$^{\circ}C$	
$\xi$	mittlerer Fehler	-	Gleichung 6.6

Indizes	Bedeutung
0	zu Beginn der Reaktion am Reaktoreintritt
aus	nach der Reaktion am Reaktorausritt
ber	berechnet
eff	effektiv
exp	experimentell
GGW	Gleichgewicht
BET	Brunauer, Emmett, Teller
geometrisch	geometrisch
i	Komponente
Kapillar	Kapillarsäule
Kat	Katalysator
Kreislauf	im Kreis geführter Strom
Kugel	Kugel
Laufrad	Laufrad
Membran	Membran
mono	Monoschicht
P	Partikel
Pore	Pore
R	Reaktor
Ret	Retentat
Perm	Permeat
s1, s2	Adsorption einer Spezies am aktiven Zentrum
Tablette	Tablette

Abkürzung	Bedeutung
Abs	Absorption
ACC	Activated Carbon Cloth
Al	Aluminium
AlH <sub>3</sub>	Aluminiumhydrid
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barret, Joyner, Halenda
C	Kohlenstoff
Ca	Calcium
Carbazol	N-Ethylcarbazol
C-Bilanz	Kohlenstoffbilanz
Ce	Cerium
CeOH	Cerhydroxid
CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Ceroxid-Zirkonoxid
CH	Cyclohexan
Cl	Chlor
CNT	Carbon Nanotubes
CO <sub>x</sub>	Kohlenmonoxid und weitere CO-Verbindungen
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
Cr	Chrom
CSP	Concentrated Solar Power
CSTR	Continious Stirred Tank Reactor
C-Zahl	Zahl der gebundenen Kohlenstoffatome
DEC	Decalin
Des	Desorption
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOE	Energieministerium der Vereinigten Staaten
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
FID	Flammenionisationsdetektor
F	Fluor
Fe	Eisen
Gew.-%	Gewichtsprozent
GC	Gaschromatograph
H	Wasserstoffatom
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
H <sub>2</sub> O	Wasser
HCl	Salzsäure
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure
HP	Horiuti-Polanyi
ICP	Inductively Coupled Plasma
IMVT	Institut für Mikroverfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie
In	Indium
INT	Institut für Nanotechnologie, Karlsruher Institut für Technologie
Ir	Iridium
IR	Infrarotspektroskopie
ITAS	Institut für Technikfolgenabschätzung und Systemanalyse, Karlsruher Institut für Technologie
Kat	Katalysator
KNO <sub>3</sub>	Kaliumnitrat
kommerz	kommerziell
LFC	Liquid Flow Controller
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson

Abkürzung	Bedeutung
<i>LiBH<sub>4</sub></i>	Lithiumborhydrid
LKW	Lastkraftwagen
LOH	Liquid Organic Hydride
LOHC	Liquid Organic Hydrogen Carrier
LORC	Liquid Organic Reaction Cycle
Lvl	Level
<i>MCH (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>)</i>	Methylcyclohexan
<i>MCHde</i>	Methylcyclohexadien
<i>MCHe</i>	Methylcyclohexen
MFC	Mass Flow Controller
<i>MgH<sub>2</sub></i>	Magnesiumhydrid
MOF	Metal Organic Framework
Mol-%	Molprozent
MTH	Methylcyclohexane, Toluene, Hydrogen
<i>N</i>	Stickstoffatom
<i>N<sub>2</sub></i>	Stickstoff
<i>NaAlH<sub>4</sub></i>	Natriumaluminiumhydrid
<i>NaNO<sub>3</sub></i>	Natriumnitrat
<i>Na<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub></i>	Natriumchlorplatinat
<i>NO<sub>2</sub></i>	Stickstoffdioxid
<i>Nd:YAG</i>	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser
<i>O</i>	Sauerstoffatom
<i>O<sub>2</sub></i>	Sauerstoff
OES	Optical Emission Spectrometry
PFR	Plug Flow Reactor
<i>Pd</i>	Palladium
<i>PdAg</i>	Palladium-Silber Legierung
<i>PdCu</i>	Palladium-Kupfer Legierung
PKW	Personenkraftwagen
<i>Pt</i>	Platin
<i>Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>	Platinnitrat
<i>PVA</i>	Polyvinylalkohol
<i>Re</i>	Rhenium
REM	Rasterelektronenmikroskopie
<i>Rh</i>	Rhodium
<i>SiO<sub>2</sub></i>	Siliciumoxid
spez	spezifisch
<i>Sn</i>	Zinn
<i>SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O</i>	Zinn(2)chlorid-Dihydrat
TCD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
TGA	Thermogravimetrische Analyse
<i>TLU (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)</i>	Toluol
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
UHV	Ultrahochvakuum
XPS	Röntgen-Photonenspektroskopie
<i>ZrOH</i>	Zirkonhydroxid

## A. Anhang

### A.1. Theoretische Betrachtungen

#### A.1.1. Kreislaufverhältnis im gradientenfreien Kreislaufreaktor

Das Kreislaufverhältnis  $\phi$  bezeichnet das Verhältnis von dem im Kreis geführten Volumenstrom  $\dot{V}_{\text{Kreislauf}}$  zum Eduktvolumenstrom  $\dot{V}_0$  und ist in Formel A.1 aufgeführt. Im gradientenfreien Kreislaufreaktor ist der zirkulierende Gasstrom wesentlich größer als der frische Eduktstrom. Für den Fall  $\phi \rightarrow \infty$  liegt das Verhalten eines idealen Rührkessels vor.

$$\phi = \dot{V}_{\text{Kreislauf}} / \dot{V}_0 \quad (\text{A.1})$$

Weil ein Wert von unendlich im Kreislaufreaktor nicht realisierbar ist, fand Quicker experimentell ein geeignetes Kreislaufverhältnis heraus [159]. Bei den Untersuchungen wurde eine Schüttung von 5 g Katalysator verwendet. Anhand der Druckmessung ober- und unterhalb der Katalysatorschüttung wurde eine Druckdifferenz ermittelt, über die sich mit Hilfe der Ergun'schen Gleichung der Volumenstrom durch die Schüttung berechnen lässt. In Abbildung A.1 ist der gemessene Druckverlust über der Katalysatorschüttung und das daraus berechnete Kreislaufverhältnis in Abhängigkeit von der Laufradfrequenz dargestellt.

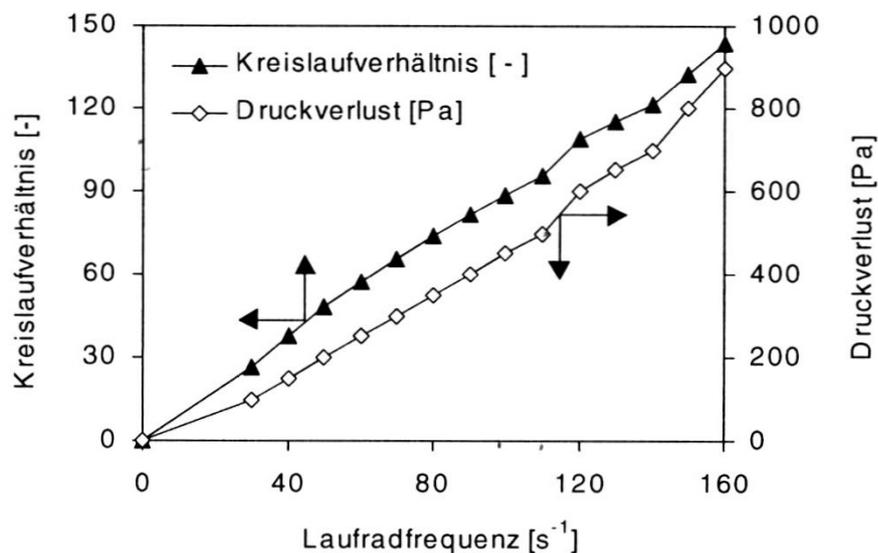


Abbildung A.1.: Druckverlust über der Katalysatorschüttung und Kreislaufverhältnis als Funktion der Laufradfrequenz. Experimentelle Untersuchung des Kreislaufreaktors von Quicker [159].

Für eine ideale Durchmischung im Reaktor ohne Reaktion ist nach Quicker eine Laufradfrequenz von 40 Hz bei einem Kreislaufverhältnis von ca. 37 notwendig. Bei einer chemischen Reaktion entstehen Konzentrationsgradienten in der Schüttung, die durch eine höhere Drehzahl des Laufrades vermieden werden können. Die damit einhergehenden höheren Volumenströme führen zu einem größeren Druckverlust über der Schüttung,

welcher sich negativ auf die Durchmischung der Gasphase auswirkt. Beim Minimum der Fehler dieser beiden Effekte legte Quicker das optimale Kreislaufverhältnis in einem Bereich von 105 bis 130 fest [159]. In der vorliegenden Arbeit wurde für die Bestimmung der Kinetik ein Kreislaufreaktor mit gleicher Geometrie verwendet. Daher wurden die Untersuchungen zum Kreislaufverhältnis von Quicker herangezogen. Aus Abbildung A.1 wurde entnommen, dass bei der im Versuch verwendeten Laufradfrequenz von 110 Hz ein Kreislaufverhältnis von ca. 100 vorlag.

## A.1.2. Abschätzung von Stofftransporteinflüssen

### Axiale Dispersion, Bodenstein-Zahl

Für die Stoffbilanzen in Kapitel 6.2 wurde ein rechteckiger Kanal als idealer PFR betrachtet. Zur Abschätzung der Rückvermischung in dem mit Katalysator gefüllten Reaktor ist es notwendig, mit dem Bodenstein-Kriterium die Pfropfenströmung zu überprüfen [171]. Die folgenden Zusammenhänge wurden für Rohrgeometrien entwickelt und an dieser Stelle näherungsweise für den rechteckigen Reaktorkanal verwendet. Die Bodenstein-Zahl  $Bo$  in Gleichung A.2 gibt das Verhältnis des konvektiven Stofftransportes zur diffusen Rückvermischung in axialer Richtung an. Die Bodenstein-Zahl kann auch unter Verwendung der axialen Peclet-Zahl  $Pe_{ax}$  berechnet werden.

$$Bo = \frac{u_{leer} \cdot l}{D_{ax}} = \frac{Pe_{ax} \cdot l}{d_p} \quad (A.2)$$

Die axiale Peclet-Zahl ist ein Maß für die axiale Dispersion  $D_{ax}$  und ergibt sich aus Gleichung A.3.

$$Pe_{ax} = \frac{u_{leer} \cdot d_p}{D_{ax}} \quad (A.3)$$

Für die Durchströmung einer Partikelschüttung mit Gas kann die axiale Peclet-Zahl vereinfachend über die Reynolds-Zahl  $Re_P$  und Schmidt-Zahl  $Sc$  berechnet werden.

$$\frac{1}{Pe_{ax}} = \frac{0,3}{Re_P \cdot Sc} + \frac{0,5}{1 + \frac{3,8}{Re_P \cdot Sc}}$$

Die Reynolds-Zahl  $Re_P$  hängt von der Gasgeschwindigkeit im leeren Kanal  $u_{leer}$ , der Porosität der Katalysatorschüttung  $\varepsilon$  und der kinematischen Viskosität  $\nu$  ab:

$$Re_P = \frac{u_{leer} \cdot d_p}{\varepsilon \cdot \nu} \quad (A.4)$$

Die Gasgeschwindigkeit im leeren Kanal  $u_{leer}$  ist der Quotient aus dem Volumenstrom  $\dot{V}$  und der Querschnittsfläche des Reaktorkanals  $A_R$ . Bei der Berechnung wurden die Mikrokanäle zu einem einzigen Kanal zusammengefasst:

$$u_{leer} = \frac{\dot{V}}{A_R}$$

Die Schmidt-Zahl ist der Quotient aus kinematischer Viskosität und binärem Diffusionskoeffizienten  $D_{12}$ :

$$Sc = \frac{\nu}{D_{12}} \quad (A.5)$$

Für Gasgemische berechnet sich der binäre Diffusionskoeffizient mit folgendem Ausdruck nach Fuller:

$$D_{12} = \frac{0,00143 \cdot T^{1,75} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}}}{p \cdot \sqrt{2} \cdot \left( \sqrt[3]{\sum v_1} + \sqrt[3]{\sum v_2} \right)^2} \quad (\text{A.6})$$

Die Werte der Molmassen und Diffusionsvolumina wurden dem VDI-Wärmeatlas entnommen [161]. Die benötigten Daten zur Berechnung der Bodenstein-Zahl sind in Tabelle A.1 zusammengefasst. Im ungünstigsten Fall bei  $\vartheta = 400 \text{ °C}$ ,  $p = 9 \text{ bar}$  und  $\tau_{mod} = 125 \text{ kg s m}^{-3}$  beträgt die Bodenstein-Zahl  $Bo$  im Membranreaktor 143. Nach Baerns et al. ist die Rückvermischung in Reaktoren für eine Bodenstein-Zahl  $> 100$  zu vernachlässigen [171]. Für den Membranreaktor trifft dieses Kriterium zu, sodass ein idealer PFR angenommen werden kann.

Tabelle A.1.: Daten zur Bestimmung der Bodenstein-Zahl im mikrostrukturierten Membranreaktor

Bezeichnung	Einheit	Wert
Reaktortemperatur $T$	$K$	673
Reaktordruck $p$	$bar$	9
Verweilzeit $\tau_{mod}$	$kg s m^{-3}$	125
Katalysatormasse $m_{Kat}$	$g$	0,29
Partikeldurchmesser $d_p$	$\mu m$	300
Kanallänge $l$	$mm$	20
Kanalbreite $b$	$mm$	4,5
Kanalhöhe $h$	$mm$	2
Diffusionsvolumen $MCH$ $v_1$	–	143,6
Diffusionsvolumen $N_2$ $v_2$	–	18,5
Molmasse $MCH$ $\tilde{M}_{MCH}$	$g mol^{-1}$	98,19
Molmasse $N_2$ $\tilde{M}_{N_2}$	$g mol^{-1}$	28,01
binärer Diffusionskoeffizient $MCH$ in $N_2$ $D_{12}$	$cm^2 s^{-1}$	$3,55 \cdot 10^{-2}$
Porosität Katalysatorbett $\varepsilon$	–	0,5
Geschwindigkeit im leeren Kanal $u_{leer}$	$m s^{-1}$	0,26
kinematische Viskosität von $N_2$ $\nu$	$m^2 s^{-1}$	$9,86 \cdot 10^{-5}$
Reynolds-Zahl (Partikel) $Re_p$	–	1,57
Bodenstein-Zahl $Bo$	–	143

## Äußerer Stofftransport, Mears-Kriterium

Bei der Reaktion in der Katalysatorschüttung kann es zur Ausbildung von Konzentrationsgradienten kommen. Das Mears-Kriterium in Gleichung A.7 überprüft, ob eine Limitierung der Reaktion durch den äußeren Stofftransport vorliegt [172]. Der Stofftransport hängt u.a. von der volumetrischen Reaktionsgeschwindigkeit  $r_{V,eff}$ , dem Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  und der MCH-Konzentration  $c_{MCH}$  ab.

$$\frac{r_{V,eff} d_p}{2(1 - \varepsilon) \beta c_{MCH}} \leq 0,15 \quad (\text{A.7})$$

Der Stoffübergangskoeffizient beschreibt nach dem Filmmodell den Stofftransport aus der Gasphase durch die Grenzschicht zum Katalysatorpartikel und kann mit dem Zusammenhang in Gleichung A.8 anhand der

Sherwood-Zahl  $Sh$ , dem Diffusionskoeffizienten  $D_{12}$  (Gleichung A.6) und dem Partikeldurchmesser  $d_p$  ermittelt werden:

$$\beta = Sh \cdot \frac{D_{12}}{d_p} \quad (\text{A.8})$$

Die Berechnung der Sherwood-Zahl im durchströmten Festbett erfolgt mit dem Zusammenhang in Gleichung A.9 [171].

$$Sh = 2 + 1,9 \cdot Re_p^{0,5} \cdot Sc^{0,33} \quad (\text{A.9})$$

Die Reynolds-Zahl  $Re_p$  wird nach Gleichung A.4 berechnet und die Schmidt-Zahl  $Sc$  folgt aus Gleichung A.5. Die Daten zur Abschätzung des äußeren Stofftransportes sind Tabelle A.1 und Tabelle A.2 zu entnehmen. Für die linke Seite der Gleichung A.7 wurde im Membranreaktor ein Wert von  $8,5 \cdot 10^{-5}$  ermittelt. Dieser ist geringer als 0,15, daher kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion nicht durch den äußeren Stofftransport in der Grenzschicht des Katalysators limitiert wird.

Tabelle A.2.: Daten zur Abschätzung des äußeren Stofftransportes im mikrostrukturierten Membranreaktor

Bezeichnung	Einheit	Wert
Reaktortemperatur $T$	$K$	673
Reaktordruck $p$	$bar$	9
MCH-Konzentration $c_{MCH}$	$mol\ m^{-3}$	34,32
Partikeldurchmesser $d_p$	$\mu m$	300
Porosität Katalysatorbett $\varepsilon$	–	0,5
binärer Diffusionskoeffizient MCH in $N_2$ $D_{12}$	$cm^2\ s^{-1}$	$3,55 \cdot 10^{-2}$
Dichte Katalysatorschüttung $\rho_{Kat}$	$kg\ m^{-3}$	1137,78
Frequenzfaktor $k_0$	$mol\ g^{-1}\ s^{-1}$	$2,76 \cdot 10^{-4}$
Aktivierungsenergie $E_a$	$kJ\ mol^{-1}$	31,9
Volumetrische Reaktionsgeschwindigkeit $r_{V,eff}$	$mol\ m^{-3}\ s^{-1}$	1,05
Sherwood-Zahl $Sh$	–	9,13
Stoffübergangskoeffizient $\beta$	$m\ s^{-1}$	0,11
linke Seite Kriterium	–	$8,5 \cdot 10^{-5}$

### Innerer Stofftransport, Weisz-Prater-Kriterium

In einer Katalysatorschüttung aus porösen Partikeln kann der Stofftransport in den Poren des Katalysators die Reaktion limitieren, wenn die Diffusion in den Poren nicht schnell genug abläuft. Mit Hilfe des Weisz-Prater-Kriteriums in Gleichung A.10 kann der Einfluss des inneren Stofftransportes abgeschätzt werden [173].

$$\frac{r_{V,eff} d_p^2}{4(1 - \varepsilon_p) D_{eff} c_{MCH}} \leq 0,6 \quad (\text{A.10})$$

Der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{eff}$  hängt vom Porendiffusionskoeffizient  $D_{Pore}$ , der Porosität des Katalysatorpartikels  $\varepsilon_p$  und der Tortuosität  $\tau_p$  in Gleichung A.11 ab.

$$D_{eff} = D_{Pore} \cdot \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \quad (\text{A.11})$$

Der Porendiffusionskoeffizient in Gleichung A.12 setzt sich aus dem Knudsen-Diffusionskoeffizient  $D_{Kn}$  und dem binären Diffusionskoeffizient von  $MCH$  in  $N_2$   $D_{12}$  zusammen.

$$D_{Pore} = \frac{1}{\frac{1}{D_{Kn}} + \frac{1}{D_{12}}} \quad (\text{A.12})$$

Die Knudsen-Diffusion lässt sich mit dem Zusammenhang in Gleichung A.13 berechnen:

$$D_{Kn} = 4850 \cdot d_{Pore} \cdot \sqrt{\frac{T}{\tilde{M}_{MCH}}} \quad (\text{A.13})$$

Die zur Abschätzung des inneren Stofftransportes im Membranreaktor verwendeten Parameter sind in Tabelle A.1 und Tabelle A.3 dargestellt. Der Weisz-Modul im Membranreaktor ist mit einem Wert von 0,1 kleiner als 0,6, daher kann der Einfluss des inneren Stofftransportes vernachlässigt werden.

Tabelle A.3.: Daten zur Abschätzung des inneren Stofftransportes im mikrostrukturierten Membranreaktor

Bezeichnung	Einheit	Wert
Reaktortemperatur $T$	$K$	673
Reaktordruck $p$	$bar$	9
MCH-Konzentration $c_{MCH}$	$mol\ m^{-3}$	34,32
Partikeldurchmesser $d_p$	$m$	$300 \cdot 10^{-6}$
Porendurchmesser $d_{Pore}$	$m$	$0,8 \cdot 10^{-9}$
Porosität Katalysatorpartikel $\epsilon_p$	–	0,3
Tortuosität $\tau_p$	–	3
Molmasse $MCH$ $\tilde{M}_{MCH}$	$g\ mol^{-1}$	98,19
binärer Diffusionskoeffizient $MCH$ in $N_2$ $D_{12}$	$cm^2\ s^{-1}$	$3,55 \cdot 10^{-2}$
Knudsen-Diffusionskoeffizient $D_{Kn}$	$cm^2\ s^{-1}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$
Porendiffusionskoeffizient $D_{Pore}$	$cm^2\ s^{-1}$	$9,88 \cdot 10^{-4}$
effektiver Diffusionskoeffizient $D_{eff}$	$cm^2\ s^{-1}$	$9,88 \cdot 10^{-5}$
Volumetrische Reaktionsgeschwindigkeit $r_{V,eff}$	$mol\ m^{-3}\ s^{-1}$	1,05
Weisz-Modul	–	0,1



## Abbildungsverzeichnis

1.1	LOH-Speicherkonzepte im Vergleich: Wärmespeicher LORC und $H_2$ -Speicher LOHC. . . . .	2
1.2	Konzept des Wärmespeichers LORC (Liquid Organic Reaction Cycle) . . . . .	3
1.3	Schematischer Fluß von Wärme- und $H_2$ -Strom im planaren mikrostrukturierten Reaktor mit integrierter $Pd$ -Membran. . . . .	4
2.1	Effizienz der $H_2$ -Speicherung: Gravimetrische und volumetrische $H_2$ -Speicherkapazität von verschiedenen Speichersystemen . . . . .	9
2.2	MTH-System: Schema der saisonalen Energiespeicherung . . . . .	11
2.3	Effizienz der Wärmespeicherung: Gravimetrische und volumetrische Speicherkapazität von verschiedenen thermochemischen Speichersystemen . . . . .	13
2.4	Lösungs-Diffusions-Mechanismus der $H_2$ -Permeation durch eine $Pd$ -Membran. . . . .	19
2.5	Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Druck. . . . .	22
3.1	REM: Ansicht der unbeschichteten Mikrokanäle von oben. . . . .	36
3.2	Herstellungsschritte der $Pt/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysatorschicht von Kat 1. . . . .	37
3.3	Herstellungsschritte Katalysatorschicht und -pulver von Kat 2. . . . .	38
3.4	$N_2$ -Physisorption, Kat 1: Oberflächenvergrößerungsfaktor $F_A$ in Abhängigkeit von der Alterung des Gels. . . . .	40
3.5	$N_2$ -Physisorption, Kat 1: Mikroporenanalyse der $Al_2O_3$ -Trägerschicht, Katalysator hergestellt aus einem Gel am 1. bzw. am 29. Tag der Gelierung. . . . .	41
3.6	Viskosimetrie, Kat 1: Viskosität in Abhängigkeit von der Alterung des Gels. . . . .	42
3.7	REM, Kat 1: Oberfläche der $Al_2O_3$ -Trägerschicht im Mikrokanal. Auftragung des Gels mit Mikroliter- und Pasteurpipette sowie hand- und druckluftdosierter Spritze. . . . .	43
3.8	REM, Kat 2: Querschnitt der $Al_2O_3$ -Trägerschicht im Mikrokanal. Verschiedene Kanalgeometrien. . . . .	44
3.9	REM, Kat 1: Oberfläche der $Al_2O_3$ -Trägerschicht im Mikrokanal auf einer zuvor geätzten oder elektropolierten Metalloberfläche sowie halbrunde und rechtwinklige Kanäle. . . . .	45
3.10	REM, Kat 1: Oberfläche der $Al_2O_3$ -Trägerschicht in den Mikrokanälen nach verschiedenen Trocknungsperioden . . . . .	46
3.11	$H_2$ -Chemisorption, Kat 1: $Pt$ -Dispersion in Abhängigkeit von der $Pt$ -Beladung des Katalysators. . . . .	47
3.12	REM, Kat 1: Oberfläche der $Al_2O_3$ -Trägerschicht in den Mikrokanälen nach Verringerung der Lösungsmittelmenge. . . . .	48
3.13	REM, Kat 1: Oberfläche der $Al_2O_3$ -Trägerschicht im Mikrokanal nach der Beschichtung in mehreren Schritten . . . . .	49

3.14	REM, Kat 1: Oberfläche der $Al_2O_3$ -Trägerschicht im Mikrokanal unter Verwendung verschiedener $Al_2O_3$ -Partikeln im $Al_2O_3$ -Gel. . . . .	51
3.15	REM, Kat 1: Ansicht der Mikrokanäle von oben und Katalysatorschicht im Detail. . . . .	52
3.16	REM, Kat 2 als Schicht: Ansicht der Mikrokanäle von oben und Katalysatorschicht im Detail. . . . .	53
3.17	REM, Kat 3: Ansicht der Mikrokanäle von oben und Katalysatorschicht im Detail. . . . .	53
3.18	REM, Kat 4: Ansicht der Mikrokanäle von oben und Katalysatorschicht im Detail. . . . .	54
3.19	REM, Kat 5: Ansicht der Mikrokanäle von oben und Katalysatorschicht im Detail. . . . .	54
3.20	REM, Kat 2 als Pulver: Querschnitt der Katalysatorpartikeln. . . . .	55
3.21	$N_2$ -Physisorption: (a) Porenanalyse der Katalysatorschichten Kat 1 bis Kat 2 und des Katalysatorpulvers Kat 2, (b) Porenanalyse der Katalysatorschichten Kat 3 bis Kat 5. . . . .	56
3.22	ESMA, Kat 1: Al- und Pt-Verteilung. . . . .	58
3.23	ESMA, Kat 2 als Schicht: Al- und Pt-Verteilung. . . . .	58
3.24	ESMA, Kat 2: Pt-Verteilung in der Katalysatorschicht. . . . .	59
3.25	ESMA, Kat 2 als Pulver: Al- und Pt-Verteilung. . . . .	59
3.26	ESMA, Kat 3: Al- und Pt-Verteilung. . . . .	60
3.27	ESMA, Kat 4: O- und Pt-Verteilung. . . . .	60
3.28	ESMA, Kat 5: Al- und Pt-Verteilung. . . . .	61
3.29	TPR, Kat 2 als Pulver: Experimentelle Bestimmung der Reduktionstemperatur von <i>Pt</i> . . . . .	63
4.1	Explosionszeichnung des elektrisch beheizten Klemmreaktors. . . . .	66
4.2	Skizze des Querschnitts eines Kreislaufreaktors vom Typ Berty. . . . .	67
4.3	Fließbild der Versuchsanlage unter Verwendung des mikrostrukturierten Klemmreaktors. . . . .	68
4.4	Mikrodüse und Vergrößerung des Mikrokanals. . . . .	68
4.5	Verschaltung der Säulen im GC 1. . . . .	70
4.6	MCH-Umsatz der Katalysatorschichten Kat 2 bis Kat 5 in Abhängigkeit von der Zeit. . . . .	73
4.7	TLU-Selektivität und $H_2$ -Selektivität von Kat 2 in Abhängigkeit von der Zeit. . . . .	74
4.8	Vollständige Desaktivierung von Kat 2 und Einfluss der $N_2$ -Zwischenspülung. . . . .	76
4.9	Foto und EDS-Analyse, Kat 2: Koksbildung auf der Katalysatorschicht. . . . .	76
4.10	UHV-XPS, Kat 2: C1s-Spektren ( $70^\circ$ ) der Katalysatorschicht im benutzten und unbenutzten Zustand. . . . .	77
4.11	Raman, Kat 2 als Schicht: Raman-Spektren im Wellenzahlenbereich charakteristischer Banden von Kohlenstoffspezies. . . . .	78
4.12	Einfluss der Temperatur auf die Desaktivierung der Katalysatorschicht von Kat 2. . . . .	79
4.13	Einfluss des Druckes auf die Desaktivierung der Katalysatorschicht von Kat 2. . . . .	80
4.14	Einfluss der modifizierten Verweilzeit auf die Desaktivierung der Katalysatorschicht von Kat 2. . . . .	81
4.15	Einfluss der $H_2$ -Dosierung in den Eduktstrom auf die Desaktivierung von Kat 3. . . . .	81
4.16	MCH-Umsatz von Kat 2 als Pulver in Abhängigkeit von der Zeit. . . . .	83
4.17	Foto, Kat 2: Unbenutzter und benutzter Katalysator - Koksbildung auf dem Katalysatorpulver. . . . .	83
4.18	Raman, Kat 2 als Pulver: Raman-Spektren im Wellenzahlenbereich charakteristischer Banden von Kohlenstoffspezies. . . . .	84
4.19	TGA, Kat 2 als Pulver: Koksbildung in Abhängigkeit von der Reaktorlaufzeit. . . . .	85

4.20 Einfluss der Anzahl der Regenerationen auf den <i>MCH</i> -Umsatz der Katalysatorschicht von Kat 2. . . . .	85
5.1 Einzelne Komponenten des mikrostrukturierten Membran-Testmoduls und elektrisch beheiztes Gehäuse. . . . .	88
5.2 REM, Membran-Modul D: Querschnitt des Membran-Moduls mit perforierten Metallfolien als Stützstrukturen ober- und unterhalb der <i>Pd</i> -Membran. . . . .	88
5.3 Fließbild der modifizierten Anlage unter Verwendung des Membran-Testmoduls. . . . .	90
5.4 REM, Membran-Modul D mit und A ohne Stützstrukturen: Querschnitt des mikrostrukturierten Membran-Testmoduls mit integrierter <i>Pd</i> -Membran nach der Reaktion. . . . .	94
5.5 REM, Membran-Modul C mit und B ohne Stützstrukturen: Membranoberfläche nach mehrmaliger Reaktion und Regeneration . . . . .	94
5.6 Sieverts-Diagramm: $H_2$ -Flussdichte durch die Membran in Modul A bei drei verschiedenen Temperaturen. . . . .	95
5.7 Sieverts-Diagramm: $H_2$ -Flussdichte durch die Membran in Modul B, C und D bei 350 °C. . . . .	96
5.8 Umsatz und $H_2$ -Abtrenngrad von Membran-Modul B, C und D in Abhängigkeit von der Zeit: Einfluss der Stützstrukturen und verändertes $A_{Membran}/m_{Kat}$ -Verhältnis. . . . .	98
5.9 Vergleich der Desaktivierung unter verschiedenen Bedingungen in unterschiedlichen Reaktortypen: Mikrostrukturierter Membranreaktor, Kreislaufreaktor und mikrostrukturierter Klemmreaktor. . . . .	99
5.10 Einfluss der Temperatur auf den Umsatz und den $H_2$ -Abtrenngrad in Abhängigkeit von der Zeit, Membran-Modul B. . . . .	101
5.11 Einfluss des Druckes auf den Umsatz und den $H_2$ -Abtrenngrad in Abhängigkeit von der Zeit, Membran-Modul C. . . . .	101
5.12 Einfluss der Verweilzeit auf den Umsatz und den $H_2$ -Abtrenngrad in Abhängigkeit von der Zeit, Membran-Modul C. . . . .	102
5.13 Einfluss der Verdünnung des Eduktstromes mit $N_2$ auf den Umsatz und den $H_2$ -Abtrenngrad in Abhängigkeit von der Zeit, Membran-Modul C. . . . .	103
5.14 Einfluss von Spülgas auf den Umsatz und den $H_2$ -Abtrenngrad in Abhängigkeit von der Zeit. Langzeitstudie der Desaktivierung des Katalysators, Membran-Modul A. . . . .	104
5.15 Einfluss der Regeneration des Katalysators auf den Umsatz und den $H_2$ -Abtrenngrad in Abhängigkeit von der Zeit, Membran-Modul A. . . . .	105
5.16 Einfluss der Anzahl der Regenerationen auf die Stabilität der Membran. $H_2$ - und $N_2$ -Stoffstrom durch die Membran im Modul A und D. . . . .	105
5.17 REM, Membran-Modul C: Membranoberfläche nach mehrmaliger Reaktion und Regeneration, der Reaktionszone bzw. der Abtrennzone zugewandte Seite. . . . .	107
5.18 REM, Membran-Modul B, C: Membranoberfläche nach mehrmaliger Reaktion und Regeneration mit Rissbildung. . . . .	108
6.1 Schematische Darstellung eines idealen kontinuierlich betriebenen Rührkessels. . . . .	110
6.2 Ablaufdiagramm des Programmes zur Anpassung der kinetischen Parameter mit MATLAB. . . . .	112
6.3 <i>MCH</i> -Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur, Berechnung mit dem LHHW-Ansatz und dem HP-Ansatz. . . . .	114

---

6.4	Konfidenzraum der Parameterkorrelation unter Verwendung des LHHW-Ansatzes und des HP-Ansatzes. . . . .	115
6.5	Paritätsdiagramm der Umsätze. Verwendung des LHHW-Ansatzes und des HP-Ansatzes. . .	116
6.6	Schematische Darstellung des Mikrokanals mit idealer Pfropfenströmung und integrierter Membran zur $H_2$ -Abtrennung. . . . .	118
6.7	Ablaufdiagramm des Programmes zur Modellierung eines mikrostrukturierten Membranreaktors mit MATLAB. . . . .	120
6.8	Modellierung, Membran-Modul A, B, C, D: Paritätsdiagramme der Umsätze und der $H_2$ -Abtrenngrade. . . . .	121
6.9	Modellierung, Membran-Modul C: Umsatz und $H_2$ -Abtrenngrad in Abhängigkeit vom Druck. 122	
6.10	Modellierung, Membran-Modul X: Umsatz und $H_2$ -Abtrenngrad in Abhängigkeit von der Verweilzeit für den Katalysator in Schicht- und Pulverform. . . . .	123
6.11	Modellierung, Membran-Modul X: Wärmeenergiestrom in Abhängigkeit von der Verweilzeit für den Katalysator in Schicht- und Pulverform. . . . .	124
6.12	Modellierung, Membran-Modul X: Umsatz und $H_2$ -Abtrenngrad in Abhängigkeit vom Verhältnis $A_{Membran}/m_{Kat}$ bei fünf verschiedenen Verweilzeiten. . . . .	125
6.13	Modellierung, Membran-Modul X: Wärmeenergiestrom in Abhängigkeit vom Verhältnis $A_{Membran}/m_{Kat}$ bei fünf verschiedenen Verweilzeiten. . . . .	126
A.1	Kreislaufreaktor: Druckverlust über der Katalysatorschüttung und Kreislaufverhältnis als Funktion der Laufradfrequenz. . . . .	153

## Tabellenverzeichnis

2.1	Eigenschaften ausgewählter flüssiger organischer Hydride (LOH) . . . . .	7
2.2	Überblick der verschiedenen Forschungsarbeiten zur Kinetik. . . . .	24
3.1	Zusammensetzung und Form der verschiedenen hergestellten Katalysatoren. . . . .	35
3.2	$N_2$ -Physisorption, Kat 1: Einfluss der Lösungsmittelmenge auf die Masse und spezifische Oberfläche der $Al_2O_3$ -Trägerschicht. . . . .	47
3.3	Kat 1: Überblick der Beschichtung in mehreren Schritten . . . . .	48
3.4	Kat 1: Eigenschaften der hinzugefügten $Al_2O_3$ -Partikeln und der $Al_2O_3$ -Trägerschicht . . . . .	50
3.5	$N_2$ -Physisorption, Kat 1 bis Kat 5: Spezifische Oberfläche. . . . .	56
3.6	Elementaranalyse, Kat 2: ICP-OES und IR des Katalysatorpulvers und ESMA der Katalysatorschicht. . . . .	62
3.7	$H_2$ -Chemisorption, Kat 1 bis Kat 5: Verteilung der Aktivkomponente. . . . .	62
4.1	Versuchsbedingungen der katalytischen Experimente im mikrostrukturierten Klemmreaktor. . . . .	71
4.2	Versuchsbedingungen der Desaktivierungsexperimente im Kreislaufreaktor. . . . .	71
4.3	$H_2$ -Bildungsrate verschiedener Katalysatoren. . . . .	75
5.1	Eigenschaften der verschiedenen mikrostrukturierten Membran-Testmodule. . . . .	89
5.2	Versuchsbedingungen der Experimente in den Membran-Testmodulen. . . . .	92
5.3	Eigenschaften der Pd-Membranen vor der ersten Dehydrierung. . . . .	97
5.4	EDS-Analyse auf der Membranoberfläche (Retentat-Seite) nach der Reaktion. . . . .	99
5.5	Eigenschaften der Pd-Membranen nach jedem Regenerationsschritt. . . . .	106
6.1	Kinetische Parameter des LHHW- und HP-Ansatzes nach Usman et al. . . . .	111
6.2	Ermittelte kinetische Parameter und Güte der Anpassung. . . . .	113
6.3	Reaktorgeometrie, Membraneigenschaften, Betriebs- und Kinetikparameter zur Modellierung eines Prototyp-Membranreaktors. . . . .	118
A.1	Daten zur Bestimmung der Bodenstein-Zahl im mikrostrukturierten Membranreaktor . . . . .	155
A.2	Daten zur Abschätzung des äußeren Stofftransportes im mikrostrukturierten Membranreaktor	156
A.3	Daten zur Abschätzung des inneren Stofftransportes im mikrostrukturierten Membranreaktor	157